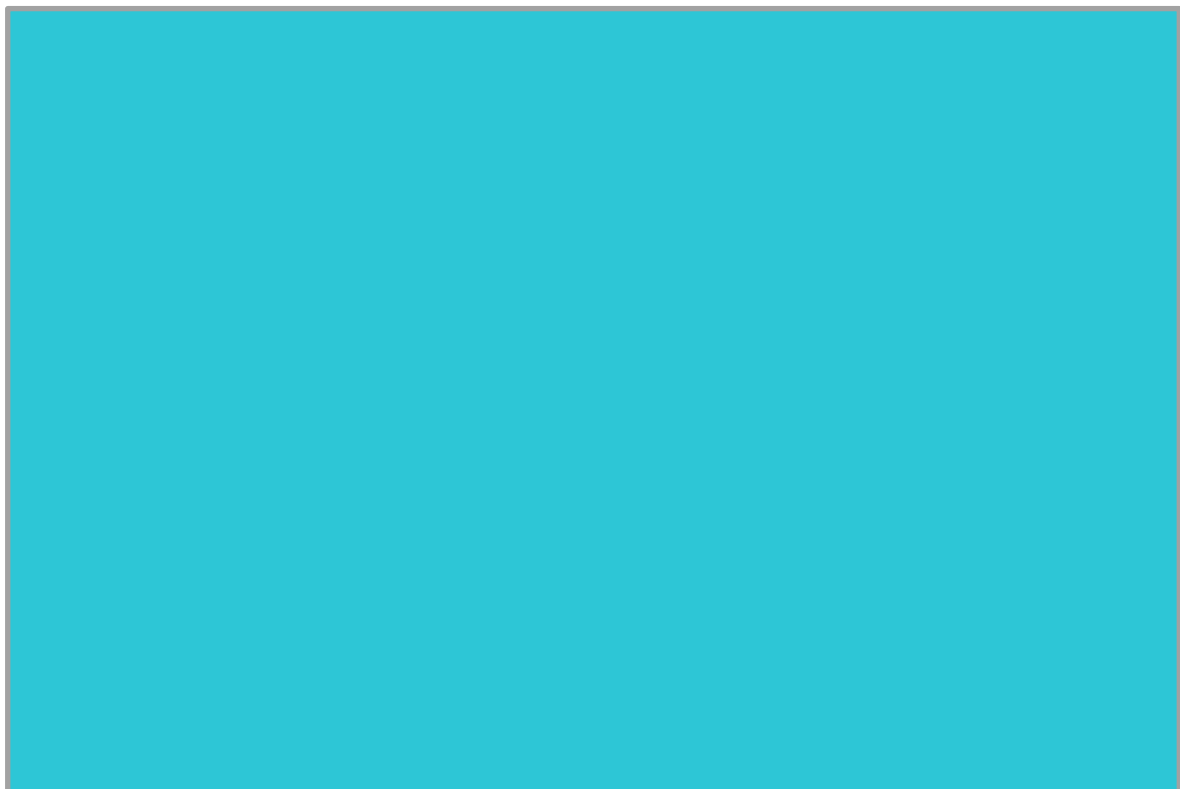


DVGW-Forschungsstelle TUHH

F & E-Tätigkeiten im Jahr 2019



DVGW-Forschungsstelle TUHH

Technische Universität Hamburg

Institut für Wasserressourcen und Wasserversorgung

Univ.-Prof. Dr. Mathias Ernst / Dr. Barbara Wendler

Am Schwarzenberg-Campus 3

21073 Hamburg

Tel.: 040/42878-3453

Fax: 040/4273-13532

E-Mail: sekretariatwwv@tuhh.de

Homepage: www.tuhh.de/www/dvgw-tuhh

| | |
|---|-----------|
| Überblick: Tätigkeiten und Perspektive | 1 |
| Allgemeines | 1 |
| Fachliche Arbeit | 2 |
| Zusammenfassung / Perspektive | 5 |
| Drittmittelprojekte | 6 |
| Zeta-Membrane | 6 |
| KMU Kooperation - Mikroschadstoff-Filter..... | 12 |
| SULEMAN..... | 13 |
| COL_EX..... | 17 |
| KonTriSol | 22 |
| SMART PAN-UF | 27 |
| DVGW-Innovations-Scouting Wasser..... | 32 |
| Interne Projekte | 33 |
| Adsorbability of Cr(VI), Cr(III) and humic acid on amorphous ferric hydroxide . | 33 |
| Application of hybrid adsorption-membrane system for arsenic removal from drinking water | 38 |
| LbL-Oberflächenmodifizierung von UF-Kapillarmembranen | 43 |
| Aktivitäten zur Projektentwicklung | 49 |
| MoDiCon | 49 |
| Kontrisol..... | 50 |
| Smart UF-PAN - C4T | 50 |
| Selmo-HF..... | 50 |
| FiBuMem..... | 51 |
| FITWAS | 51 |
| Anlage | |
| Liste der laufenden drittmittelfinanzierten F&E – Vorhaben 2019 | 52 |
| Veröffentlichungen 2019..... | 53 |

Überblick: Tätigkeiten und Perspektive

Allgemeines

Die DVGW-Forschungsstelle TUHH ist An-Institut des Instituts für Wasserressourcen und Wasserversorgung (B-11) der Technischen Universität Hamburg. Die Themenfelder der Forschungsstelle TUHH fokussieren in vier wassertechnologisch relevante Bereiche zu Fragen der Wasserchemie (I), der Aufbereitungstechnologie (II), der Mikrobiologie (III) sowie der Energieeffizienz (IV). Insbesondere aufbereitungsrelevante Fragestellungen von reduzierten Grundwässern, so wie sie in Norddeutschland i.d.R. für die Trinkwasserversorgung genutzt werden, sind bei Anfragen von Wasserversorgungsunternehmen und bei Forschungsanträgen von Bedeutung. Die DVGW-Forschungsstelle TUHH übt eigenverantwortlich gemeinnützige, satzungsgemäße Aufgaben des DVGW im Wasserfach aus und ist dabei thematisch unabhängig in der Durchführung von Forschungsvorhaben. Die inhaltlich strategische Ausrichtung wird in der jährlichen Kuratoriumssitzung festgelegt, darüber hinaus stimmt man sich in Fragen der wissenschaftlichen Beratung regelmäßig mit dem Technologiezentrum Wasser (TZW) in Karlsruhe und den weiteren DVGW eigenen Instituten ab.

Das Jahr 2019 war geprägt durch Arbeiten in den derzeit laufenden Forschungsprojekten, durch neue Projektanträge sowie durch Präsentationen von Forschungsergebnissen auf nationaler und internationaler Ebene. Mitarbeiter der DVGW-Forschungsstelle TUHH und der Technischen Universität Hamburg haben im vergangenen Jahr die Facharbeit in DVGW Gremien unterstützt. Die Aktivitäten der DVGW-Forschungsstelle TUHH wurden auch mit der DVGW-Landesgruppe Nord abgestimmt. Aufgrund terminlicher Probleme der Beteiligten fand in 2019 keine Kuratoriumssitzung statt. Die DVGW-Forschungsstelle TUHH war auf der WAT/GAT 2019 in Köln auf dem Gemeinschaftsstand des DVGW mit dem TZW, dem EBI aus Karlsruhe sowie dem IWW aus Mülheim präsent. Im Rahmen des Innovationsforums Wasserwirtschaft wurden Ergebnisse des Suleman-Projektes auf der WAT/GAT präsentiert. Ende 2019 waren an der Forschungsstelle TUHH und dem Institut für Wasserressourcen und Wasserversorgung insgesamt 16 Mitarbeiter (ohne studentische Hilfskräfte) beschäftigt. Das TUHH-Institut für Wasserressourcen und Wasserversorgung beschäftigte sieben Mitarbeiter und den Leiter Prof. Ernst. Die zweite Professur am Institut ist derzeit nicht besetzt, da Prof. Schneider, der für die Grundwasserhydrologie verantwortlich war, seit dem 31.03.2018 im Ruhestand ist. Die Nachberufung dieser Professur ist aktuell unter dem Titel „Geo-Hydroinformatik“ auf dem Weg, mit der Besetzung wird im laufenden Jahr 2020 gerechnet. An der DVGW-

Forschungsstelle TUHH waren zum Jahresende 2019 insgesamt acht Mitarbeiter angestellt, davon eine Mitarbeiterin unbefristet (Frau Bruniecka-Sulewski). Die Multi-Disziplinarität des wissenschaftlichen Teams aus Kollegen der Umwelttechnik, des Chemieingenieurwesens, der Verfahrenstechnik, des Maschinenbaus sowie der Mikrobiologie mit ihren unterschiedlichen fachlichen Blickwinkeln auf die bearbeiteten Themen sind Motivation und Grundlage für erfolgreiches Arbeiten. Durch den Austausch der Mitarbeiter von DVGW und TUHH unabhängig vom jeweiligen Projekthintergrund kommt es zur starken inhaltlichen Verschränkung beider Institutionen. In 2019 wurde in den begleiteten Forschungsprojekten eine Vielzahl studentischer Arbeiten (Studien-, Bachelor-, Masterarbeiten) bearbeitet.

Fachliche Arbeit

Im Jahr 2019 wurden im Bereich der wissenschaftlichen Beratung mehr als 20 Projekte mit mehr als 15 Partnern bearbeitet. Von diesen kamen acht aus der Metropolregion Hamburg. Weiterhin ist die DVGW-Forschungsstelle TUHH in einer Reihe erfolgreich eingeworbener Drittmittelprojekte (BMW, BMBF, DVGW) aktiv und vertieft damit Ihre Kompetenzfelder. Die Arbeitsschwerpunkte von Institut und Forschungsstelle sind aufeinander abgestimmt. Die Themen reichen in der Wasserversorgung von der Wassergewinnung über die Wasseraufbereitung bis zur Wasserverteilung. Das interdisziplinäre Team entwickelt nachhaltige Lösungen für die Praxis der Trinkwasserversorgung. Innovative Entwicklungen bei Materialien, in der Analytik sowie bei Aufbereitungsprozessen sind neue Schwerpunkte: Dazu gehören Membranfiltrationsverfahren wie die hybriden Ansätze von Flockung bzw. Adsorption (Metalloxide) sowie die Ansätze zur Membranmodifikation im Niederdruckbereich. Konkret wurden an der DVGW-Forschungsstelle TUHH und dem Institut Wasserversorgung in 2019 folgende Themen beforscht:

- Selektive Entfernung gelöster organischer Wasserinhaltsstoffe (insbesondere Entfärbungsverfahren)
- Adaption von Niederdruckmembranen-Systemen zur Erweiterung der Entfernungsleistung für gelöste anorganische Wasserinhaltsstoffe (insbesondere Anionen) durch Nano-Coatings, elektrostatische Wechselwirkungen, Metalloxid-Adsorbentien bzw. Redoxreaktionen
- Membranbasiertes Verfahren zur energieeffizienten Reduktion organischer Wasserinhaltsstoffe aus Grundwässern
- Reduzierte Grundwässer und ihre Herausforderungen bei der Aufbereitung (Eisen-, Ammonium- und Manganentfernung mit Fokus auf biologische Verfahren). Häufig damit verbunden ist die Anwesenheit von Methan und assoziierten Aufbereitungsproblemen.

- Analytik und Expertise zur Bereitstellung von biologisch stabilem Trinkwasser, damit einhergehende Kompetenzen zur weitergehenden DOC-Charakterisierung und der Ableitung damit verbundener biologischer Parameter (AOC, BDOC, biologisches Aufkeimungspotenzial)
- Durchflusszytometrie zur schnellen Quantifizierung und Charakterisierung aller Bakterien in einer Wasserprobe
- Indikatorgrößen zur Bewertung des mikrobiologischen Zustands von reduziertem Grundwasser
- Energieeffizienz in der Wasserversorgung; Bilanzerstellung im Bereich der Wassergewinnung, Identifizierung von Pumpen-Wirkungsgraden und Energieeinsparpotenzialen auf Basis der Digitalisierung bzw. des Online-Monitoring
- Expertise im Bereich der Mischwasserberechnung, der Entkarbonisierung und Entsäuerung in der Trinkwasseraufbereitung durch langjährige Erfahrung in der Modellierung wasserchemischer Randbedingungen (Kalk-Kohlensäure-Gleichgewicht)

Im BMWi Projekt „SULEMAN“ werden verfahrenstechnische und energetische Fragestellungen bei der Aufbereitung von Grundwasser beforscht. Hier werden zwei konkurrierende Industrieverfahren zur Reduktion von Sulfat aus Grundwasser untersucht und bewertet; parallel wird ein innovatives membranbasiertes Verfahren entwickelt. Ziel ist es, diese Verfahren auf Basis Ihres Energiebedarfs und der Ökobilanz am Ende der Laufzeit zu vergleichen. Neben den beiden größten kommunalen WVU Deutschlands, Hamburg Wasser und den Berliner Wasserbetrieben, sind das Kompetenzzentrum Wasser Berlin, der Membranhersteller INGE GmbH sowie das KMU Surflay GmbH beteiligt.

Die DVGW-Forschungsstelle TUHH bzw. das Institut für Wasserressourcen und Wasserversorgung reichten im Jahr 2019 sechs Anträge für Forschungsprojekte bei Drittmittelgebern ein. Im deutsch-israelischem Wasserforschungsprogramm BMBF-MOST beantragte das Institut B-11 in Kooperation mit Partnern vom Technion in Haifa, der TU Ilmenau sowie Hamburg Wasser und einem Messtechnik-KMU das Projekt MoDiCon im März 2019. Im gleichen Monat wurde der Vollertrag für das Projekt Kontrisol (Konzentrate in der Trinkwasseraufbereitung) in Zusammenarbeit mit dem IWW und TZW Karlsruhe beim BMBF eingereicht. Im April 2019 wurde ein Projekt (Smart PAN-UF) zur Membranmodifikation bei der Hamburg Innovation beantragt. In Kooperation mit drei internationalen Partnern und weiteren Industriepartnern, wurde im Juni 2019 koordinierend ein internationales EU Projekt im Concert-Japan Aufruf (Joint Call on Smart water management for sustainable society) eingereicht. Im gleichen Monat wurde an der TUHH das i3-Projekt Selmo-HF in einem gemeinsamen Antrag mit dem

HZG Geesthacht beantragt. Im Sept. wurde beim BMBF in der Wave2 Ausschreibung die Projektskizze FITWAS mit weiteren Partner koordinierend eingereicht.

Die Gremienarbeit des DVGW wurde in 2019 durch Mitarbeiter der DVGW-Forschungsstelle TUHH sowie des Institutes für Wasserressourcen und Wasserversorgung unterstützt. Hierzu gehört der Projektkreis im Bereich der Wasseraufbereitung zur Stabilisierung und Enthärtung, dem PD Dr. Klaus Johannsen angehört. Prof. Ernst ist Mitglied des DVGW-DIN Gremiums „Wasseraufbereitung“ NA 119-07-14 AA, im DVGW-Forschungsbeirat Wasser sowie im Verbindungsausschuss Wasser. Weiterhin ist Prof. Ernst im wissenschaftlichen Forschungsbeirat der Harzwasserwerke sowie im Fachbeirat von Hamburg Wasser aktiv.

Das 23. Trinkwasserkolloquium am 26.09.2019 war mit mehr als 100 Teilnehmern sehr gut frequentiert. Neben Beiträgen aus der DVGW-Forschungsstelle TUHH sowie dem Institut für Wasserressourcen und Wasserversorgung waren externe Referenten geladen. In Kooperation mit der DVGW Landesgruppe Nord und Hamburg Wasser wurde die größte DVGW-Hochschulgruppe (Nord) eingebunden. Im Vorfeld zum Trinkwasserkolloquium wurden Besichtigungen mit etwa 30 Studenten bei Hamburg Wasser durchgeführt. Am Trinkwasserkolloquium nahmen Partner aus der Wissenschaft, der Industrie sowie Ingenieurbüros teil. Wir bedanken uns für Beiträge von *Geological Survey of Denmark and Greenland* (GEUS, Dr. Schullehner), von Hamburg Wasser (Dr. Czekalla), den Berliner Wasserbetrieben (Dr. Schimmelpfennig, Dr. Schulz), der DVGW LG Nord (Herr Heuer) sowie dem TZW Karlsruhe (Frau Stange).

Themen des Trinkwasserkolloquiums 2019 waren:

- Nitratproblematik sowie aktuelle Studien zum Gesundheitsrisiko
- Auswirkungen der Verordnungspraxis von Antihypertonika auf die Trinkwasserqualität
- Weiterentwicklung/Validierung Durchflusszytometrie zur hygienischen Bewertung
- Bedeutung von Antibiotikaresistenzen für Rohwässer der Trinkwasseraufbereitung
- Einfluss klimatischer Veränderungen auf die Oberflächenwasserqualität und nachfolgende Aufbereitung für die künstliche Grundwasseranreicherung
- Sowie die anaerobe Aufbereitung von huminstoffreichem Grundwasser mittels Nanofiltration

Zusammenfassung / Perspektive

Im Jahr 2019 wurden neben laufenden DFG/HI/TU-Tech-Projekten, insbesondere die DVGW-BMBF/BMWI-Projekte FlowDetect, Suleman und COL_EX vorangebracht. Für letztere, die an der DVGW-TUHH koordiniert werden, wurden Projekttreffen in Hamburg sowie Berlin organisiert. Aus den laufenden Projekten wurden insgesamt 14 Fachvorträge auf nationaler und internationaler Ebene präsentiert, dabei einer auf der Jahrestagung der GdCh-Fachgruppe Wasserchemie in Erfurt sowie vier auf der renommierten ICCE-Tagung in Thessaloniki sowie der IWA-MWT in Toulouse. Es entstanden zwei referenzierte Publikationen sowie zehn weitere nicht referenzierte Veröffentlichungen. Im vergangenen Jahr wurden fünf Projektanträge gestellt und 14 studentische Arbeiten sowie zwei Promotionen verteidigt und abgeschlossen (Dr. Schneider, Dr. Schulz). Das Institut und die DVGW-Forschungsstelle TUHH engagieren sich im Rahmen kleinerer, studentischer Projekte für die Trinkwasserversorgung von weniger entwickelten Regionen in Kambodscha und Peru.

Die Gremienarbeit im Bereich der Aufbereitung (DVGW-DIN NA 119-07-14) und Stabilisierung (Projektkreis) wurde fortgeführt. Prof. Ernst ist Mitglied des Verbindungsausschusses Wasser sowie des Forschungsbeirates Wasser des DVGW; weiterhin ist er in der Arbeitsgruppe „Aufbereitungsstoffe und Desinfektionsverfahren, §11 Liste der TrinkwV“ aktiv. An der TUHH hat Prof. Ernst im Febr. 2019 das Amt des Dekans im Bauwesen mit einer Vielzahl von TUHH bezogenen Aufgaben übernommen (Gremien, Studiengangentwicklung, Berufungskommissionen, etc.). Weiterhin war Prof. Ernst in 2019 Sprecher des Forschungsschwerpunktes Klimaschonende Energie und Umwelttechnik, Mitglied der Fachbeiräte der Harzwasserwerke und von Hamburg Wasser sowie Gründungsmitglied der in 2019 initiierten Gruppe der Professor*innen der universitären Siedlungswasserwirtschaft (ProSiWaWi).

Personell wurde an der DVGW-Forschungsstelle die Gruppenleitung *Verfahrenstechnik* durch Frau Dr. Wendler in 2019 erfolgreich ausgebaut. Frau Dr. Wendler unterstützt die Projekte COL_EX, Suleman, das neue Kontrisol-Vorhaben sowie die wissenschaftliche Beratung der DVGW-TUHH. Dr. Beck wechselte in 2019 von der Forschungsstelle zu den Berliner Wasserbetrieben. Für den Bereich *Wasserqualität* wurde in 2019 eine neue Gruppenleitung gesucht, leider konnte aber keine passende Person gefunden werden. In 2020 soll eine erneute Ausschreibung mit Ausrichtung Mikrobiologie erfolgen. Weiterhin wird im Jahr 2020 durch die neuen Projekten Kontrisol, Smart-PAN-UF und SELMO-HF eine Stärkung des Bereiches Trinkwasseraufbereitung durch Membrantechnologie sowie funktionelle Materialien erfolgen.

Drittmittelprojekte

Zeta-Membrane

Einfluss des Oberflächenpotentials von leitfähigen Polymermembranen (ZETA-Membran) auf das Fouling- und Trennverhalten in der Wasseraufbereitung

Forschungsförderer: Deutsche Forschungsgemeinschaft

Kooperationspartner: Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf (HZDR)

VERANLASSUNG UND ZIEL

Die Wasseraufbereitung mittels poröser Membranen (Mikro- und Ultrafiltration; MF, UF) nimmt in den letzten Jahrzehnten stetig an Bedeutung zu [1]. Trotz des steigenden Einsatzes von UF und MF Membranen bleibt das Membranfouling, die Anhaftung von Partikeln, Organik bzw. Biologie, sind eine Herausforderung [2]. Weiterhin sind poröse Membranen nicht in der Lage, gelöste Wasserinhaltsstoffe wie natürliches organisches Material (engl. Natural Organic Matter, NOM) zu entfernen [2]. In vorangegangenen Arbeiten diverser Forschungsgruppen wurde gezeigt, dass sich leitfähige UF Membranen zur Verringerung von partikulärem bzw. organischem Fouling, aber auch zur Steigerung des Rückhalts durch das Anlegen eines negativen Potentials eignen (Elektrorepulsion, Abb.1a) [3-6]. Durch die intrinsische negative Ladung der Foulants (z. B. NOM) werden diese von der negativ geladenen Oberflächen abgestoßen [7]. Ein neu entwickelter Ansatz, ist die Verwendung von elektrisch leitfähigen Membranen zur gezielten Sorption von negativ geladenen Wasserinhaltsstoffen, indem die Membran positiv geladen wird (Elektrosorption Abb.1b). Um den Prozess der Membranelektrosorption langfristig aufrechtzuerhalten, ist eine regelmäßige Desorption der adsorbierten Stoffe notwendig. Ziel der vorliegenden Studie ist es, mittels Elektrosorption Modellsubstanzen (geladene Farbstoffe) aus dem Feed auf der Membran zu adsorbieren, welche aufgrund ihrer Größe von UF-Membranen nicht zurückgehalten werden können. Hierbei soll weiterhin über photometrische Bilanzierung die Wiederfindungsrate der Substanzen nach der Desorption bestimmt werden.

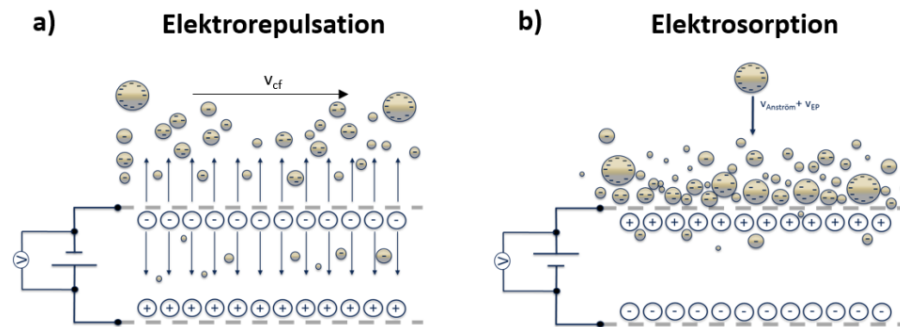


Abbildung 1: a) Elektrorepulsion, negativ geladene Membran, b) Elektrosorption, positive Ladung

VORGEHENSWEISE

Für die Versuche wurden mit Au beschichtete UF-Flachmembranen verwendet (Hersteller i³ membrane GmbH). Die Membranen wurden auf der Trenn- und Stützschiicht mit einer ultradünnen Goldschicht (Schichtdicke 50 nm) bedampft.

Für die Filtrationsversuche wurde eine kommerzielle Crossflow-Zelle mit einer aktiven Membranoberfläche von 42 cm² verwendet (CF042, Sterlitech). Die Kontaktierung der Membranelektroden erfolgte über Titanfolien, welche in die Zelle (Abb.2b) eingelegt wurden und an einen externen Potentiostaten (PGU, IPS Elektroniklabor GmbH) angeschlossen sind. Die Klemmspannung wurde potentiostatisch auf 2,5 V eingestellt, wobei während der Elektrosorptionsphase die Trennschicht der Membran als Anode und während der Desorptionsphase als Kathode diente. Während des Versuchs wurde der Flux konstant bei 100 ±5 L (m² h)⁻¹ gehalten. Die Filtration wurde bei einer Temperatur von 20 ±1 °C durchgeführt. Um Sorption und Desorption zu bilanzieren, wird die UV-VIS Absorption der Farbstoffe mittels Durchflussküvette alle 4 Sekunden (DR5000, Hach Lange GmbH) gemessen (Abb.2a).

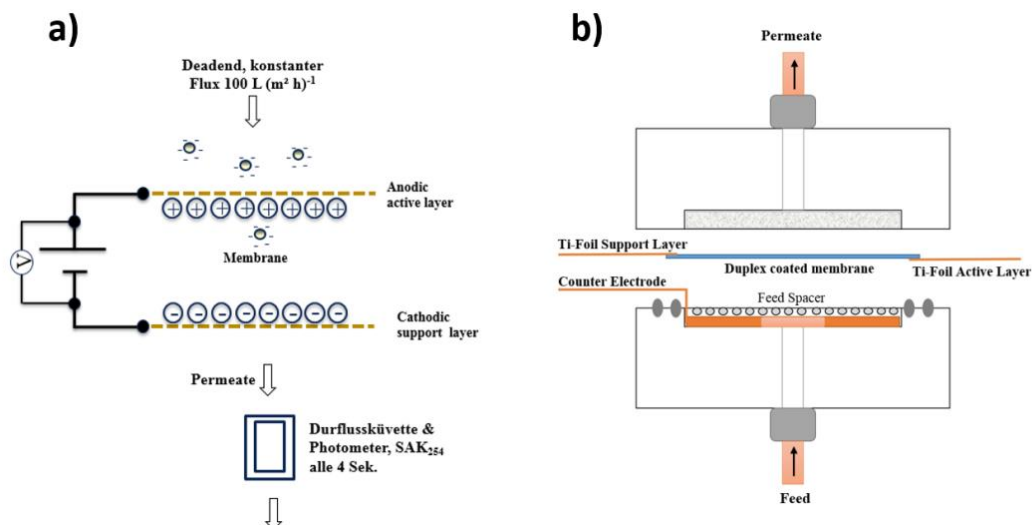


Abbildung 2: (a) Versuchsaufbau (b) Filtrationszelle mit elektrisch angesteuerter Au-Membran

Als negativ geladener Farbstoff wurde das gelbe Tatrazin (UV-VIS Absorption 416 nm) und als positiv geladener Farbstoff Methylenblau (UV-VIS Absorption 665 nm) gewählt (Abb.3a&b). Beide Farbstoffe wurden mit einer Konzentration von 3,5 mg/L angesetzt und anschließend gemischt, so dass sich eine grüne Färbung des Feeds ergab. Für die Bilanzierung der Elektrosorption und –desorption wurde weiterhin der negativ geladene Farbstoff Brilliant Blau verwendet (UV-VIS Absorption 629 nm) verwendet (Abb.3c). Um die Ionenstärke der Lösungen anzuheben, wurden jeweils 1 mmol/L NaCl dosiert.

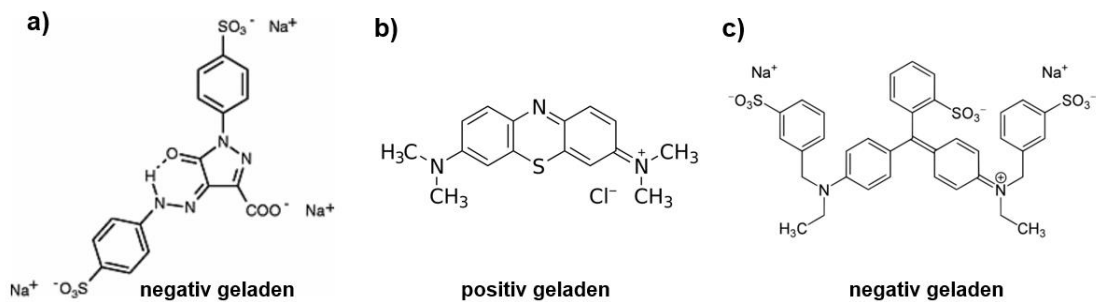


Abbildung 3: a) Tatrazin $M=534$ g/mol, b) Methylenblau $M=320$ g/mol, c) Brilliant Blau $M=793$ g/mol

ERGEBNISSE

Membrancharakterisierung: Durch die Beschichtung der Membran mit Gold [8] kommt es lediglich zu einer geringen Abnahme der Reinstwasser-Permeabilität von ca. 15 % (Abb.4a). Mit einer RW-Permeabilität von $1100 \text{ L (m}^2 \text{ h bar)}^{-1}$ weist die beschichtete Membran weiterhin eine sehr hohe Permeabilität zwischen typischen Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen auf. Durch die Goldbeschichtung vergrößert sich der Kontaktwinkel der Polymermembran, was bedeutet, dass die Beschichtung die Membran hydrophober macht (Abb.4b). Die REM-Aufnahmen (Abb.4c&d) zeigen eine poröse Membranstruktur, welche eine hohe innere Oberfläche aufweist und somit gut zur Adsorption geeignet ist.

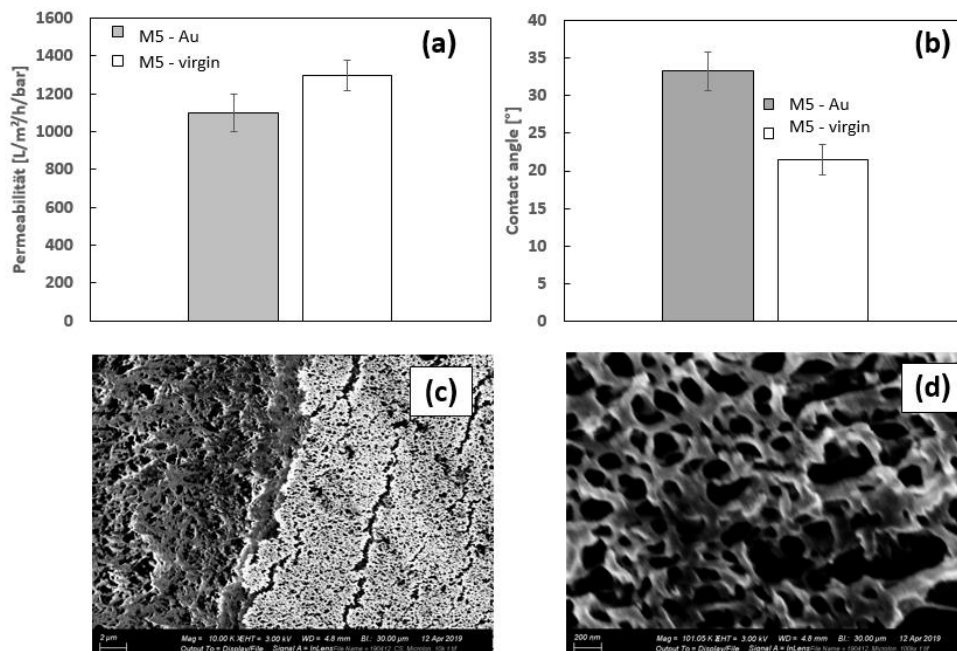


Abbildung 4: Membrancharakterisierung: (a) Reinstwasser-Permeabilität, (b) Kontaktwinkel-messung, (c) REM-Querschnitt (d) REM Aufsicht

Elektrosorption von negativ und positiv geladenen Modellsubstanzen

Bei der Filtration des Feeds, welcher aus positiv und negativ geladenen Farbstoffen besteht, wurde ohne das Anlegen eines externen Potentials kein Rückhalt für beide Farbstoffe gemessen (Abb.5, Feed und Permeat sind grün). Bei positiven Potentialen wurde Tatrazin, aufgrund der negativen Ladung an der Membranoberfläche adsorbiert und Methylenblau wurde nicht zurückgehalten. In diesem Fall hatte das Permeat eine blaue Färbung. Bei negativen Potentialen wurde Methylenblau zurückgehalten und das Tatrazin nicht, was zu einer gelben Färbung des Feeds führte.

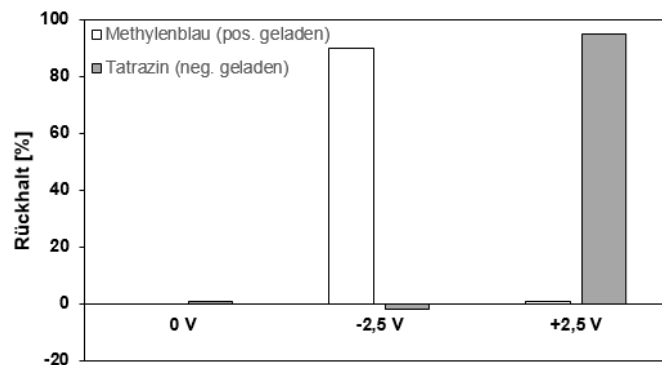


Abbildung 5: Elektrosorption von negativ (Tatrazin) und positiv (Methylenblau) geladenen Farbstoff

Bilanzierung Membranelektrosorption und –desorption

Ohne das Anlegen eines Potentials zeigt die Membran keinen Rückhalt für den Farbstoff Brillant Blau, das Permeat hat dieselbe Extinktion (bei 629 nm) wie der Feed (Abb.6). Sobald die Membranoberfläche positiv geladen wird, kann eine plötzliche Abnahme der Extinktion beobachtet werden, bis eine Entfernung von über 98% des Farbstoffs erreicht wird. Nach dem Umpolen auf ein negatives Potential (-2,5 V) kann ein Desorptionspeak beobachtet werden, welcher langsam abflacht (Tailing), bis die Konzentration des Permeats wieder gleich der des Feeds ist. Der Desorptionspeak wird mit zunehmender Sorptionszeitdauer höher und nimmt an Flächeninhalt zu.

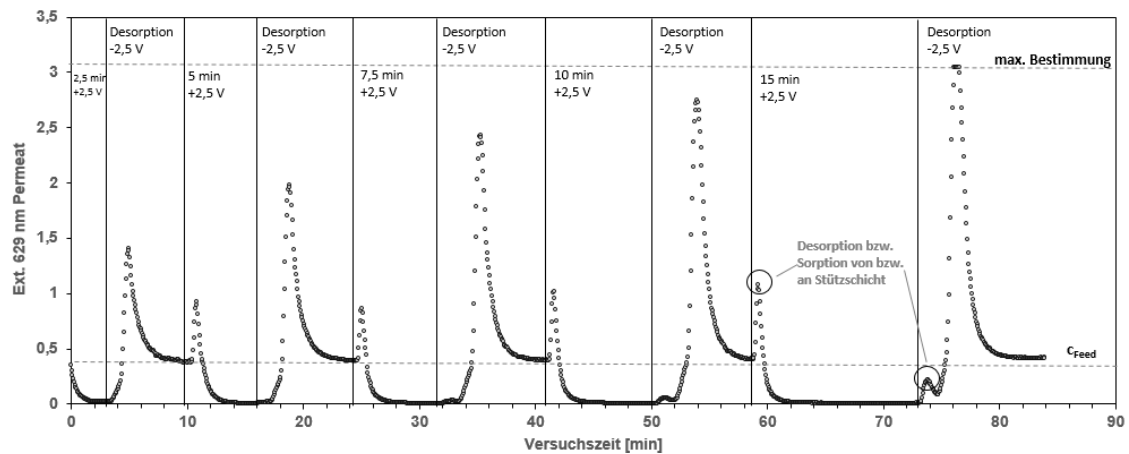


Abbildung 6: Elektrosorption und –desorption von Brillant Blau (3,5 mg/L), konst. Flux 250 L/m/h

Direkt nach dem Umpolen kann ein kurzzeitiger Adsorptions- bzw. Desorptionspeak beobachtet werden, was auf Adsorption bzw. Desorption zurückgeführt wird. Zur Bilanzierung der Sorptions-bzw. Desorptionspeaks wurden die Flächeninhalte unter bzw. über der Konzentration des Feeds (gestrichelte Linie) integriert. Dabei zeigt sich, dass hohe Wiederfindungsraten (96-103%) erreicht werden. Die adsorbierte Masse ist linear abhängig von der Sorptionsdauer (R^2 Sorption = 99,9%, R^2 Desorption=99,7%). Nach etwa 35 Minuten Sorptionszeit beginnt der Farbstoff langsam durchzubrechen (hier nicht dargestellt). In diesem Zeitraum des vollständigen Rückhalts werden ca. 6,9 mg Brillant Blau / g Membran oder 409 mg Brillant Blau / m² aktiver Membranfläche adsorbiert. Die Stromdichte beim Anlegen von 2,5 V Klemmspannung liegt durchschnittlich bei 0,03 mA cm⁻². Daraus ergibt sich ein zusätzlicher Energiebedarf von ca. 0,005 kWh/m³ für die elektrounterstützte Filtration. Im Verhältnis zur benötigten Pumpenenergie für die NF von ca. 0,4-0,6 kWh m⁻³ [9] liegt die zusätzlich aufzuwendende Energie unterhalb von 1 % des Gesamtenergiebedarfs.

FAZIT UND AUSBLICK

Die Untersuchungen zeigen, dass geladene Farbstoffe durch leitfähige UF Membranen im Deadend Betrieb (+2,5 V) adsorbiert und durch Umpolen (-2,5 V) wieder desorbiert werden können. Für die Entfernung von Farbstoffen dieser Molekülgrößen (< 1kDa) müsste üblicherweise eine Nanofiltrationsmembran gewählt werden. Vorteil der Membranelektrosorption ist weiterhin, dass mit geringen Drücken gearbeitet werden kann und kein Crossflow - wie bei der NF - notwendig ist, um Konzentrationspolarisation zu vermeiden [10]. Um den Ansatz in ein Aufbereitungsverfahren zu entwickeln, sind weitere Untersuchungen (Materialien, Porosität, eingesetzte Spannungen, Desorptionszeiten, etc.) notwendig. In weiteren Untersuchungen soll die Anwendbarkeit der Membranelektrosorption für die Wasseraufbereitung von Rohwässern mit hohen Anteilen natürlichen organischen Materials (NOM) untersucht werden.

LITERATUR

- [1] X. Shi, J. Wat. Proc. Eng. **2014**, 1
- [2] A. Mehta, J. Membr. Sci. **2005**, 249
- [3] F. Ahmad, Desal. **2016**, 39
- [4] A. Dudchenko, J. Membr. Sci. **2014**, 468
- [5] A. Ronen, Reviews in Chem. Eng. **2016**, 32
- [6] Q. Zhang, J. Membr. Sci. **2014**, 459
- [7] J. Shao, Water Research **2011**, 45
- [8] T. Mantel, Membranes **2018**, 8, 64
- [9] P. Lipp, gwf Wasser Abwasser **2005**, 146
- [10] M. Keller, Water Sci. Tech-W. Sup. **2017**, 17

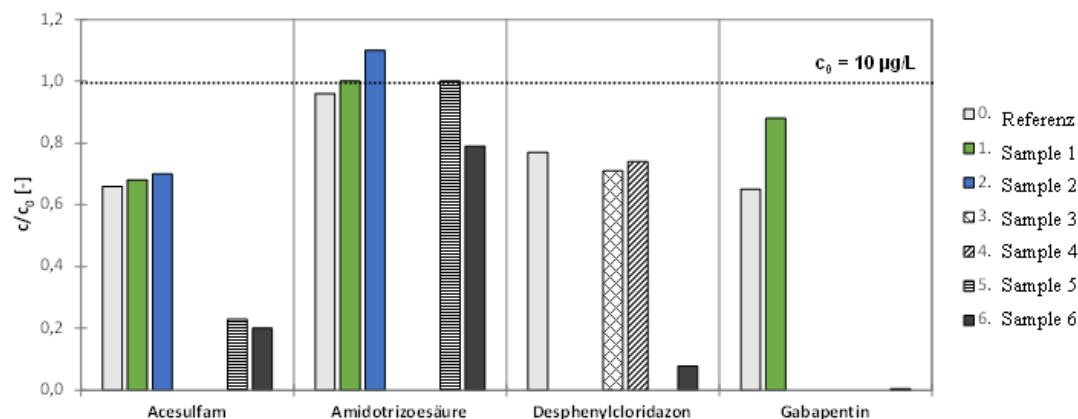
Zeta-Membrane Kontaktperson: Tomi Mantel; tomi.mantel@tuhh.de

KMU Kooperation - Mikroschadstoff-Filter

Selektive Adsorbentien zur Entfernung von organischen Mikroverunreinigungen (Mikroschadstoff-Filter)

In Kooperation mit einem Hamburger KMU (kleine und mittlere Unternehmen) sowie dem Fraunhofer Institut IGB (Stuttgart) werden innovative Adsorbentien auf Basis preiswerter Polymermaterialien sowie entsprechende Oberflächenmodifikationen entwickelt und getestet. Zielsubstanzen der selektiven Adsorption sind organische Spurenstoffe, die in der konventionellen Trinkwasseraufbereitung sehr schwer zurückzuhalten sind. Untersucht werden beispielsweise Acesulfam, Desphenylchloridazon, Amidotrizoensäure sowie Gabapentin in verschiedenen Rohwässern der Trinkwasseraufbereitung.

Durch Verzögerungen (apparative Herausforderungen) bei den Projektpartnern wurde die Projektplanung angepasst und ein neuer Vertrag mit dem KMU bei verlängerter Laufzeit bis 2020 geschlossen. Hinsichtlich der selektiven Entfernung von Problemstoffen mit Adsorbentien, existieren starke Abhängigkeiten bei Anwesenheit von natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen (Dissolved Organic Carbon, DOC). Die neu entwickelten Materialien, sowie kommerziell am Markt verfügbare Adsorbentien werden auf den Einfluss der konkurrierenden DOC-Adsorption untersucht.



Adsorptionsverhalten unterschiedlicher Sorbentien bei Anwesenheit von Huminsäure (1 mg/L)

Kontaktperson Mikroschadstoff-Filter:
Margarethe Langer; margarethe.langer@tuhh.de

SULEMAN

Aufbereitung von Grundwässern mit erhöhtem Sulfatgehalt: Innovative Optionen und Grenzen eines ressourceneffizienten Trinkwassermanagements

Forschungsförderer: Bundesministerium für Wirtschaft und Energie

Kooperationspartner: Berliner Wasserbetriebe (BWB), Hamburg Wasser (HW), Kompetenzzentrum Wasser Berlin (KWB), Inge GmbH, Surflay Nanotec GmbH

VERANLASSUNG UND ZIEL

Ansteigende Sulfatgehalte in Rohwässern zur Trinkwasseraufbereitung bilden zunehmend Herausforderungen für Wasserversorger. Um ressourcen- und energieeffiziente Lösungen zu entwickeln, kooperieren im SULEMAN-Projekt die beiden größten deutschen Wasserversorgungsunternehmen Hamburg Wasser und die Berliner Wasserbetriebe mit zwei erfahrenen Wasserforschungseinrichtungen (*DVGW-Forschungsstelle TUHH, Kompetenzzentrum Wasser Berlin*) sowie zwei Technologieunternehmen (*Inge GmbH, Surflay Nanotec GmbH*). Aktuell kommerziell verfügbare Verfahren zur Verringerung der Sulfatgehalte bilden die Niederdruckumkehrosmose (low pressure reverse osmosis, *LPRO*, auch Nanofiltration, *NF*) sowie Ionenaustauschverfahren (*IX*). Diese Verfahren verursachen aktuell hohe spezifische Energieverbräuche und sind unsicher hinsichtlich der Betriebsstabilität und -kosten. Ziel des Projekts ist es, auf Basis von Betriebsdaten aus Versuchsanlagen modellbasierte, sichere Aussagen zur Ressourceneffizienz der Sulfatentfernung aus Grundwasser zu treffen. Als alternatives, innovatives Verfahren werden an der DVGW-Forschungsstelle TUHH Layer-by-Layer-modifizierte Ultrafiltrations-Kapillarmembranen entwickelt, die deutlich geringere spezifische Energieverbräuche bei der Sulfatentfernung ermöglichen. Alle Verfahrensvarianten werden über ihre Lebenszyklen bewertet. Abschließend wird eine Handlungsempfehlung für die ressourcen- und energieeffiziente Aufbereitung von Rohwässern mit erhöhten Sulfatgehalten für die deutsche Wasserversorgung bereitgestellt.

VORGEHENSWEISE

Relevante Betriebsdaten für der verschiedenen Verfahren werden in den beteiligten Wasserwerken erhoben. In Berlin werden die Verfahren des Ionentauschs (*CARIX*) und der aeroben Nanofiltration untersucht, in Hamburg die aerobe sowie die anaerobe Nanofiltration. Parallel zu halbtechnischen Versuchen wird an der DVGW-Forschungsstelle TUHH die innovative Kapillar-UF entwickelt, charakterisiert und getestet. Des Weiteren wird die Performance der entwickelten Membranen in den

entsprechenden Wasserwerken getestet und überprüft. Schlussendlich werden die Betriebsdaten aus allen halbtechnischen Versuchen in einer Ökobilanz zusammengefasst und über ihre Lebenszyklen bewertet. Anhand der Daten soll eine Handlungsempfehlung für Wasserversorgungsunternehmen zur ressourcenschonenden und energieeffizienten Aufbereitung von Rohwässern mit erhöhten Sulfatgehalten bereitgestellt werden.

Bei der Modifikation der Kapillar-UF-Membran mittels Layer-by-Layer (LbL)-Technik werden alternierend Polykationen bzw. Polyanionen durch elektrostatische Wechselwirkungen auf die Oberfläche der Membran aufgebracht. Durch verschiedene Beschichtungsparameter kann die Filmschicht oberhalb der UF-Membranstruktur gezielt beeinflusst und hinsichtlich spezifischer Eigenschaften modifiziert werden.

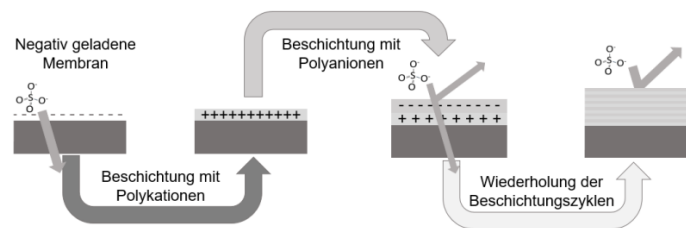


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Beschichtung

LbL-Beschichtungen werden mit dem Nanocoater von Surflay Nanotec durchgeführt. Als Polykation wird Poly(diallyldimethylammonium Chlorid) (*PDADMAC*; Molekulargewicht: 400-500 kDa), als Polyanion Poly(sulfon 4-styrenesulfonat) (*PSS*; Molekulargewicht: 1.000 kDa) verwendet. Die beschichteten Membranen werden hinsichtlich ihrer Eigenschaften charakterisiert (Permeabilität, Rückhalt, Molecular Weight Cut Off (*MWCO*), ζ -Potenzial, etc.). Die Filtrationsversuche werden mit Magnesiumsulfatlösung (1 mmol/L) und realem Wasser im Labormaßstab (aktive Membranfläche ca. 0,01 m²) und später im halbtechnischen Maßstab (ca. 0,45 m²) durchgeführt.

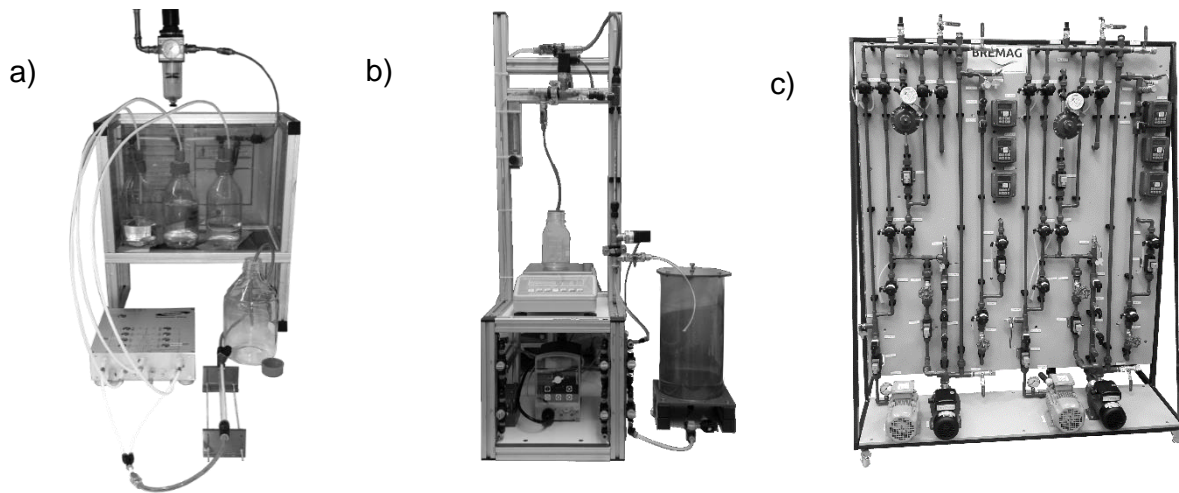
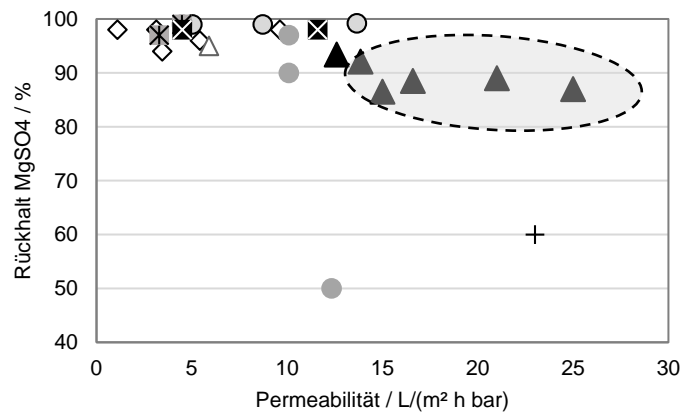


Abbildung 2: a) Beschichtung mit dem Nanocoater, b) Abbildung der Filtrationsanlage im Labor und c) Abbildung der Anlage im Technikumsmaßstab

ERGEBNISSE

Der Stand der Entwicklung der Kapillar-UF ist, dass durch die Beschichtung mittels LbL-Technik stabile Rückhalte für Sulfat erzielt wurden. Durch die Modifikation mit 8 Doppelschichten 1 g/L PDADMAC/PSS in 0,1 M NaCl erreichten die Membranen einen maximalen Sulfatrückhalt von > 92 % bei einer Permeabilität von ca. 13 L/(m² h bar). Neben den Rückhalten für Sulfat aus Modelllösungen von 1 mmol/L MgSO₄ wurde zudem der Rückhalt für die Standardanionen in einer realen Wassermatrix gemessen. Die Ergebnisse zeigen, dass die Zusammensetzung der realen Wassermatrix nur einen geringen Einfluss auf den Rückhalt der Membran für Sulfat hat. Auch die Permeabilität liegt weiterhin im vergleichbaren Bereich. Der MWCO der beschichteten Membranen liegt bei einem Wert von ca. 350 Da, also im Bereich gängiger Nanofiltrationsmembranen. Vergleichend zu diesen kommerziell verfügbaren NF-Membranen ist der Rückhalt der Kapillar-UF zwar etwas geringer, die Permeabilität der Membranen liegt jedoch etwas höher (Abbildung 3).



○ Dow Filmtec™ ◇ GE Osmonics™ ● Synder™ ✖ TriSep™ △ Alfa Laval + Hoechst ✕ GE ▲ Kapillar-UF

Abbildung 3: Rückhalt und Permeabilität der Kapillar-UF (graue Ellipse) verglichen mit kommerziell verfügbaren Membranen (Membrandaten von der Firma Sterlitech Corporation [1])

FAZIT UND AUSBLICK

Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Modifikation von UF-Kapillarmembranen generell funktioniert und ein guter Sulfatrückhalt erreicht werden kann. Der Einfluss der filtrierten realen Wassermatrix auf die Filtration ist gering.

Bisherige Messungen zum ζ -Potential zeigen, dass die Membran ein negatives Oberflächenpotential aufweist, dieses variiert jedoch zwischen den einzelnen Membranen. Um den Einfluss des ζ -Potentials beurteilen zu können, müssen weitere Messungen in diesem Bereich durchgeführt werden.

Außerdem sollen Versuche an einer Versuchsanlage im halbtechnischen Maßstab durchgeführt werden, um die Auswirkungen variierender verfahrenstechnischer Parameter, wie Ausbeute, Strömungsgeschwindigkeit und Flux abschätzen zu können.

LITERATUR

[1] Sterlitech Corporation: Flat Sheet Membranes for Membrane/Process Development. Online verfügbar unter <https://www.sterlitech.com/flat-sheet-membranes.html>, zuletzt geprüft am 11.02.2020

Kontaktpersonen Suleman:
Jakob Stumme; jakob.stumme@tuhh.de
Dr. Barbara Wendler; barbara.wendler@tuhh.de

COL_EX

Einsatzmöglichkeiten und Einsatzgrenzen von Verfahren zur Verringerung unerwünschter DOC -Anteile (Entfärbung) in huminstoffreichen Grundwässern

Forschungsförderer: DVGW, beteiligte Wasserversorgungsunternehmen (Berliner Wasserbetriebe, Oldenburgisch-Ostfriesischer Wasserverband, Stadtwerke Norderney, Wasser- und Abwassergesellschaft Brandenburg an der Havel)

Kooperationspartner: Technologiezentrum Wasser Dresden

VERANLASSUNG UND ZIEL

Ziel des Projektes „COL_EX“ (W201719) ist die Beurteilung verschiedener Aufbereitungsverfahren (Fällung, Flockung, Ozonung, Ionenaustausch) hinsichtlich ihrer Auswirkungen auf natürliche organische Substanzen in Grundwässern. Anlass dafür ist der Parameter Färbung (SAK₄₃₆), der in der Trinkwasserverordnung mit dem Grenzwert 0,5/m aufgeführt ist und für den das DVGW-Regelwerk noch keine Hinweise zur Verringerung bereitstellt. Färbung ist in der Regel mit hohen Gehalten an Huminstoffen assoziiert, sodass deren Entfernung das Ziel der getesteten Aufbereitungsverfahren darstellt. Als Ergebnis des Projekts sollen Kriterien zur Verfahrensauswahl bereitgestellt werden, mit denen Wasserversorger und Ingenieurbüros entsprechende Anlagen planen können.

VORGEHENSWEISE

An der DVGW-Forschungsstelle TUHH liegt der Fokus auf der Ozonung zur weitergehenden Wasserbehandlung in Grundwasserwerken. Dafür wurden mit fünf huminstoffreichen Grundwässern Laborversuche durchgeführt, bei denen Ozon in gelöster Form dosiert wurde („Starkwasserversuch“). Für die Versuche wurden Reinwässer der Wasserwerke verwendet; Wasseranalysen sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Zur Untersuchung der Effekte von Ozon unter Praxisbedingungen wurde eine Versuchsanlage aufgebaut, die in einem der beteiligten Wasserwerke im Dauerbetrieb läuft. Es wird Reinwasser des Wasserwerks verwendet, das eine Restfärbung von ca. 0,5/m aufweist. Der Aufbau der Anlage besteht aus einer Ozonstufe mit Dosierung von gasförmigem Ozon sowie einem Biofilter zur Nachbehandlung (Abbildung 1).

Tabelle 1: Reinwasseranalysen der untersuchten Wässer

| Parameter | Einheit | Wasser A | Wasser B | Wasser C | Wasser D | Wasser E |
|--------------------|---------|----------|----------|----------|----------|----------|
| DOC | mg/l | 4,5 | 5,1 | 3,5 | 6,1 | 6,1 |
| pH | - | 7,8 | 7,6 | 8,0 | 7,7 | 7,8 |
| LF (25°C) | µS/cm | 623 | 685 | 447 | 526 | 263 |
| Ks _{4,3} | mmol/l | 2,7 | 4,1 | 2,4 | 2,9 | 1,7 |
| SAK ₂₅₄ | 1/m | 16,7 | 14 | 15,1 | 19,1 | 16,5 |
| SAK ₄₃₆ | 1/m | 0,90 | 0,41 | 1,20 | 0,64 | 0,54 |
| Eisen | mg/l | <0,02 | <0,03 | 0,06 | 0,01 | 0,1 |
| Bromid | mg/l | 0,31 | 0,12 | 0,17 | <0,1 | <0,1 |

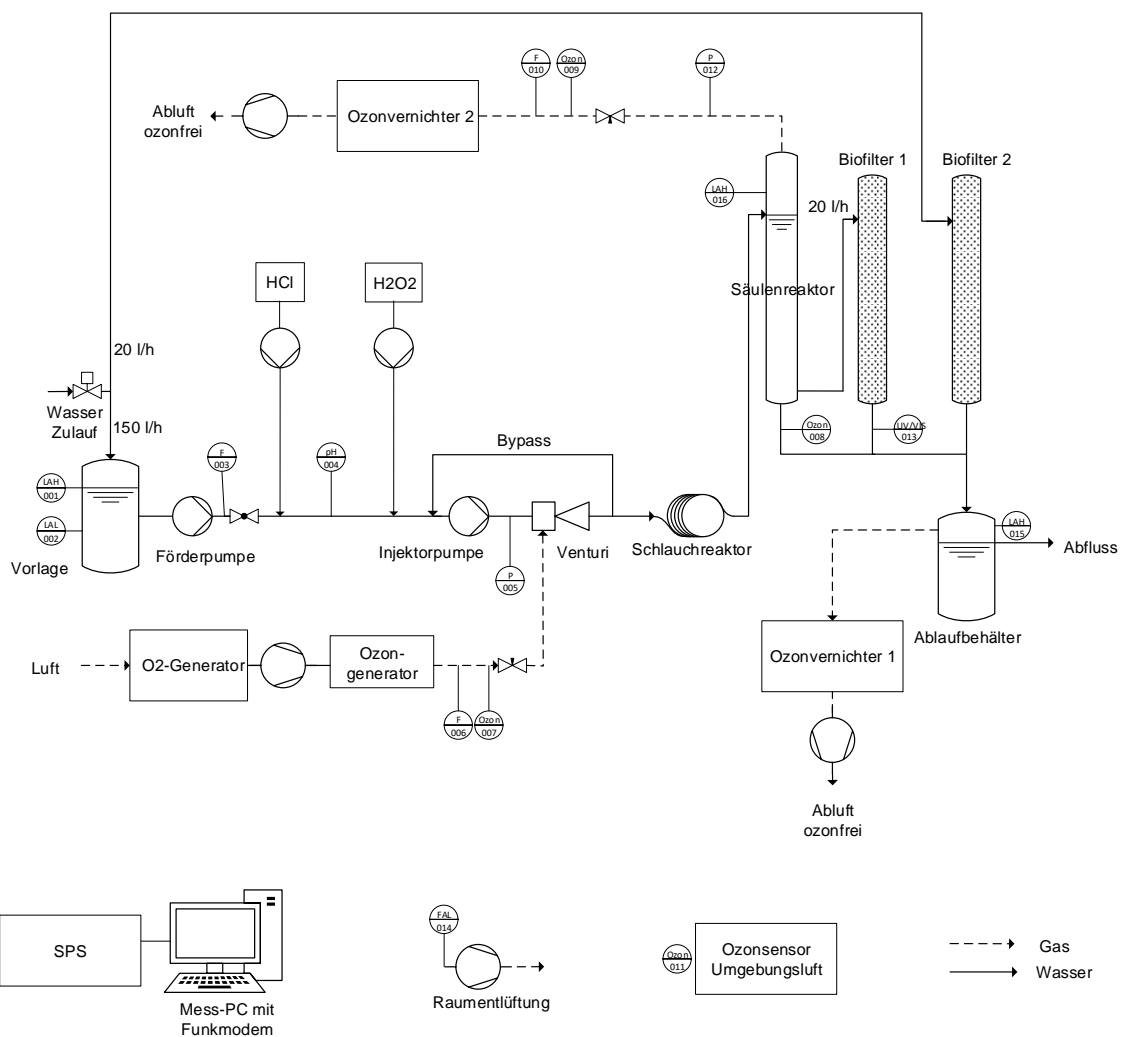


Abbildung 1: Kleintechnische Versuchsanlage zur Ozonung

ERGEBNISSE

Die Färbung (SAK_{436}) konnte im Laborversuch für alle untersuchten Wässer unter den Grenzwert von 0,5/m und auch den angestrebten Zielwert von 0,3/m reduziert werden (Abbildung 2). Die Abnahme des SAK_{436} verläuft stetig mit steigender Ozondosis. Ausnahme ist Wasser E, bei dem die Färbung zunächst zu- und dann wieder abnimmt. Die Gründe für das abweichende Verhalten sind Gegenstand aktueller Untersuchungen. Bei der Ozonung nimmt der TOC kaum ab (Abbildung 3), daher kann eher von einer Transformation, anstatt von einer TOC-Entfernung gesprochen werden. Es wird jedoch ein biologischer Abbau von TOC durch nachgeschaltete Biofiltration erwartet.

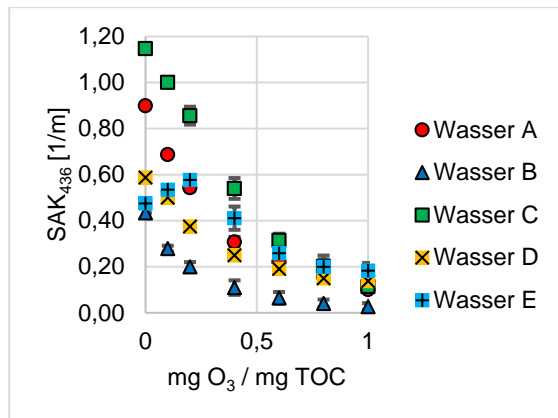


Abbildung 2: SAK_{436} nach Dosierung verschiedener Mengen Ozon im Laborversuch

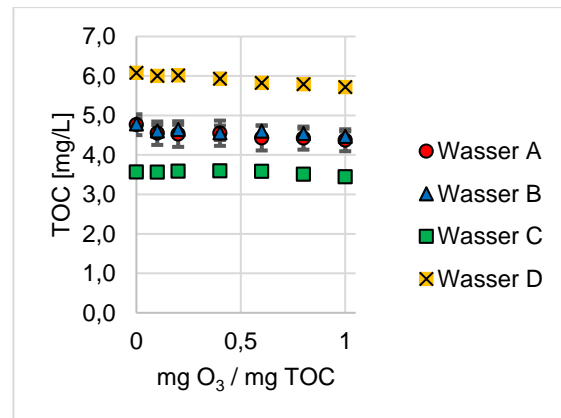


Abbildung 3: TOC nach Dosierung verschiedener Mengen Ozon im Laborversuch

Durch die Zugabe von Ozon wird natürlicherweise im Wasser enthaltenes Bromid zum karzinogenen Bromat oxidiert (Abbildung 4, TrinkwV-Grenzwert 10 $\mu\text{g/l}$). Die Bromatkonzentrationen bei geringen Ozondosierungen sind marginal, steigen jedoch mit zunehmender Ozondosis exponentiell an. Dadurch wird die maximal zulässige Menge Ozon limitiert.

Bei Versuchen mit der kleintechnischen Anlage wurde der Verlauf des SAK_{436} aus den Laborversuchen bestätigt (Abbildung 5). Die Bromatbildung ist jedoch, zumindest bei hohen Ozondosiermengen, stärker ausgeprägt (Abbildung 6). Grund dafür könnten unterschiedliche Temperaturen und damit unterschiedliche Stabilitäten von Ozon sein. Außerdem wird die Bromatbildung enorm von Versuchsbedingungen und Anlagenverfahrenstechnik beeinflusst [1].

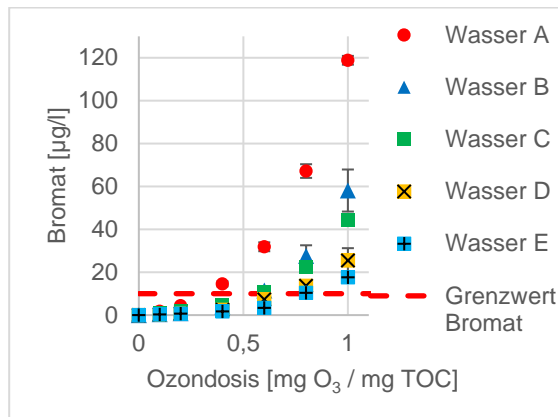


Abbildung 4: Bromatbildung vs. Ozon im Laborversuch (Starkwasser)

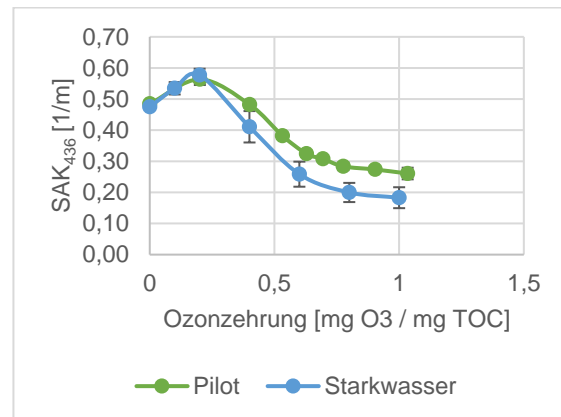


Abbildung 5: SAK₄₃₆ vs. Ozonzehrung im Praxis- sowie im Laborversuch, Wasser E

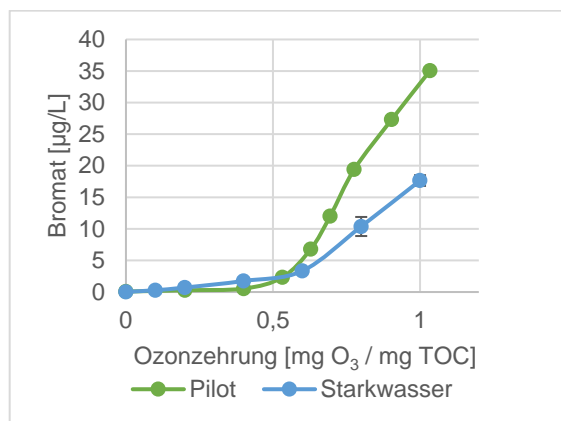


Abbildung 6: Bromatbildung vs. Ozon im Praxis- und im Laborversuch, Wasser E

FAZIT UND AUSBLICK

Bei der Ozonung besteht ein Zielkonflikt zwischen Entfärbung und Minimierung der Bromatbildung. Die Ozondosis ist daher so gering wie nötig zu halten. Durch Maßnahmen wie mehrstufige Ozondosierung, aber auch durch andere verfahrenstechnische Maßnahmen könnte die Bromatbildung reduziert werden [1, 2].

Der weitere Projektfokus wird auf dem Abbau der ozonierten Huminstoffe im Biofilter liegen. Des Weiteren wird das Thema Ionenaustausch verstärkt untersucht. Dafür sollen Laborversuche mit Anionenaustauscharzen durchgeführt werden. Zudem werden die Lebenszykluskosten von Ozonung und Ionenaustausch in der Grundwasseraufbereitung modelliert.

LITERATUR

- [1] T. Merle et al., Environ. Sci. Technol. Lett. **2017**, 4, 180–185.
- [2] F. Soltermann et al., Water Research **2017**, 116, 76-85.

Kontaktpersonen COL_EX:

Jakob Kämmeler; jakob.kaemmler@tuhh.de

Dr. Barbara Wendler; barbara.wendler@tuhh.de

KonTriSol

Concentrates from drinking water treatment - approaches to solving the technical, legal and economic obstacles to the use of NF/RO processes in drinking water treatment

Project Funding: BMBF and DVGW

Project Partners: IWW Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserforschung, Cornelsen Umwelttechnologie GmbH, DELTA Umwelt-Technik GmbH, LAGOTEC GmbH, LANXESS Deutschland GmbH, Solenis Technologies Germany GmbH, Institut für Technischen Umweltschutz - Umweltverfahrenstechnik der TU Berlin, TZW: DVGW-Technologiezentrum Wasser, Institut für Analytische Chemie der UDE, Mechanische Verfahrenstechnik/Wassertechnik der UDE, Abteilung Evolutionsökologie und Umwelttoxikologie der Goethe-Universität, DVGW-Forschungsstelle TUHH

PROBLEM DEFINITION

The treatment of drinking water using nanofiltration (NF) and reverse osmosis (RO) is mainly carried out to remove hardness, other inorganic components, natural organic substances as well as trace organics from water introduced by man-made activities.

NF and RO processes produce different quantities of concentrate stream that contain a higher concentration of the separated substances. Antiscalants (predominantly phosphonates and carboxylates), which are dosed to avoid precipitation of salt, also remain in the concentrate. The disposal routes for the concentrates by direct or indirect discharge, are part of the plant authorisation and require the approval of the responsible water authorities. In recent years, the competent licensing authorities have viewed the discharge of concentrates into a water body increasingly critically, especially when the concentrates contain high concentrations of unnatural anthropogenic trace substances, including nutrient salts and substances added during the treatment process. Since the refusal of a discharge permit for the concentrates is usually synonymous with withdrawal from the NF/RO process, solutions are required which secure the use of this innovative technology that has many advantages in drinking water treatment in the long term.

OBJECTIVE

In the joint project, KonTriSol, the tasks are divided under 7 work packages, where the DVGW-Forschungsstelle TUHH coordinates work package 2, “Antiscalants – assessment and alternatives”, which contain the following sub-goals:

- Reliable evaluation of the effectiveness of the antiscalants in the treatment process by standardized measurement of homogeneous and heterogeneous crystallization
- Reliable declarations on the behaviour of antiscalants used in the preparation process and their evaluation, substantiated with optimised and reliable analysis
- Development, semi-technical implementation and validation of process engineering strategies for the minimisation/avoidance of antiscalants

The aim is to develop a reliable and compatible test to assess the efficacy of scaling-inhibiting substances including antiscalants and their ingredients, depending on the respective boundary conditions of the membrane process (pretreatment, water matrix, yield, etc.). This should serve to identify antiscalant products or product mixtures and if necessary, alternative formulations which are retained as completely as possible by the membranes, which can be used in the lowest possible concentrations with as few secondary constituents as possible and which have the least possible impact on the environment when discharged into water bodies.

APPROACH

1) Homogeneous Scaling

Homogeneous scaling, also known as bulk scaling, is the crystal formation that occurs in the free solution phase. A schematic of the experimental test set-up to identify homogeneous scaling is as shown in Figure 1. Homogeneous scaling is determined by means of stirred beaker batch tests and subsequent determination of induction time for the scaling agents tested with different kinds and concentrations of antiscalants.

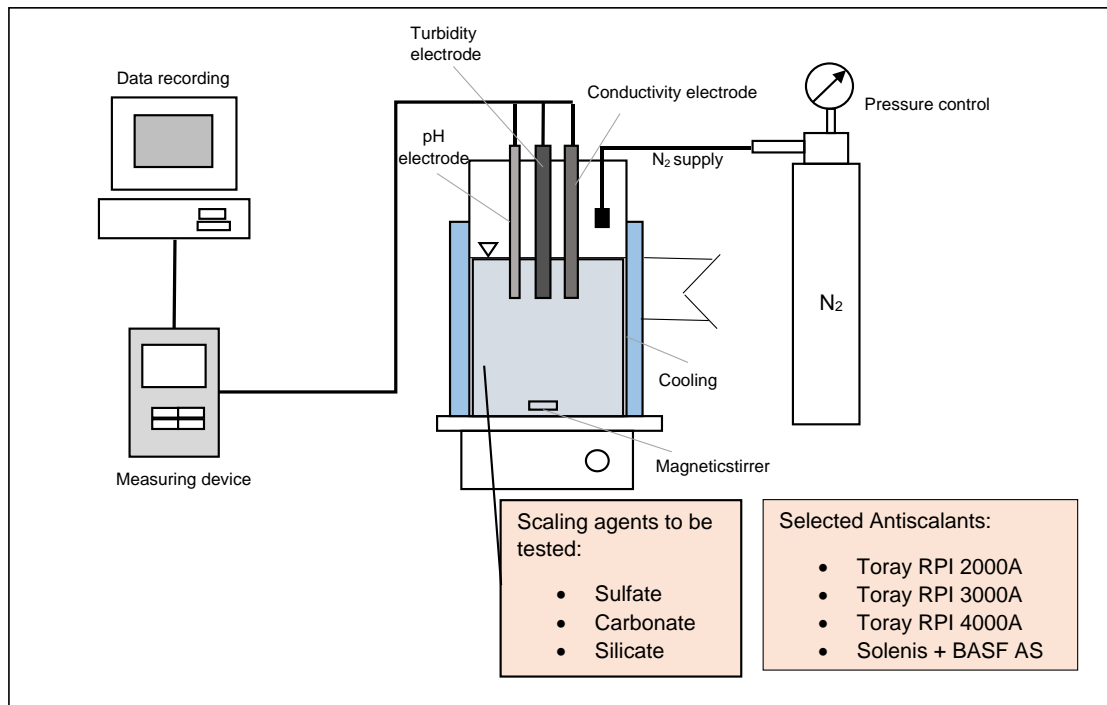


Figure 1: Stirred beaker test set-up

An overview of the experimental procedure is as described below:

- Pre-determined volumes of scaling agents are added to beaker in temperature controlled bath containing the scaling agents
- Constant monitoring of pH, turbidity, conductivity & temperature
- Induction time determined for each antiscalant and scaling agent used
- Effectiveness of LAGOTEC Deposens 3 sensor to detect scaling

2) Heterogeneous Scaling

Heterogeneous scaling or surface scaling, is the formation of crystals directly on the membrane surface. Heterogeneous scaling tests consist of:

- Microscopic investigation of scaling during the membrane process
- Adaptation of existing RO plant (Figure 2) to detect heterogeneous crystallization

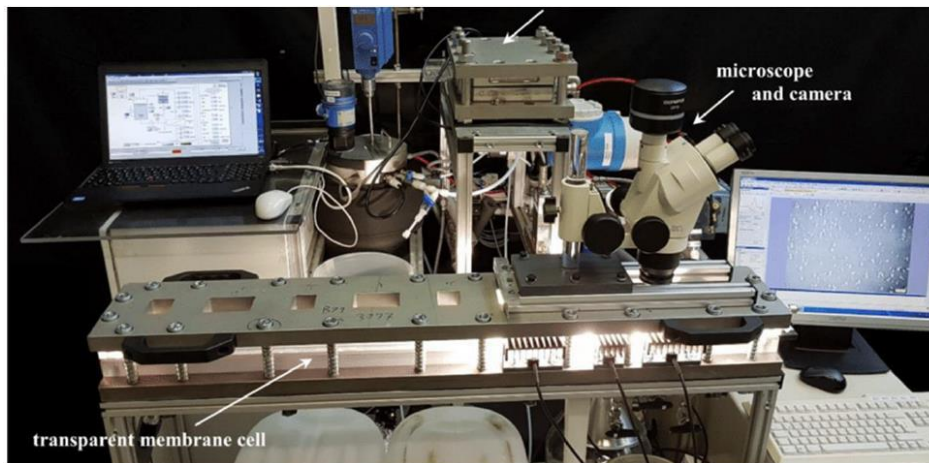


Figure 2: Optical examination of scaling in RO plant
Image source: J.Benecke, TUHH

In addition to the optical examination of scale formation on the membrane, the occurrence of heterogeneous scaling is also investigated using the LAGOTEC Deposens 3, which is integrated into the homogeneous beaker test set-up (Figure 3).

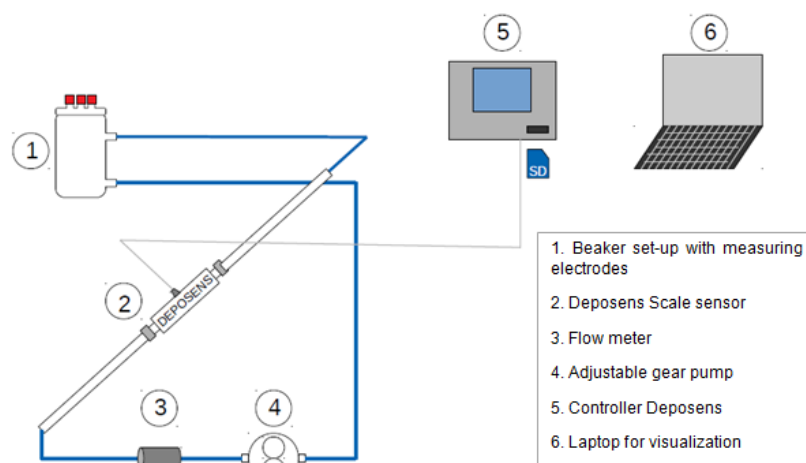


Figure 3: Set-up showing integration of LAGOTEC sensor with beaker tests to detect heterogeneous crystallization

A portion of the solution from the beaker is continuously pumped through the Deposens 3 that can be installed in-line or as a by-pass variant. The sensor constantly monitors the temperature and detects the start of the precipitation process via its heat isolating properties, by measuring the heat development of a heat impulse over a small pipe section. It also has provisions to visualize, evaluate and calculate trends from the measured values from different measuring points.

OUTLOOK

Since the project has started recently, the first step is to make provisions to set up a new stirred beaker experimental arrangement to test homogeneous scaling. The new 1 L test set-up is likely to be integrated with a LAGOTEC Deposens 3 sensor to identify and detect homogeneous scaling. Additionally an existing RO test set-up at the TUHH will be adapted to the objectives of the present study to identify heterogeneous scaling. Accordingly, laboratory tests on the effectiveness of antiscalants under changing boundary conditions of DOC content, yield, temperature, pH, etc. will be carried out. Tests for the evaluation of homogeneous scaling in the water phase and heterogeneous scaling on membrane surfaces will be applied and further developed and compared with the calculation results from software programs of various membrane and antiscalant manufacturers.

Kontaktperson KonTriSol:

Shambhavi Arvind Kaushik, shambhavi.kaushik@tuhh.de

Dr. Barbara Wendler, barbara.wendler@tuhh.de

SMART PAN-UF

Funktionalisierte Polyacrylnitril-Ultrafiltrationsmembranen für Ionenaustausch in der Trinkwasseraufbereitung

Forschungsförderer: Hamburg Innovation

Projektpartner: Helmholtz-Zentrum Geesthacht (Institut für Polymerforschung)

VERANLASSUNG UND ZIEL

Der weltweite Trinkwasserbedarf stieg in den vergangenen 30 Jahren kontinuierlich um ca. 1% Jahr. Nach konservativen Schätzungen wird dieses Wachstum so bis ins Jahr 2050 Bestand haben. Parallel haben im Jahr 2019 etwa 30% der Weltbevölkerung keinen sicheren Zugang zu sauberem Trinkwasser [1]; aber sicheres Trinkwasser und sanitäre Einrichtungen sind als grundlegende Menschenrechte anerkannt. Die Gründe für die schlechte Trinkwasserversorgungssituation weltweit sind vielfältig: Die Rohwasserverfügbarkeit ist durch unzureichendes Wassermanagement häufig nicht ausreichend gegeben (i); der Klimawandel trägt zur weiteren Verschärfung bei (ii); Rohwässer sind durch geogene Kontaminationen (z.B. durch Arsen oder Chrom) bzw. durch unzureichende Aufbereitung von Abwässern (z.B. pathogene Mikroorganismen) kontaminiert (iv); effektive Technologien für eine sichere Trinkwasseraufbereitung sind nicht verfügbar bzw. zu energie- und kostenintensiv (v).

In diesem Spannungsfeld setzt das vorgeschlagene Innovationsprojekt an. Projektziel ist es, auf der Basis einer interdisziplinären Kooperation zwischen dem TUHH-Institut „Wasserressourcen und Wasserversorgung“ und dem Institut für Polymerforschung des Helmholtz-Zentrums Geesthacht (HZG) mit einer neuartigen funktionalisierten Polyacrylnitrilmembran (PAN) ein Trinkwasseraufbereitungssystem zu entwickeln, mit dem zum einen mikrobiologisch sicheres Trinkwasser (i) und gleichzeitig weltweit häufig vorkommende Problemstoffe der Trinkwasseraufbereitung (Arsen, Chrom) entfernt werden können (ii). Arsen ist eine krebserregende Substanz und gehört zu den von der Weltgesundheitsorganisation (WHO) identifizierten 10 höchstprioritären Chemikalien für die öffentliche Gesundheit. Hohe Konzentrationen an Arsen in Grundwässern stellen für mehr als 300 Millionen Menschen in etwa 100 Ländern eine hohe Gesundheitsgefährdung dar [2]. Arsen wird dabei im neutralen pH-Bereich als Arsenat (As(V)) bzw. Oxyanion $[\text{HAsO}_4^{2-}]$ durch Trinkwasser aufgenommen. Die WHO empfiehlt

einen Richtwert von 10 µg/L As [3], der in betroffenen Gebieten um Größenordnungen überschritten wird.

Ein weiterer Problemstoff der weltweiten Trinkwasserbereitstellung ist Chrom. Neben Verunreinigungen durch industrielle Aktivitäten spielt regional die Auswaschung aus chromhaltigen Gesteinen eine große Rolle. In wässrigen Lösungen liegt Chrom im neutralen pH Bereich in dreiwertiger (Cr(III)) oder sechswertiger Form (Cr(VI)) vor. Während Cr(III)-Verbindungen in geringen Mengen essentiell für bestimmte Stoffwechselprozesse des Menschen sind, werden Cr(VI)-Verbindungen als sehr problematisch, weil kanzerogen angesehen. Häufig ist Chrom geogen auch mit Arsen assoziiert; es tritt dann ebenfalls als Oxyanion (CrO_4^{2-}) auf. Für beide Zielstoffe (As, Cr) existieren zwar Aufbereitungstechnologien zur Entfernung. Diese benötigen jedoch zum einen Chemikaliengaben (z.B. Fe (II)/ Fe (III); Al-Salze), zum anderen auch weitere nachgeschaltete Aufbereitungsschritte wie Filtration zur Partikelabtrennung. In entsprechenden Koagulations-Verfahren wird dann hochtoxischer arsen- bzw. chrombeladener Schlamm produziert [2,4]. Für die Arsenatentfernung existieren auch adsorptive Technologien, diese werden aber von anderen Wasserinhaltsstoffen (Partikeln, Ortho-Phosphat, Silikat) und auch von gelösten organischer Stoffe gestört. Entsprechende Adsorbentien auf Eisenhydroxid- bzw. Aluminiumbasis, die nicht regeneriert werden können, sind darüber hinaus sehr kostenintensiv.

Mit dem neuen vorgeschlagenen Verfahren „Smart PAN-UF“ soll nun ein einstufiges Aufbereitungssystem entwickelt werden, das bei niedrigen Betriebsdrücken (max. 0.3 bar Transmembrandruck) arbeitet und das einen vollständigen Partikelrückhalt durch ca. 10-30 nm große PAN Membranporen gewährleistet. Zum Anderen soll das Membranmaterial durch die chemische Nachbehandlung mit entsprechenden Ionenaustausch-Funktionalitäten modifiziert werden, so dass die selektive Entfernung der Oxyanionen Arsenat bzw. Chromat in einem einzigen Aufbereitungsschritt möglich wird. Die vollständige Partikelfiltration durch die Ultrafiltrationsmembran (UF) stellt die perfekte Vorbehandlung für den nachgeschalteten Ionentausch (IX) für Arsenat bzw. Chromat dar. Das Permeat ist frei von pathogenen Bakterien und damit mikrobiologisch sicher.

VORGEHENSWEISE

Abbildung 1 stellt die Forschungsidee schematisch dar. Sowohl die aktive Trennschicht als auch die Stützschiicht der PAN-UF Membran kann durch die chemische Anbindung entsprechender Aminogruppen funktionalisiert werden. So werden Gegenionen (Chlorid / Hydrogencarbonat) in die Polymerstruktur eingebracht. Während des

Filtrationsbetriebs werden Arsenat- bzw. Chromationen gegen Gegenanionen ausgetauscht. Dieser Austausch ist wahrscheinlich sehr selektiv, da die Zieloxyanionen eine Mehrfachladung tragen und bevorzugt zu einfach geladenen Anionen entfernt werden. Des Weiteren werden Bakterien und Viren von der Membran zurückgehalten, weil sie größer als die Porengröße der Membran sind.

Um hohe Ausbeuten zu erreichen, erfolgt der Betrieb im Dead-End Modus. Wenn die Membran mit Arsenat- bzw. Chromationen beladen ist, muss eine Rückspülung erfolgen. Diese ist aufgrund des entstandenen Filterkuchens (Partikelrückhalt) ebenfalls notwendig. Auf diese Weise kann die Regeneration der eingebrachten Ionenaustauscherguppen erfolgen. Die Regeneration kann mit Neutralsalzen (z.B. NaCl) oder durch gesättigte CO₂-Lösung (Kohlensäure über H⁺ bzw. HCO₃⁻) erfolgen.

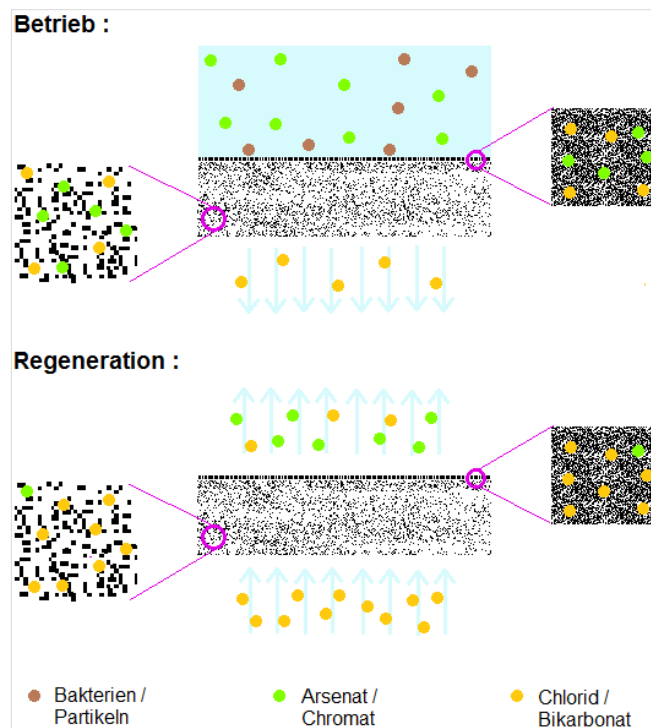


Abbildung 1: Schematische Darstellung der Betrieb und Regeneration von PAN-UF Membran

Das einjährige Kooperationsprojekt zwischen TUHH und HZG soll in fünf Arbeitspaketen durchgeführt werden. Zunächst werden am HZG verfügbare PAN Membranen, die bisher vornehmlich in der Gastrennung als Support Einsatz fanden, hinsichtlich ihrer Materialeigenschaften für die Filtration von wässrigen Lösungen charakterisiert (**AP 1**). Hierfür stehen am Institut B-11 Laborfiltrationsanlagen für Fluxmessung und Rückhaltungsmessungen sowie entsprechende Analytik (Zetapotenzial, Kontaktwinkel, REM, Ionenchromatographie, etc.) zur Verfügung. PAN-Membranen mit

unterschiedlichen Poren können im großen Maßstab am HZG hergestellt und der TUHH zur Verfügung gestellt werden.

Am HZG können weitere Parameter der PAN Membranen bestimmt werden: MWCO (molecular weight cut-off), BET-Oberfläche, insbesondere der Stützschiicht, Oberflächenrauigkeit, etc.). Im zweiten Arbeitspaket (**AP 2**) wird eine am TUHH-Institut B-11 vorhandene Laborpilotanlage für PES-Hohlfaser-UF-Membranen für Rückspüluntersuchungen an PAN-Flachmembranen, so, wie sie vom HZG geliefert werden, umgebaut und adaptiert. Die Laborfiltrationsanlage mit Rückspülfunktionalität ist notwendige Voraussetzung für weitergehende Untersuchungen zur Regenerationsfähigkeit nach Arsenat- bzw. Chromatbeladung des modifizierten PAN Materials. Im dritten Arbeitspaket (**AP3**) werden die PAN Membranen mit geeigneten Eigenschaften für den Einsatz in wässriger Lösung (Input aus AP1) modifiziert. Ziel des AP ist es bei Ultrafiltrationsmembranen aus Polyacrylnitril (PAN) die Nitril- bzw. Cyanogruppen zu funktionalisieren. Durch Hydrolyse und anschließende Reduktion durch Hydrierung kann so eine Amin-Gruppe erhalten werden.

Mit entsprechend hoher Anzahl (pro Monomereinheit eine Nitril-Gruppe) an Amino-Gruppen wäre eine hohe Dichte an positiver Ladung umsetzbar. Durch die Amin-Gruppe sind viele weitere Funktionalisierungen mit Ionenaustauscherguppen möglich. Parallel wird die Beschichtung mit Polydopamin getestet. Inspiriert von den Haftfäden von Miesmuscheln kann mit Dopamin ein ähnlicher Klebefilm im Labor hergestellt werden. Der Vorteil dieser Methode liegt in der schnellen und kostengünstigen Beschichtung der Membran mit Polydopamin. Durch eine weitere Funktionalisierung können schließlich Ionenaustauscher-Funktionalitäten eingeführt werden. Durch eine Vinyl-Michael Addition können bsw. positive Ladungen durch Ionenaustauscher Gruppen auf die Membran eingebracht werden. Im vierten Arbeitspaket (**AP 4**) werden dann die im AP 3 modifizierten Membranen charakterisiert (Oberflächenbeschaffenheit mittels Rasterelektronenmikroskopie, Überprüfung der Funktionalisierung durch ¹H-NMR und FT-IR). In Batchexperimenten mit synthetischen Lösungen von Arsenat bzw. Chromat (vollentsalztes Wasser; Grundwassermodellwässer) werden Wasserfluss- und Rückhaltungsmessungen durchgeführt. Die hergestellten Membranen werden dazu in Amicon-Rührzellen [5] getestet. Die Einflüsse auf Trennverhalten der Rohwasserqualität (Ionenstärke, natürliche Organik) sowie der Betriebsparameter (pH, Druck, Flux, etc) werden in Folge eruiert. Durch die am Institut B-11 in laufenden Forschungsvorhaben etablierte As- bzw. Cr-Analytik (Gröhlich et al. [6],

Usman et al. [7]) können entsprechende Messungen an den modifizierten Membranen umgesetzt werden.

Schließlich werden in der im AP 2 adaptierten Pilotanlagen Regenerationsuntersuchungen mit Neutralsalzlösung bzw. im CO₂ Lösung durchgeführt. Die erzielbaren Beladungsraten für Arsen und Chrom sowie die erreichbaren Regenerationszyklen können auf Grundlage der Versuchsdaten abgeschätzt werden. Neben der Analytik gelöster Wasserinhaltsstoffe soll auch die Charakterisierung des Kolloidrückhalts mittels Nanosight bzw. Flowcytometrie erfolgen.

LITERATUR

- [1] W. (UNESCO W.W.A. Programme), The United Nations World Water Development Report 2019: Leaving No One Behind, UNESCO, Paris, 2019. <https://en.unesco.org/themes/water-security/wwap/wwdr/2019>.
- [2] S. Ghosh (Nath), A. Debsarkar, A. Dutta, Technology alternatives for decontamination of arsenic-rich groundwater—A critical review, *Environmental Technology & Innovation*. 13 (2019) 277–303. doi:10.1016/j.eti.2018.12.003.
- [3] World Health Organization, Arsenic, (2018). <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/arsenic> (accessed April 22, 2019).
- [4] A. Sarkar, B. Paul, The global menace of arsenic and its conventional remediation - A critical review, *Chemosphere*. 158 (2016) 37–49. doi:10.1016/j.chemosphere.2016.05.043.
- [5] Merck KGaA, Rührzellen, (n.d.). http://www.merckmillipore.com/DE/de/product/Amicon-Stirred-Cells,MM_NF-C3259 (accessed April 26, 2019).
- [6] A. Gröhlich, M. Langer, M. Mitrakas, A. Zouboulis, I. Katsoyiannis, M. Ernst, Effect of Organic Matter on Cr(VI) Removal from Groundwaters by Fe(II) Reductive Precipitation for Groundwater Treatment, *Water (Basel)*. 9 (2017). doi:10.3390/w9060389.
- [7] M. Usman, I. Katsoyiannis, M. Mitrakas, A. Zouboulis, M. Ernst, Performance Evaluation of Small Sized Powdered Ferric Hydroxide as Arsenic Adsorbent, *Water (Basel)*. 10 (2018). doi:10.3390/w10070957.

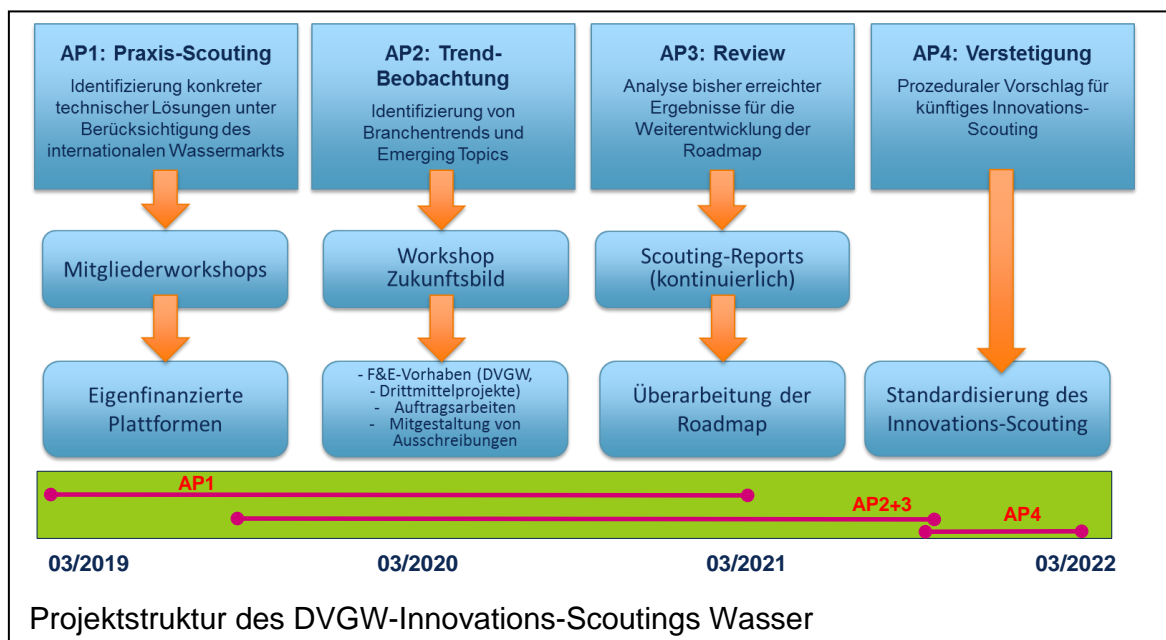
Kontaktperson SMART PAN-UF:
Muhammad Usman; muhammad.usman@tuhh.de

DVGW-Innovations-Scouting Wasser

Forschungsförderer: DVGW

Projektpartner: TZW Karlsruhe, IWW Mülheim, EBI Karlsruhe

Als Bestandteil der neuen Roadmap der DVGW-Forschungsstrategie Wasser 2025 erfolgt im Projekt Innovations-Scouting eine kontinuierliche Überprüfung aktueller Wasser-Forschungsthemen, die in Deutschland relevant sind. Die Erhebung wird auch aktuelle internationale Themen der Praxis und Forschung integrieren. Das Projekt fokussiert dabei auf das Praxis-Scouting (AP1), in dem Mitgliederworkshops und Interviews durchgeführt werden sowie auf Trendbeobachtungen zur Identifizierung von



„Emerging Topics“ und Branchentrends (AP2). Projektziele sind u.a. das verstetigte Scouting für die DVGW-Forschungsstrategie Wasser und Schaffung einer Plattform zum Technologie-Scouting für Wasserversorgungs-unternehmen (AP1). DVGW-TUHH lieferte in Zusammenarbeit mit dem EBI in 2019 eine Aufstellung der aktuellen Forschungsaktivitäten an deutschen Hochschulen in den Themenfeldern: Wasseraufbereitung, -versorgung und -qualität. Durch die neue Initiative der universitären Professuren im Bereich der Siedlungswasserwirtschaft (ProSiWaWi), die im Juli 2019 gegründet wurde, könnten hier weitere Aspekte einfließen. Darüber hinaus erfolgt die Auswertung internationaler Konferenzbeiträge wie bsw. des IWW World Water Congress 2018 oder IWA-Leading Edge Technology Conference 2019.

Kontaktperson DVGW-Innovations-Scouting: Dr. Barbara Wendler, barbara.wendler@tuhh.de

Interne Projekte

Adsorbability of Cr(VI), Cr(III) and humic acid on amorphous ferric hydroxide

Introduction

Chromium is one of the most abundant elements in the earth's crust and is used in a wide range of industrial applications. Mostly for alloy production such as stainless steel. Other industrial applications include chrome-plating for visual appealing design and corrosion protection, leather tanning and the manufacture of paints, pigments, fungicides and pesticides as well as wood preservation. In an aqueous environment Cr(III) and Cr(VI) are the predominant species. While Cr(III) is a natural dietary constituent, Cr(VI) is highly toxic due to its carcinogenic and mutagenic properties (EFSA 2014). Although Cr(VI) is classified a carcinogenic substance by exposure through inhalation, epidemiologic studies of the carcinogenicity of Cr(VI) in humans via oral exposure through drinking water are limited (McLean et al. 2012). As a consequence there is an ongoing discussion about the limit value of chromium in drinking water. In 2003 the World Health Organization (WHO) established a limit value for total chromium in drinking water of 50 µg/l considering the carcinogenic and mutagenic effects by inhalation (WHO 2003). In 2011 the Californian Office of Environmental Health Hazard Assessment (OEHHA) published a recommended public health goal of 0.02 µg/l Cr(VI) in drinking water considering both oral and airborne exposure (OEHHA 2011). This was followed by an enforceable MCL (maximum contaminant level) of 10 µg/l for Cr(VI) in 2014. In May 2017 that limit was invalidated by court's judgement due to a lack of documentation of the economic feasibility of the MCL (California Water Boards 2018). On European level the limit for total chromium in drinking water stated in the European Council Directive 98/83/EC is 50 µg/l (EFSA 2014). Despite the different toxicities of Cr(III) and Cr(VI) no separate limit value for Cr(VI) exists. Currently, a proposal for a revised European drinking water directive is discussed, which would reduce the limit value for total chromium to 25 µg/l within a transition period of 10 years after becoming effective (European Commission 2018). At the Institute of Water Resources and Water Supply at TUHH the influence of humic acid on the reductive precipitation and removal of Cr(VI) from artificial groundwater using Fe(II) was evaluated. Previous jar test have shown that the presence of humic acid has no influence on the conversion of Cr(VI) to Cr(III) but does highly inhibit the precipitation / adsorption of Cr(III) on Fe(III) (Gröhlich et. al., 2017). In a membrane pilot plant tests on the other hand where ferric hydroxide accumulates as sludge, no effect of humic acid (HA) on the removal of Cr(III) was found. Therefore in the present research jar tests are conducted to evaluate the removal of Cr(VI) and Cr(III) from artificial groundwater

through adsorption onto ferric hydroxide. Furthermore, the influence of humic acid on the adsorption process is evaluated.

Method

All experiments were conducted following the protocol sketched in Figure 1. On the first day the NSF water (Amy et. al., 2005) is prepared and left overnight. On the second day volumetric flasks are filled with NSF water shortly below the bottle neck so that the pH meter inserted in the volumetric flask is sufficiently covered by liquid. Then Fe(III) is added into each flask at different doses and the pH is adjusted to 7.5 which leads to the formation of amorphous ferric hydroxide as precipitate. The samples are left overnight to make sure the amorphous ferric hydroxide is sufficiently altered and the solution is stable.

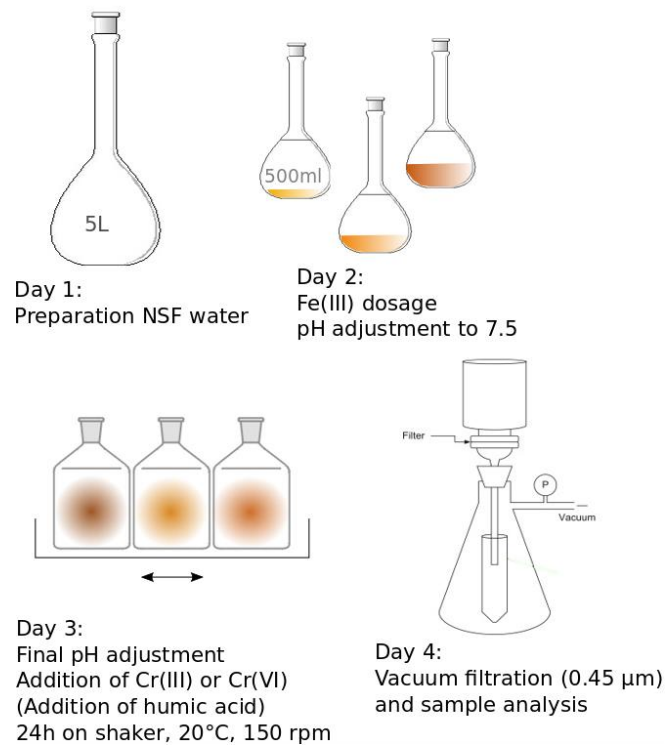


Figure 1: Protocol for adsorption experiments

On the third day the pH is readjusted to 7.5 and in case of experiments with humic acid (Carl Roth) it is added to the solution. Afterwards either Cr(III) or Cr(VI) are added to the sample and the volumetric flask is filled up to 500 ml with NSF water. Next, the samples are refilled in glass bottles closed by ground glass joints and put onto a shaker for 24 hours at a rotational speed of 150 rpm and a temperature of 20°C. 24 hours later the samples are removed from the shaker and filtrated using a filter with a pore size of 0.45 µm. Before the filtration the pH is measured. For filtration the set-up is first rinsed with ultrapure water, then the filter membrane is inserted and again rinsed with ultrapure

water. Afterwards the membrane is rinsed with a few ml of sample to saturate any possible adsorption sites on the filter and the filtration unit. After each filtrated sample the filtration unit is disassembled and all parts in contact with the sample are rinsed with ultrapure water before the next sample is filtrated.

Results

Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. shows a comparison of the results from the experiments with addition of humic acid compared to the experiments conducted without the addition of humic acid. For 1 mg/l DOC and 5 mg/l DOC only one sample was measured. It can be seen that the concentrations decrease with an increasing amount of adsorbent present for all samples whether with or without the addition of humic acid. At a ferric iron concentration of 0.5 g/l the total chromium concentration in the sample with 1 mg/l DOC added is slightly higher than the highest concentration measured without the addition of DOC, but not significantly. At a ferric iron concentration of 1 g/l both total chromium concentrations of the two samples with humic acid are within the range of the total chromium concentrations measured in samples without humic acid. In conclusion, no effect on the removal of Cr(VI) by the addition of DOC can be seen, remaining total chromium concentrations at a lower DOC concentration of 1 mg/l are compared to a high DOC concentration of 5 mg/l.

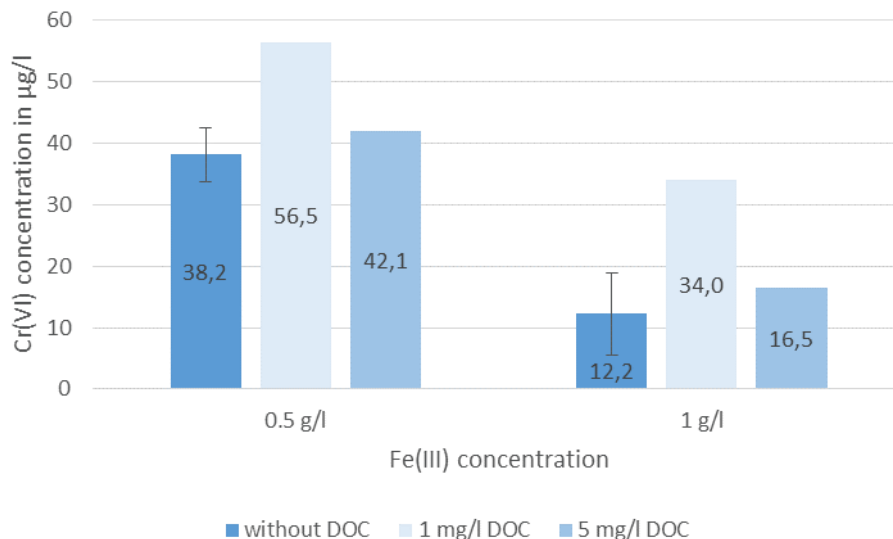


Figure 1: Comparison of residual Cr(VI) concentration with and without DOC, $c_0(\text{Cr(VI)})=100 \mu\text{g/l}$, $\text{pH}=7.5$, adsorption time 24 hours (bars represent mean values, black line represents the range of concentrations measured, for 1 mg/l and 5 mg/L DOC $n=1$, without DOC: $n=2$)

In Figure 2 the measured TOC concentrations in samples with and without added humic acid are displayed. As the humic acid solution used was filtered it is assumed that TOC is equivalent to DOC. In the samples without added humic acid TOC concentrations range from 0.15 mg/l to 1 mg/l. As a contamination with organic material of the inorganic chemicals used in the experiments is unlikely the TOC concentrations found can most likely be attributed to the organic cellulose acetate membrane used during filtration.

The TOC values for the samples with added humic acid are in the same range (0.3 mg/l to 0.5 mg/l). Thereby it can be presumed that dissolved organic carbons were successfully removed by adsorption onto amorphous ferric hydroxide. Regarding the different concentrations of ferric iron there is no significant difference in the remaining DOC concentrations of the samples with added DOC which suggest that a ferric iron concentration of 0.5 g/l was sufficient to remove 5 mg/l DOC from solution. At ferric iron concentrations below 0.5 g/l the addition of humic acid was not evaluated. In conclusion it can be said that the addition of humic acid had no effect on the removal of Cr(VI) at the ferric iron concentrations evaluated and DOC was as well removed from solution.

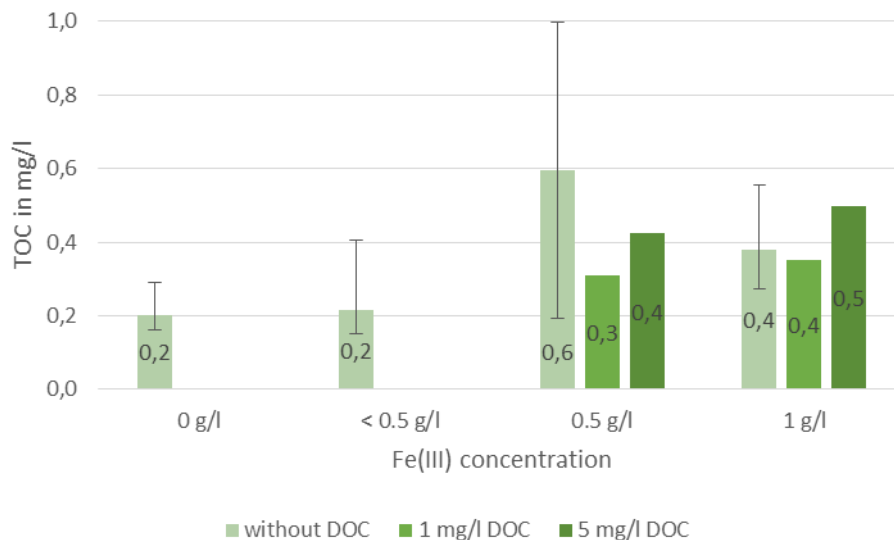


Figure 2: Removal of DOC by ferric hydroxide with Cr(VI) ($c_0=100 \mu\text{g/l}$) present, $\text{pH}=7.5$, adsorption time 24 h (bars represent mean values, black lines represent concentration range, without DOC: 0 g/l $n=4$, <0.5 g/l $n=9$, 0.5 g/l $n=2$, 1 g/l $n=3$, 1 mg/l DOC and 5 mg/l DOC: $n=1$)

LITERATURE

- [1] Amy, G. L. 2005. Adsorbent treatment technologies for arsenic removal. AWWA Research Foundation and American Water Works Association, Denver, Colo.
- [2] California Water Boards. 2018. Chromium-6 Drinking Water MCL. https://www.waterboards.ca.gov/drinking_water/certlic/drinkingwater/Chromium6.html.
- [3] EFSA. 2014. Scientific Opinion on the risks to public health related to the presence of chromium in food and drinking water. EFS2 12: 310. doi:10.2903/j.efsa.2014.3595.
- [4] European Commission. 2018. Proposal for a directive of the European parliament and of the council on the quality of water intended for human consumption (recast). <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/EN/ALL/?uri=CELEX:52017PC0753>.
- [5] Gröhlich A., Langer M., Mitrakas M., Zouboulis A., Katsoyiannis I., Ernst M., MDPI Water, **2017**, 9, 389
- [6] McLean J.E., McNeill L.S., Edwards M.A., Parks J.L, Journal – American Water Works Association, **2012**, 104, 348-357
- [7] OEHHA. 2011. Public Health Goal for Hexavalent Chromium (Cr VI) in Drinking Water. <https://oehha.ca.gov/media/downloads/water/chemicals/phg/cr6phg072911.pdf>.
- [8] WHO. 2003. Chromium in drinking-water: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality. https://www.who.int/water_sanitation_health/publications/chromium/en/.

Grundwasserbehandlung zur Entfernung von Chrom, Kontaktperson:
Margarethe Langer; margarethe.langer@tuhh.de

Application of hybrid adsorption-membrane system for arsenic removal from drinking water

Performance evaluation of micro-sized iron oxide-based adsorbents in terms of adsorption capacity through batch adsorption isotherm experiments

Forschungsförderer: Deutscher Akademischer Austauschdienst

Kooperationspartner: Higher Education Commission (HEC) of Pakistan

INTRODUCTION

Arsenic (As) is a major drinking water contaminant in many countries causing serious health hazards and therefore, attempts are being made to remove it so that people have safe drinking water supplies. The granular fractions of iron oxy-hydroxide-based adsorbents have been tested to remove arsenic from drinking water sources using fixed bed adsorption filters (Thirunavukkarasu et al. 2003). Micro-sized fractions of iron oxy-hydroxides cannot be used in fixed bed filters because of clogging of the fixed beds in adsorption filters, causing an increased pressure head, thereby increasing energy costs and maintenance and, hence, reducing the system performance. For example, micro-sized fraction of granular ferric hydroxide (GFH), termed μ GFH and tetravalent manganese ferrihydroxide (TMF), termed μ TMF generated during the industrial production of GFH and kilogram-scale synthesis of TMF, respectively.

In this project, the use of micro-sized fractions of adsorbents is investigated and its application is proposed in a combined unit with low-pressure membrane filtration to create an innovative hybrid treatment process, which could reduce costs of treatment by using low-cost adsorbents. Low-pressure membrane processes, such as microfiltration (MF) or even ultrafiltration (UF), have a reasonable energy consumption and in general, produce excellent hygienic quality treated water with a rather controllable membrane fouling at moderate capital costs (Katsoyiannis et al. 2013). A study of Drouiche et al. (2001) on economic performance of ultrafiltration membrane process indicated that a drinking water system (480 m³ /day) treating surface water in the Kabylia region of Algeria incurred a total cost of 0.235\$/m³ including capital, energy (0.010\$/m³), membrane cleaning and replacement costs.

The primary objective of study is to exploit the performance of μ GFH and μ TMF in submerged membrane adsorption hybrid systems (SMAHS) for As(V) removal from drinking water at varying operating conditions. Moreover, the applied adsorbent media was characterized to better understand adsorption behavior.

MATERIAL AND METHODS

μ GFH was obtained from GEH Wasserchemie GmbH & Co, Osnabrück, Germany, and TMF was kindly supplied by colleague Manassis Mitrakas from Aristotle University of Thessaloniki (Tresintsi et al. 2013). μ GFH is a by-product generated during the industrial production of GFH, which is produced from a ferric chloride solution by neutralization and precipitation with sodium hydroxide (Thirunavukkarasu et al. 2003), while preparation of μ TMF involves the co-precipitation of FeSO_4 and KMnO_4 in a kilogram-scale continuous process.

Submerged membrane adsorption hybrid system

A self-assembled MF membrane module was made with hollow fiber outside-in PVDF-type membrane (Microzamicrofilter, Pall membrane) with specifications of 0.1 μm nominal pore size and 0.018 m^2 was used in SMAHS to separate the loaded adsorbent particles (Fig. 1). The feed solution was prepared using NSF water spiked with As(V) to adjust a concentration of 190 $\mu\text{g/L}$ and the pH of the solution was maintained at 8 ± 0.1 . The SMAHS experiments were carried out in a continuous flow operation.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of adsorbents

Table 1 summarizes the physicochemical data derived by own analyses for both applied adsorbents.

Table 1: Main physicochemical characteristics of used adsorbent media

| Media | Moisture content (%) | Fe content (wt %) | BET surface area (m^2/g) | Pore volume (mL/g) | Mean particle size (μm) | Surface charge density ($\text{mmol OH}^-/\text{g}$) | pH at isoelectric point, pH_{IEP} |
|-----------|----------------------|-------------------|--|-------------------------------|--------------------------------------|--|---|
| μ GFH | $\sim 50 \pm 2$ | 59.8 | 283 ± 3 | 0.28 | 78.4 | 0.9 | 7.8 ± 0.2 |
| μ TMF | ~ 5 | 44.5 | 178 ± 8 | 0.35 | 40.0 | 2.7 ^a | 7.2 ± 0.1^a |

^a(Tresintsi et al. 2013).

As it can be seen in table 1, both materials present a quite high Fe content and surface area. The results are similar to results of other studies. The determined BET surface area and Fe content of μ TMF were 187 m^2/g and 38.1 wt%, respectively (Tresintsi et al. 2013), while the BET surface area of μ GFH reported by Hilbrandt et al. (2018) is $304 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$. Both adsorbents have quite high Fe content, which is important regarding their adsorptive capacity, since the adsorption of arsenic takes place mainly because of the iron-based adsorption sites.

Effect of contact time

Batch adsorption kinetics experiments were conducted to study the effect of contact time on the rate of adsorption of As(V) onto adsorbent media (Fig. 2). The calculated k_2 values for the initial contact time of ≤ 3 h for μ TMF and μ GFH are 0.02 and 0.01 L/(mg*h), respectively (Table 2). The higher value of k_2 for μ TMF indicates the faster adsorption rate.

As(V) removal using submerged membrane adsorption hybrid system

In the following section, the influence of several operational parameters have been studied, in order to define the optimum conditions for efficient operation of the hybrid treatment system.

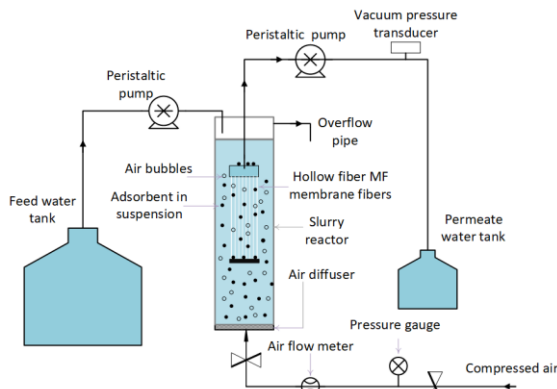


Fig. 1: Schematic diagram of the submerged membrane adsorption hybrid system.

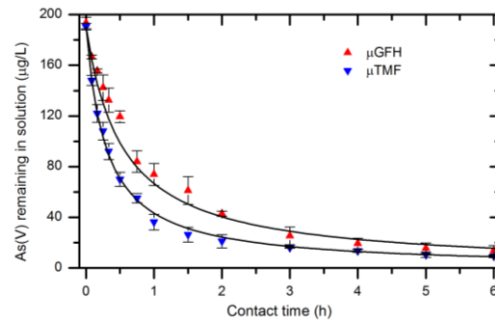


Fig. 2: Effect of contact time on As(V) adsorption rate onto adsorbents in NSF water.

Table 2: The first and second-order rate constants (k_1 & k_2) for the two adsorbents with different contact time.

| Media | First-order kinetic equation for | | | | Second-order kinetic equation for | | | |
|-----------|----------------------------------|-------|----------------------------|-------|-----------------------------------|-------|----------------------------|-------|
| | contact time (≤ 3 h) | | contact time (≤ 6 h) | | contact time (≤ 3 h) | | contact time (≤ 6 h) | |
| | k_1 (L/mg*h) | R^2 | k_1 (L/mg*h) | R^2 | k_2 (L/mg*h) | R^2 | k_2 (L/mg*h) | R^2 |
| μ GFH | 1.06 | 0.68 | 0.53 | 0.86 | 0.010 | 0.95 | 0.014 | 0.99 |
| μ TMF | 0.74 | 0.95 | 0.65 | 0.50 | 0.020 | 0.99 | 0.018 | 0.99 |

Hydrodynamic conditions / Influence of air bubbling rate

Jia et al. (2006) reported during adsorption of Atrazine on PAC that mass transfer in the liquid film surrounding the adsorbent particle is very sensitive to air bubbling rate and therefore, optimum air bubbling rate should be achieved for better removal of pollutant via adsorption in SMAHS. Fig. 3 shows the effect of air bubbling rates on As(V) concentration profiles.

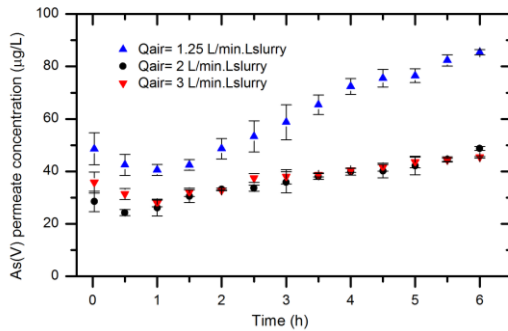


Fig. 3: As(V) concentration in permeate over time in the SMAHS with μ GFH for varying air bubbling rates with As(V)= 190 μ g/L, adsorbent dosage= 1 g/L, membrane flux = 20 L/(m².h).

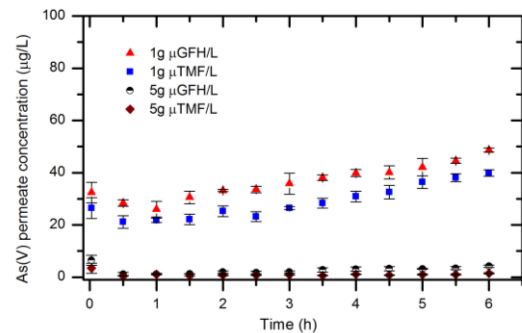


Fig. 4: As(V) concentration in permeate over time in the SMAHS with μ GFH and μ TMF for adsorbent dosages of 1 and 5 g/L with initial As(V) concentration of 190 μ g/L.

Influence of adsorbent dosage

In this section, the evaluation of the adsorption media in the SMAHS was studied in terms of its ability to decrease the As(V) permeate concentration below the drinking water guideline value of 10 μ g/L (termed $Q_{10, \text{SMAHS}}$ hereafter), rather than to enhance the maximum capacity (Q_{max}), which provides marginal information on ability of a specific adsorbent to reach guideline value set by WHO. At an adsorbent dosage of 1 g/L, over 80% As(V) removal efficiency was obtained but As(V) concentration in the permeate exceeded the desire 10 μ g/L WHO guideline value. Therefore, the amount of adsorbent initially dosed into the slurry reactor was increased to 5 g/L from 1 g/L to guarantee the As(V) permeate concentration below the WHO guideline value of 10 μ g/L (Fig. 4).

Influence of hydraulic residence time

The residence time is a limiting factor in the slurry reactor as the adsorption kinetic plot (Fig. 2) shows that As(V) removal rate increased with increasing contact time. Therefore, the influence of hydraulic residence time has been investigated at water fluxes of 10 L/(m² h) and 20 L/(m² h) (Fig. 5). The hydraulic retention times of As(V) in the slurry reactor were 2.8h and 5.6h at 20 L/(m² h) and 10 L/(m² h), respectively. As the performance of μ TMF is better in the SMAHS and it is therefore concluded that either particle size or surface charge characteristics or both have significant influence on As(V) concentration profiles, even though μ GFH has higher BET surface area and IEP than μ TMF.

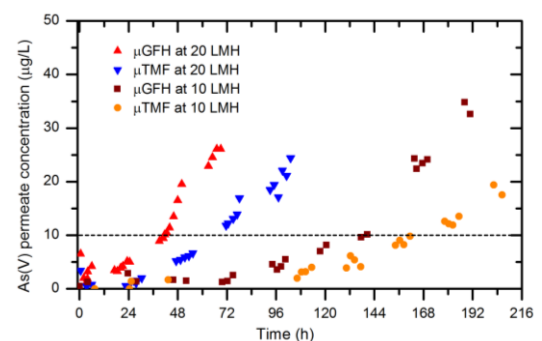


Fig. 5: As(V) concentration in permeate vs. operation time for adsorbent dosages of 5 g/L. The dashed line indicates the WHO guideline value for arsenic in drinking water.

Currently the work focusses on development of mathematical models to predict the As(V) permeate concentration profiles in a continuous flow hybrid system and also on optimization of process variables.

REFERENCES

Drouiche M, Lounici H, Belhocine D, Grib H, Piron D, Mameri N (2001). Water SA 27(2):199–204

Jia Y, Wang R, Fane A (2006). Chemical Engineering Journal 116:53–59

Thirunavukkarasu OS, Viraraghavan T, Subramanian KS (2003). WSA 29(2).

Tresintsi S, Simeonidis K, Estradé S, Martinez-Boubeta C, Vourlias G, Pinakidou F, Katsikini M, Paloura EC, Stavropoulos G, Mitrakas M (2013). Environmental science & technology 47(17)

Arsenic removal Kontaktperson:
Muhammad Usman; muhammad.usman@tuhh.de

LbL-Oberflächenmodifizierung von UF-Kapillarmembranen

VERANLASSUNG UND ZIEL

Durch die Deposition von Polyelektrolyten auf der aktiven Membranfläche, der sog. Layer-by-Layer (LbL) – Oberflächenmodifizierung, werden sowohl Material- [1] als auch Trenneigenschaften [2] der Membran verändert. Damit ist es möglich, eine Ultrafiltrationsmembran (UF) so zu modifizieren, dass ein Rückhalt für gelöste Wasserinhaltsstoffe wie z.B. Härte oder Sulfat möglich ist. Dabei können gleichzeitig die Vorteile einer UF-Membran gegenüber einer kommerziellen Nanofiltrationsmembran beibehalten werden. Neben der höheren Permeabilität können diese Membranen bei niedrigeren Drücken betrieben werden und sind somit energie- und kosteneffizienter als konventionelle Nanofiltration bzw. Umkehrosmose Systeme.

VORGEHENSWEISE

Nach einer Reihe von Experimenten mit UF-Kapillarmembranen stellte sich die folgende LbL-Beschichtung als erfolgreich heraus und wurde für nachfolgende Versuche eingesetzt: Die Beschichtung erfolgt mit den Polyelektrolyten PDADMAC (Polydiallyldimethylammonium-chlorid) und PSS (Poly-(natrium-4-styrolsulfonat)) bei einem pH-Wert von ca. 6 sowie einer Ionenstärke von 0,1 M NaCl für 2 Minuten pro Schicht. Diese Randbedingungen führen bei Beschichtung mit 8 Doppelschichten (DL) zu einem 70-80%igen Rückhalt eines zweiwertigen Ions (Sulfat) und einer Permeabilität von ca. 12 L/(m²*h*bar). Wenn die Beschichtung unter 1 bar Druck durchgeführt wird, führt das offensichtlich zu dichteren und stabileren Schichten, die auch bei mehrfachem Rückspülen der Membran stabil bleiben.

Die modifizierten Membranen unterscheiden sich nicht nur hinsichtlich der Permeabilität und des Rückhaltes von den unbeschichteten Membranen, sondern auch in ihren Materialeigenschaften, wie z.B. dem Molecular Weight Cut Off [3], dem Kontaktwinkel [4] und dem Zetapotential [5].

In Kapillaren gestaltet sich die Messung des Zetapotentials bei Hohlfasermembranen mit mehreren Kanälen schwierig, da in vorhandenen Messzellen in der Regel nur einzelne Hohlfasern mit einem begrenzten Außendurchmesser vermessen werden können [6]. Daher musste eine Methode zur Vermessung der verwendeten Membran entwickelt werden.

Material und Methodenentwicklung

Die Membran ist die Multibore® Membranen der Fa. Inge, mit 7 Einzelkapillaren und besteht aus Polyethersulfon (PES). Sie hat laut Herstellerangaben einen MWCO von ca. 100 kDa. Die Membranen wurden mit 8 Doppelschichten der Polyelektrolyten PDADMAC (Polydiallyldimethyl-ammoniumchlorid) und PSS (Poly-(natrium-4-styrolsulfonat)) beschichtet.

Zetapotential Messung:

Die Zetapotential Messung wurde mit dem SurPASSElectrokinetic Analyzer der Fa. Anton Paar durchgeführt. Da zylindrische Messzellen sich im SurPASS nur mit der Streaming Potential Methode messen lassen, wurden auch die Vergleichsmessungen für die Flachmembranen mit derselben Methode durchgeführt:

Um Hohlfasermembranen im Gerät untersuchen zu können, muss eine geeignete Messzelle vorhanden sein. Wie zuvor erwähnt, gibt es für dieses Gerät nur Messzellen mit denen sich Einzelfasern von einem maximalen Gesamtdurchmesser von 2 mm untersuchen lassen. Des Weiteren wird für die Messung ein Druckgradient von 200-400 mbar über die Länge der Membran benötigt. Da die Hohlfasermembran aus mehreren Kapillaren besteht, muss die Länge der Membranfaser so gewählt werden, dass dieser Druckverlust trotz des großen Gesamtdurchmessers erreicht werden kann. Dies wäre bei den vorhandenen Messzellen nicht gewährleistet, so dass eine Adaption nicht nur hinsichtlich des Durchmessers, sondern auch der Länge nötig war. Ein weiteres Problem bei der Vermessung der Ultrafiltrationsmembranen ergab sich dadurch, dass bei einem aufgebrauchten Druck von 200-400 mbar schon eine Filtration durch die Membran stattfindet und so die Untersuchungslösung durch die Membran permeiert. Um das zu verhindern, mussten also nicht nur die Verbindung zu den Elektroden des SurPASS überbrückt werden, es musste auch sichergestellt werden, dass der Druck nicht durch austretendes Permeat unterschritten und die Messung abgebrochen wird.

Nach mehreren Versuchen mit unterschiedlichen Hilfsmitteln wie Schläuchen, Rohren, Zwischenstücken etc., konnte eine erfolgreiche Messmethode für die Kapillarmembranen adaptiert werden. Dazu wird die Membran in einen Schlauch geschoben, dessen Innendurchmesser dem Außendurchmesser der Membranfaser entspricht. Über zwei verschiedene Verbindungsstücke aus flexiblem Schlauch kann die Membran dann mit den Elektroden verbunden werden, ohne dass Undichtigkeiten im System auftreten. Um den benötigten Druckverlust in den Kapillaren mit einem Durchmesser von 0,9 mm zu erreichen, muss das Membranstück 8 cm lang sein. Bei dieser Länge kann dann ein Druckgradient von 200 mbar erreicht werden.

ERGEBNISSE

Zunächst wurden zwei unbeschichtete Membranen, die Kapillarmembran und eine vergleichbare Flachmembran untersucht. Beide Membranen bestehen aus Polyethersulfon und haben eine ähnliche Trenngrenze bzw. Porengröße (Herstellerangaben). Erwartet wurde daher ein ähnlicher Verlauf der Zetapotentialmessungen der beiden Membranen. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abbildung 11 dargestellt.

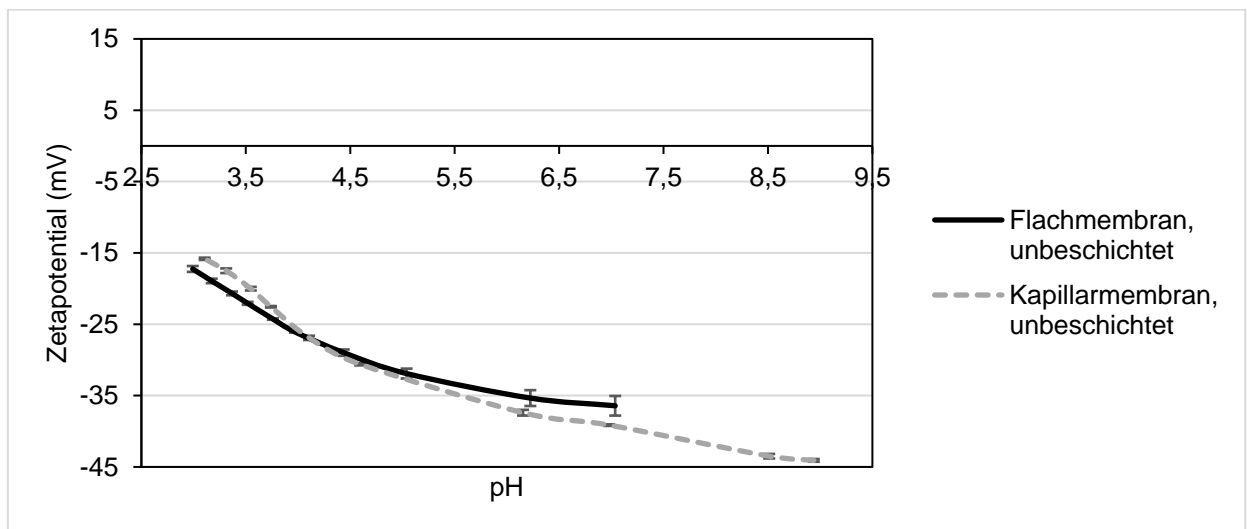


Abbildung 1: Zetapotentialmessungen der unbeschichteten Kapillar- und Flachmembran

Beide Membranen weisen über alle gemessenen pH-Werte ein negatives Zetapotential auf. Bei pH 3 liegen die Werte bei ca. -18 mV und verschieben sich bei steigendem pH-Wert weiter ins Negative, bis sie bei der Kapillarmembran bei einem pH von ca. 9 einen Wert von ca. -43 mV erreichen. Der Kurvenverlauf der Kapillar- und der Flachmembran ist dabei sehr ähnlich. Das zeigt, dass die Adaption der Messmethode zur Untersuchung des Zetapotentials in Kapillarmembranen erfolgreich war. Zur Prüfung der Plausibilität wurde die Messung mehrfach wiederholt und die Ergebnisse bestätigt.

Um die Methode auch für die LbL-modifizierte Membranen zu überprüfen wurden beide Membrantypen wie zuvor beschrieben mit 8 Doppelschichten der Polyelektrolyte PDADMAC und PSS beschichtet und das Zetapotential gemessen (Abbildung 2).

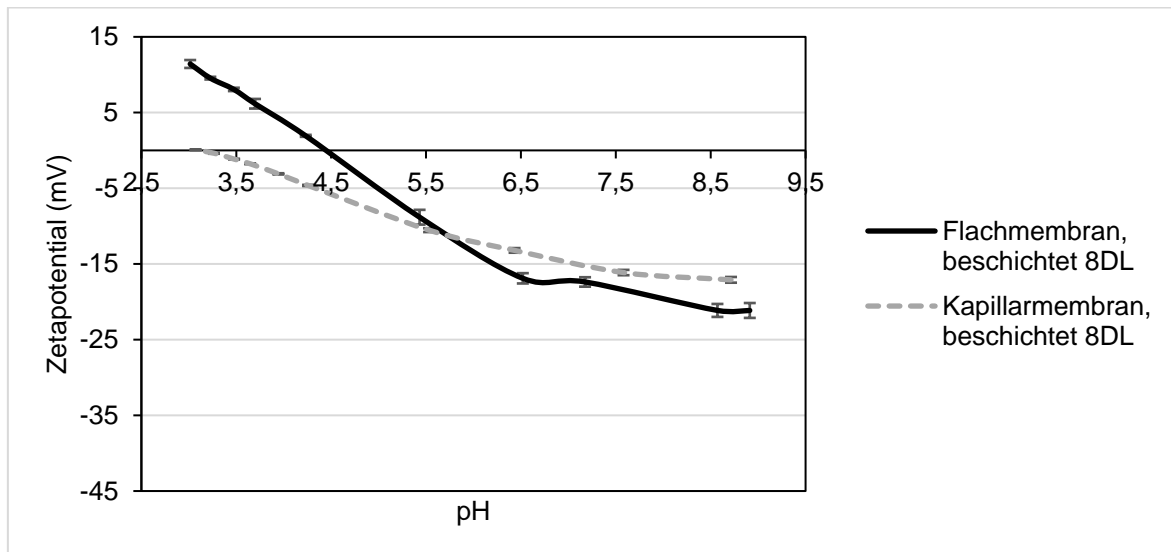


Abbildung 2: Zetapotentialmessungen der beschichteten Kapillar- und Flachmembran

Bei beiden Membranen zeigt sich die Verschiebung des Zetapotentials durch die Beschichtung. Auch wenn sich ein ähnlicher Kurvenverlauf für beide Membranen erkennen lässt, werden doch einige Unterschiede deutlich. Bei der Flachmembran liegt das Zetapotential bei einem pH-Wert von 3 bei ca. +12 mV, erreicht den isoelektrischen Punkt bei pH 4,5 und sinkt mit steigendem pH ab bis auf ca. -20 mV bei pH 9. Bei der Kapillarmembran hingegen liegt der isoelektrische Punkt bei pH 3. Das Zetapotential sinkt im Folgenden stetig ab bis auf ca. -17 mV bei pH 8,5. Diese Unterschiede sind vermutlich auf eine uneinheitliche Beschichtung der Flachmembranen zurückzuführen. Wahrscheinlich ist, dass das Einströmen der Lösung in die Zelle durch nur einen Schlauch nicht für einen ausreichenden Austausch der Beschichtungslösungen gesorgt hat und dadurch die Beschichtung nicht auf der gesamten Membranfläche homogen war. Dies spiegelte sich in den Messungen des Zetapotentials von mehreren Membranstücken derselben Membran wieder.

Da die Kurvenverläufe aber einen ähnlichen Verlauf haben und die Methode zuvor schon für die unbeschichteten Membranen erfolgreich adaptiert wurde, lässt sich von der Plausibilität der Ergebnisse für die Kapillarmembran ausgehen.

FAZIT UND AUSBLICK

Da das Zetapotential von Kapillarmembranen mit mehreren Kanälen mit dem bestehenden Messsystem für den SurPASSElectrokinetic Analyzer nicht untersucht werden konnte, sollte in dieser Methodenentwicklung die Messmethode von

Flachmembranen auf die Kapillarmembranen adaptiert werden. Dies konnte durch verschiedene Anpassungen und die Konstruktion einer neuen Messzelle erfolgreich umgesetzt werden. In den Messungen zeigte sich eine sehr hohe Übereinstimmung der Werte für das Zetapotential der unbeschichteten Flach- und der Kapillarmembranen. Beide Membrantypen weisen ein negatives Potential über den gesamten pH-Bereich auf (-43 mV bei pH 8,5 und -18mV bei pH 3). Dabei stimmen die Kurvenverläufe weitestgehend überein. Die Messungen der beschichteten Flach- und Kapillarmembranen zeigen einen ähnlichen Trend, weichen allerdings voneinander ab. Dies ist wahrscheinlich nicht auf die Messmethode des Zetapotentials zurückzuführen, sondern auf leichte Unterschiede bei der Beschichtung der Flachmembranen.

Durch die erfolgreiche Adaption der Messmethode konnten auch erste Rückschlüsse auf die Veränderung des Zetapotentials durch die LbL-Modifizierung der Membranen gezogen werden. Durch die Beschichtung wird das Zetapotential der Membran in einen weniger negativen Bereich verschoben (-17 mV bei pH 8,5 und 0 mV bei pH 3) und erreicht bei pH 3 den isoelektrischen Punkt, an dem die Nettoladung der Membran 0 mV beträgt. Mit der Adaption der Zetapotentialmessung für Kapillarmembranen mit mehreren Kanälen konnte so eine Methode etabliert werden, die zur Charakterisierung der modifizierten Membranen eingesetzt werden kann.

LITERATUR

- [1] Joseph N., Ahmadiannamini P., Hoogenboom R., Vankelecom I. F. J. (2014): Layer-by-layerpreparation of polyelectrolyte multilayer membranes for separation. In *Polym. Chem.* 5 (6), pp. 1817–1831.
- [2] Dillmann S., Ernst M. (2019): Untersuchungen zum Einfluss von Beschichtungsparametern auf die Wirksamkeit der LbL-Oberflächenmodifizierung von UF-Kapillarmembranen. Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft 2019, Erfurt
- [3] Menne D. (2017): Layer-by-Layer Design of Nanofiltration Membranes. Doctoral Thesis. Technische Hochschule Aachen. Faculty of Mechanical Engineering.
- [4] Mulyati S., Takagi R., Fujii A., Ohmukai Y., Matsuyama H. (2013): Simultaneous improvement of the monovalent anion selectivity and antifouling properties of an anion exchange membrane in an electro dialysis process, using polyelectrolyte multilayer deposition. In *Journal of Membrane Science* 431, pp. 113–120.

- [5] Adusumilli M., Bruening M.L. (2009): Variation of ion-exchange capacity, zeta potential, and ion-transport selectivities with the number of layers in a multilayer polyelectrolyte film. In *Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids* 25 (13), pp. 7478–7485.
- [6] Luxbacher, T. (2012): Assessment of Surface Charge for Polymer Hollow Fibre Membranes. In *Procedia Engineering* 44, pp. 1440–1442.

LbL-Modifikation Kontaktperson:
Saskia Dillmann, saskia.dillmann@tuhh.de

Aktivitäten zur Projektentwicklung

MoDiCon

Online Monitoring and Digital Control in drinking water distribution systems

Im März 2019 wurde zusammen mit Partnern aus Technion (Israel Institute of Technology), der Technischen Universität Ilmenau sowie Hamburg Wasser und bbeMoldaenke GmbH als assoziierte Partner im Rahmen der BMBF-MOST Bekanntmachung „The German-Israeli Water Technology Cooperation Program: Call For Joint Proposals for 2019“ der Projektantrag MoDiCon eingereicht.

Das übergeordnete Ziel des MoDiCon-Projekts besteht in der Entwicklung eines digitalen Online-Überwachungssystems mit Modellierung von Wasserqualitätsparametern in Wasserversorgungssystemen (WVS) in Echtzeit, welches automatisiert auf Veränderungen in der Wasserqualität in einem WVS reagieren kann. Innovative Sensortechnologien (Fluoreszenzmessung und Durchflusszytometrie (FC)) werden getestet und fortentwickelt für die In-situ-Quantifizierung von Bakterien und gelösten organischen Substanzen (dissolved organic carbon, DOC bzw. natural organic matter, NOM), die digital mit Echtzeitsimulationen und optimaler Steuerung der Hydraulik und Wasserqualitätsparameter des Versorgungsnetzes verknüpft werden. Der Transport von Bakterien, gelöster organischer Stoffe und potentiell gefährlichen Substanzen im WVS wird simuliert und ein Algorithmus für eine schnelle Abschätzung von optimalen Steuerstrategien im Falle einer unerwünschten Veränderung der Wasserqualität entwickelt. Diese Strategien sollen autonome Schadenbegrenzungsaktionen beinhalten, wie beispielsweise die Dosierung von Desinfektionsmitteln an optimalen Stellen im WVS (i), das Öffnen bzw. Schließen von Ventilen (ii), die Anpassung von Pumpenfördergeschwindigkeiten bzw. -durchflüssen (iii). Auf diese Weise kann auch ein potentiell gefährdeter Bevölkerungsanteil, der ggf. gesundheitsschädlichem Trinkwasser ausgesetzt wäre, rasch ermittelt und gesichert werden. Somit wird ein Online-System zur gezielten Frühwarnung und Steuerung möglich. Nach erfolgreicher Evaluierung der Projektskizze wurde im Februar 2020 ein Vollantrag eingereicht.

Kontrisol

Konzentrate aus der Trinkwasseraufbereitung –

Lösungsansätze für die technischen, rechtlichen und wirtschaftlichen Hemmnisse beim Einsatz von NF/RO-Prozessen in der Trinkwasseraufbereitung

Im März 2019 wurde das BMBF Forschungsvorhaben Kontrisol in Kooperation mit IWW Mülheim, dem TZW Karlsruhe und einer Reihe weiterer Partner eingereicht und im gleichen Jahr bewilligt (siehe 2.6).

Smart UF-PAN - C4T

Im April 2019 wurde das Kleinvorhaben Smart-UF PAN in Kooperation mit dem HZG Institut für Polymerforschung beantragt und im gleichen Jahr bewilligt (siehe 2.7).

Selmo-HF

Selective Oxy-anion Removal from Drinking Waters by modified Hollow Fiber Membranes

Selmo-HF research proposal was prepared together with the Institute for Polymer Research of the Helmholtz Centre Geesthacht and submitted to the TUHH in the framework of the i3 call in June 2019. The application was submitted as a follow up for the SMART PAN-UF research project for another two years. The developed functionalisation techniques and the findings from flat sheet membrane characterisation and testing gained during SMART-PAN UF shall be exploited to produce functionalised hollow fiber membranes as part of Selmo-HF. The produced hollow fiber membranes shall be studied, tested (in the pilot-setup at TUHH) and optimised for the removal of oxy-anions of arsenic and chromium from drinking water. The proposal was evaluated positively and the Selmo-HF project will start in July 2020.

FiBuMem

Smart hybrid process for water treatment coupling fine-bubble, ozone and membrane applications

The research proposal FiBuMem was prepared jointly by the research consortium involving: (i) TUHH B-11 (coordinator); (ii) Keio University, Japan; (iii) TUHH Institute of Multiphase Flows; (iv) Jerzy Haber Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Poland; and (v) Institute of Chemical Process Fundamentals of the CAS, Czech Republic, and submitted in June 2019 within the framework of the 6th Joint Call on “Smart Water Management for Sustainable Society” from EIG CONCERT-Japan. The research proposal also involved associate partners from industry: (i) Xylem Services GmbH, Germany; (ii) CERAFILTEC Germany GmbH; (iii) ENVI-PUR s.r.o., Czech Republic; and (iv) Ligaric Co. Ltd., Japan. The aim of the FiBuMem project is the joint development of an innovative hybrid water treatment process coupling FB technology with membrane processes. Expected advantages of the combination are: (i) improvement in cleaning capacity of surfactants or reduction in fouling tendency for membrane processes by applying air FBs in feed waters and/or in backwash waters; (ii) increase in the potential and effectiveness for the oxidation of trace organic pollutants and antibiotic resistance by applying ozone FBs prior to membrane filtration; and (iii) interaction of ozone FBs and membrane materials may catalyse the oxidation reactions for target organic compounds that will otherwise not be oxidized and removed. Unfortunately the proposal was rejected by the EIG Secretary in Oct. 2019.

FITWAS

Wiederverwendung von Filterspülwässern aus der Grundwasseraufbereitung zur Sicherung der Trinkwasserversorgung

Ziel des FITWAS-Projektes ist es zum einen, durch die Wiederverwendung von Filterspülwässern aus der Grundwasseraufbereitung die Verfügbarkeit von Trinkwasser zu erhöhen. Hierzu soll ein umfassendes Betriebskonzept einschließlich eines neuartigen Membranverfahrens entwickelt werden. Zum anderen gilt es das hohe Verwertungspotenzial zu heben, das der Filterschlamm bietet. Dabei müssen die Randbedingungen zur Sicherung der Qualität des rückgewonnenen Wassers sowie des Filterschlammprodukts sowie die rechtliche Situation mit berücksichtigt werden.

FITWAS wurde im Sept. 2019 im Programm Wasser:N des BMBF beantragt. Als Verbundprojektspartner sind Hamburg Wasser, OOWV, UBA sowie zwei KMU vorgesehen.

Anlage

Liste der laufenden drittmittelfinanzierten F&E – Vorhaben 2019

| Projektträger | Vorhabentitel | Projektende |
|--------------------|--|-------------|
| DVGW | Weiterentwicklung und Validierung der Durchflusszytometrie als schnelle Detektionsmethode für Bakterien in Roh- und Trinkwasser (FlowDetect) | 31.03.2020 |
| DFG | Einfluss des Oberflächenpotentials von leitfähigen Polymermembranen (ZETA-Membran) auf das Fouling- und Trennverhalten in der Wasseraufbereitung | 30.06.2020 |
| IFB Hamburg | Entwicklung eines Wasserfilters für den selektiven Rückhalt von Mikroverunreinigungen (Mikroschadstoff-Filter) | 30.06.2020 |
| Hamburg Innovation | Novel Functionalised Polyacrylonitrile Ultrafiltration Ion Exchange Membranes for Drinking Water Treatment (SMART PAN-UF) | 30.06.2020 |
| DVGW | Einsatzmöglichkeiten und Einsatzgrenzen von Verfahren zur Verringerung unerwünschter DOC Anteile (Entfärbung) in huminstoffreichen Grundwässern – COL_EX | 31.03.2021 |
| BMWi /DVGW | Aufbereitung von Grundwässern mit erhöhtem Sulfatgehalt: Innovative Optionen und Grenzen eines ressourcen- und insbesondere energieeffizienten Trinkwassermanagements SULEMAN | 31.05.2021 |
| DVGW | Innovations-Scouting Wasser | 28.02.2022 |
| FHH / TUHH | Selective Oxy-anion Removal from Drinking Waters by modified Hollow Fiber Membranes | 22.06.2022 |
| BMBF/ DVGW | Concentrates from drinking water treatment - approaches to solving the technical, legal and economic obstacles to the use of NF/RO processes in drinking water treatment (KonTriSol) | 31.08.2022 |

Veröffentlichungen 2019

Veröffentlichungen in referierten nationalen und internationalen wissenschaftlichen Zeitschriften

- Sanna, A.; Kaltschmitt, M.; Ernst, M.: PV-betriebene Umkehrosmoseanlage zur Meerwasserentsalzung – Modellierung und Analyse verschiedener Energieversorgungsvarianten. Chemie-Ingenieur-Technik, 91(2019), 1853-1873. DOI: 10.1002/cite.201900095
- Fillinger, L.; Hug, K.; Trimbach, A.; Wang, H.; Kellermann, C.; Meyer, A.; Bendinger, B.; Griebler, C.: The D-A-(C) index: A practical approach towards the microbiological-ecological monitoring of groundwater ecosystems, Water Research (163): 114902 (2019-10-15)
- Tolkou, A.K.; Mitrakas, M.; Katsoyiannis, I.A.; Ernst, M.; Zouboulis, A.I.: Fluoride removal from water by composite Al/Fe/Si/Mg pre-polymerized coagulants: Characterization and application. Chemosphere, 231(2019), 528-537. DOI: 10.1016/j.chemosphere.2019.05.183

Veröffentlichungen in nichtreferierten nationalen und internationalen wissenschaftlichen Zeitschriften bzw. Konferenzbänden

- Dillmann S., Ernst M.: Untersuchungen zum Einfluss von Beschichtungsparametern auf die Wirksamkeit der LbL-Oberflächenmodifizierung von UF-Kapillarmembranen. GDCh Tagung, In Tagungsband: Wasser 2019: Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft - Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.; May 27-29, 2019, Erfurt, pp. 300–305 (2019)
- Kämmler, J.; Ernst, M.; Wendler, B.; Preda, L.: Batch Ozonation of Groundwater NOM. 8th Late Summer Workshop of the Water Chemistry Society, Haltern am See, Posterbeitrag(2019)
- Kämmler, J.; Wendler, B.; Ernst, M.: Selective Reduction of Organics in Humic-rich Groundwaters by Ozone. 6. Workshop des FSP "Klimaschonende Energie- und Umwelttechnik", Technische Universität Hamburg, 7. Februar 2019, Hamburg, Posterbeitrag (2019)
- Langer, M.; Ernst, M.: Einfluss von NOM auf die Entfernung von Chrom aus künstlichem Grundwasser unter Einsatz von Eisen(II), In Tagungsband: Wasser 2019: Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft - Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.; May 27-29, 2019, Erfurt, pp. 306–309 (2019)
- Mantel T., Benne P., Rüscher A., Ernst M.: Untersuchungen zum NOM Foulingverhalten von elektrisch angesteuerten Gold-Polymer-UF-Kompositmembranen, Tagungsband 13. Aachener Tagung Wassertechnologie, 29-30 Oktober 2019, Aachen, pp. 205-211, ISBN:3958863051

Veröffentlichungen in nichtreferierten nationalen und internationalen wissenschaftlichen Zeitschriften bzw. Konferenzbänden

- Mantel, T.; Benne, P.; Rüsçh, A.; Ernst, M.: Electro-enhanced organic fouling mitigation applying novel duplex-coated gold-polymer-UF membrane. In: Proceedings of the 9th International Water Association (IWA) Membrane Technology Conference (IWA-MTC 2019), 23 to 27 June 2019, Toulouse, France (2019)
- Mantel, T.; Parsin, S.; Ernst, M.: Überwinden des Rückhalts-Permeabilitäts-Trade-offs bei der Ultrafiltration von Suwannee River NOM mittels elektrisch leitfähiger Au-UF Membran. In: Vom Wasser, 117 (2), 49-52 (2019)
- Mantel, T.; Parsin, S.; Ernst, M.: Überwinden des Rückhalts-Permeabilitäts-Trade-offs bei der Ultrafiltration von Suwannee River NOM mittels elektrisch leitfähiger Au-UF Membran. In Tagungsband: Wasser 2019: Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft - Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.; May 27-29, 2019, Erfurt, pp. 93–97 (2019)
- Mehl, V.; Guzinska, H.; Johannsen, K.: Modellierung der Calciumcarbonat-Filtration zur Entsäuerung mit OpenModelica. In: Vom Wasser – Das Journal 117 (2), 46-49 (2019)
- Trimbach, A.; Fillinger, L.; Griebler, C.; Ernst, M., Bendinger, B.; Erfassung des ökologisch-mikrobiologischen Zustands von Grundwässern unter Flächen mit unterschiedlicher Landnutzung, In Tagungsband: Wasser 2019: Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft - Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.; May 27-29, 2019, Erfurt, pp. 341-346 (2019)
- Usman, M.; Katsoyiannis, I.; Tasawwar, S.; Ernst, M.: Effect of Water Matrix on Arsenic Removal Using Three Iron Oxide-based Adsorbents, Proceedings of the 17th International Conference on Chemistry and Environment (ICCE 2019), 16 to 20 June 2019, Thessaloniki, Greece (2019)
- Usman, M.; Rodrigues, J.; Tasawwar, S.; Ernst, M.: Application of submerged membrane adsorption hybrid system to remove arsenic for drinking water production, Proceedings of the 9th International Water Association (IWA) Membrane Technology Conference (IWA-MTC 2019), 23 to 27 June 2019, Toulouse, France (2019)

Studentische Arbeiten in 2019

- Ashokkumar, O. (Project): Evaluation of layering patterns for the step by step LbLcoating of UF membranes
- Baek, G. Y. (Project): Upscaling and recycling of LbL-modified UF capillary membranes
- Bunn, H (Master): Kamerainspektion zur Beurteilung von Schäden in Trinkwasserleitungen
- Gonzales Alvarez, A. (Project): Performance data analysis of commercial NF/RO membranes and comparison with Layer-by-Layer UF membrane data
- Gradl, D. (Project): Securing drinking water quality in a Haitian School and orphanage using water analysis at the drinking water filter "PAUL"
- Moreno, D. (Bachelor): Untersuchung zur Layer-by-Layer-Beschichtung an Hohlfasermembranen mit unterschiedlichen Kapillardurchmessern
- Jacki, E. (Project): Membranelektrosorption von NOMs mit elektrisch leitfähigen Gold-Polymer-Membranen mit angelegtem externem Potential
- Jamal, M. U. (Master): The fate of chromium during iron reductive precipitation of water with natural organic matter
- Kaushik, S.A. (Master): Characterization of LBL-modified capillary membranes using MWCO and zeta potential
- Lee, Z.H. (Project): Decolorization of Drinking Waters via Ozonation and the Effects of the Addition of Hydrogen Peroxide
- Moreno Aguirre, D. A. (Bachelor): Untersuchung zur Layer-by-Layer Beschichtung an Hohlfaser membranen mit unterschiedlichen Kapillardurchmessern
- Preda, L. (Bachelor): Laboratory Experiments: Decolorization of Drinking Water by Ozone under Different Operating Conditions
- Ramirez Kantun, M. (Project): Study of feed solution parameters affecting the retention of sulfate ions in layer-by-layer modified membranes
- Rebber, J. M. (Master): Sichere Trinkwasserversorgungssituation auf der Halbinsel Eiderstedt: Analyse und Maßnahmen für Zeiten hoher Wasserentnahme
- Rüsck, A (Master): Foulingverhalten einer elektrisch angesteuerten Gold-UF-Membran bei der Deadend-Filtration von Alginat, BSA und synthetischem Rohwasser

Studentische Arbeiten in 2019

- Schottroff, M. (Master): Untersuchungen zum Ionenrückhalt von Layer-by-Layer modifizierten Ultrafiltrationsmembranen
- Specker, J. (Master): NOM Transformation and Bromate Formation during Ozonation of Humic-rich Groundwaters in Laboratory and Pilot Experiments
- Walacides, P. (Master): Konzeptevaluierung zur optimierten Trinkwasseraufbereitung eines norddeutschen Wasserwerkes
- Wank, R. (Master): Technische Versuche zur dezentralen Aufbereitung eines huminstoffreichen Grundwassers mittels Nanofiltration
- Waseem, M. (Master): Assessment of Arsenic Removal by Micro-Sized Iron Oxyhydroxides in Adsorption-Membrane Filtration Hybrid System

Vorträge 2019

- Ernst, M.; Schulz, M.; Benecke, J.: Cons and Pros of NOM Presence in the operation of Membrane Separation Processes, 17th International Conference on Chemistry and the Environment, 16.-20. June 2019, Thessaloniki, Greece. Key note presentation
- Ernst, M.; Beck, M.; Czekalla, C.; Blank, R.; Ernst, S.; Meyer, E.; Gnirss, R.; Binz, B.; Schimmelpfennig, S.; Sperlich, A.: Energy efficient water collection: Examples from Hamburg and Berlin, The National Conference on "Water Energy Nexus", 4-5. Nov. 2019, King Hussein Bin Talal Convention Centre-Hilton Dead Sea, Jordan
- Johannsen, K.: Die überarbeiteten Arbeitsblätter W 214 - Entsäuerung von Wasser. 23. Trinkwasserkolloquium der DVGW-Forschungsstelle TUHH, Hamburg (26.09.19)
- Johannsen, K.: Hartes Wasser – weiches Wasser. Was macht hartes Wasser hart? Sommer des Wissens, Universität Hamburg, Hamburg (21.06.19)
- Johannsen, K.: Magnetische Wasseraufbereitung – Kann das funktionieren?. Sommer des Wissens, Universität Hamburg, Hamburg (20.06.19)
- Johannsen, K.: Verpackung und Haltbarkeit von Trinkwasser. Sommer des Wissens, Universität Hamburg, Hamburg (20.06.19)
- Mantel, T.; Benne, P.; Rüscher, A.; Ernst, M.: „Untersuchungen zum NOM Fouling-verhalten von elektrisch angesteuerten Gold-Polymer-UF-Kompositmembranen“, 13. Aachener Tagung Wassertechnologie, 29-30 Oktober 2019, Aachen
- Mantel, T.; Benne, P.; Rüscher, A.; Ernst, M.: „Electro-enhanced organic fouling mitigation applying novel duplex-coated gold-polymer-UF membrane“, Proceedings of the 9th International Water Association (IWA) Membrane Technology Conference (IWA-MTC 2019), 23 to 27 June 2019, Toulouse, France
- Mantel, T.; Ernst, M.: Untersuchungen zum Rückhalte- und Foulingverhalten leitfähiger Ultrafiltrationsmembranen. 23. Trinkwasserkolloquium der DVGW-Forschungsstelle TUHH, Hamburg (26.09.19)
- Trimbach, A.; Bendinger, B.; Ernst, M.: Weiterentwicklung und Validierung der Durchflusszytometrie - 23. Trinkwasserkolloquium der DVGW-Forschungsstelle TUHH, Hamburg (26.09.19)
- Trimbach, A.; Fillinger, L.; Griebler, C.; Ernst, M.; Bendinger, B.: Erfassung des ökologisch-mikrobiologischen Zustands von Grundwässern unter Flächen mit unterschiedlicher Landnutzung, Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft - Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.; Mai 27-29, 2019, Erfurt, Postervortrag

Vorträge 2019

- Usman, M.; Katsoyiannis, I; Tasawwar, S.; Ernst M.; Effect of Water Matrix on Arsenic Removal Using Iron Oxide-based Adsorbents, 17th International Conference on Chemistry and the Environment, 16.-20. June 2019, Thessaloniki, Greece
- Usman M.; Ernst M.: Application of Submerged Microfiltration Membrane Adsorption Hybrid System to Remove Arsenate for Drinking Water Production. 9th International Water Association Membrane Technology Conference and Exhibition for Water and Wastewater Treatment and Reuse, Proceedings of the 9th International Water Association Membrane Technology Conference, 23.-27. Juni 2019, Toulouse (2019)
- Wendler, B.; Ernst, M.: Innovative and energy efficient membrane treatment for salt retention, The National Conference on “Water Energy Nexus”, 4-5. Nov. 2019, King Hussein Bin Talal Convention Centre- Hilton Dead Sea, Jordan