

**This is the preprint of the contribution published as:**

Gehrke, I., Bertling, R., Blömer, J., Somborn-Schulz, A., Übele, S., Schiestel, T., **Gawel, A., Schemel, C., Mackenzie, K.,** Wolters, R. (2021):

Neue Materialien und Verfahren zur Spurenstoffelimination - eine vergleichende Messstudie zur Entfernung von Diclofenac. Teil 2: Membranverfahren sowie oxidative und reduktive Verfahren

*KA - Korrespondenz Abwasser, Abfall* **68** (4), 273 – 280

**The publisher's version is available at:**

<http://dx.doi.org/10.3242/kae2021.04.003>

# **Neue Materialien und Verfahren zur Spurenstoffelimination – eine vergleichende Messstudie zur Entfernung von Diclofenac**

- Ilka Gehrke, Ralf Bertling, Jan Blömer, Annette Somborn-Schulz, Fraunhofer-Institut für Umwelt-, Sicherheits- und Energietechnik UMSICHT, Osterfelder Straße 3, 46047 Oberhausen
- Sarah Übele, Thomas Schiestel, Fraunhofer Institut für Grenzflächen- und Bioverfahrenstechnik IGB, Nodelstraße 12, 70569 Stuttgart
- Alina Gawel, Christian Schemel und Katrin Mackenzie, Helmholtz-Zentrum für Umweltforschung GmbH – UFZ, Department Technische Umweltchemie, Permoserstr. 15, 04318 Leipzig
- Ralf Wolters, Matthias Kozariszczuk, VDEh-Betriebsforschungsinstitut GmbH, Sohnstr. 65, 40237 Düsseldorf
- Johannes Kamp<sup>1), 2)</sup>, Matthias Wessling<sup>1), 2)</sup>  
<sup>1)</sup>DWI Leibniz-Institut für Interaktive Materialien, Forckenbeckstr. 50, 52074 Aachen,  
<sup>2)</sup>RWTH Aachen, AVT.CVT – Aachener Verfahrenstechnik, Chemische Verfahrenstechnik, Forckenbeckstraße 51, 52074 Aachen
- Ramona G. Simon, Klaus-Michael Mangold DECHEMA-Forschungsinstitut, Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt
- Dennis Haupt, Michael Sievers, CUTEC FZ der TU Clausthal, Leibnizstraße 23, 38678 Clausthal-Zellerfeld
- Thorben Muddemann, Ulrich Kunz, ICVT (TU Clausthal), Leibnizstraße 17, 38678 Clausthal-Zellerfeld
- Yuliya Schießler, Covestro Deutschland AG, Kaiser-Wilhelm-Allee 60, 51373 Leverkusen
- Dana Schwarz, Janek Weißpflug, Simona Schwarz, Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Hohe Str. 6, 01069 Dresden
- Anke Wunder, Katja Heppe, Andreas Heppe, BioLog Heppe GmbH, Max-Planck-Ring 45, 06188 Landsberg
- Matan Beery, akvola Technologies GmbH, Am Borsigturm 100, 13507 Berlin

# 1 Zusammenfassung (max. 10 Zeilen)

Die Elimination von Spurenstoffen im (Ab-)Wasser ist Thema der Fördermaßnahme „Materialien für eine nachhaltige Wasserwirtschaft – MachWas“ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF). Sieben Forschungsprojekte in dieser Fördermaßnahme haben an einer vergleichenden Messstudie teilgenommen, um die Effizienz ihrer Materialinnovationen einordnen zu können und Grundlagen für eine projektübergreifende Versuchs- und Messmethodik zu entwickeln. In sechs von den sieben Projekten konnten Eliminationsgrade > 90 % für Diclofenac als Indikatorenspurenstoff erzielt werden. Allerdings ist aufgrund der Verschiedenartigkeit der Funktionsprinzipien nur ein Vergleich der Ergebnisse innerhalb der drei Kategorien Sorption, Membranverfahren und Oxidation/Reduktion möglich.

## 2 Einleitung

### 2.1 Hintergrund und Ziel

150 Millionen chemische Verbindungen sind 2019 bei CAS (Chemical Abstract Service) registriert und weltweit im Umlauf, von denen 12 100 im Mai 2020 von der EPA<sup>1</sup> als umweltrelevant eingeschätzt werden. In dem bevölkerungsreichen Land Deutschland mit vielen industriellen Ballungsräumen sind die Ab- und Gewässer oft außergewöhnlich hoch mit sogenannten Spurenstoffen, z. B. Arzneimittelrückständen, belastet. Diese Spurenstoffe sind zum Teil schwer abbaubar und wirken trotz ihrer sehr geringen Konzentration im Wasser - meist weniger als ein Teil Schadstoff auf eine Milliarde Teilchen Wasser - möglicherweise toxisch. [1] Die herkömmlichen Behandlungsverfahren, wie z. B. aerobe oder anaerobe biologische Prozesse, sind oft zur Elimination dieser Spurenstoffe nicht effizient genug. Innovative Aufbereitungstechnologien sind gefragt, die den Eintrag von Spurenstoffen in die aquatische Umwelt verhindern oder zumindest reduzieren. [2]

Die Fördermaßnahme „Materialien für eine nachhaltige Wasserwirtschaft – MachWas“ des Bundesministeriums für Bildung und Forschung (BMBF) unterstützt die Erforschung und Entwicklung von Materialien für eine nachhaltige Wasserwirtschaft. In der Fördermaßnahme werden 13 Verbundprojekte mit 75 Projektpartnern zu folgenden Themenfeldern gefördert:

- Materialien für Membranverfahren
- Adsorptionsmaterialien
- Materialien für oxidative und reduktive Verfahren
- Materialien für weitere Anwendungen in der Wassertechnik

---

<sup>1</sup> Die EPA (US Environmental Protection Agency) listete am 07.05.20 12 089 umweltrelevante Chemikalien in der ECOTOX-Datenbank (<https://cfpub.epa.gov/ecotox/index.cfm>)

Im Rahmen des Vernetzungs- und Transferprojekts MachWasPlus haben sich die Teilnehmer von sieben Projekten entschieden, an einer vergleichenden Messstudie teilzunehmen. Sie wollen die Effizienz ihrer Materialinnovationen einordnen und Grundlagen für eine projektübergreifende Versuchs- und Messmethodik entwickeln.

## 2.2 Systematik der Messstudie

Aufgrund der verschiedenartigen Eliminationsmechanismen wurden die Projekte in Anlehnung an die oben genannte Kategorisierung in drei Gruppen eingeteilt:

Sorption: *Ferrosan, ZeroTrace und ContaSorb, (POLINOM)*

Membranverfahren: *CNT-Membran, POLINOM und Rohrmembran*

Oxidation und Reduktion: *RADAR, (ContaSorb)*

In Klammern sind Projekte genannt, deren Materialien bi-funktional und die dem primären Eliminationsmechanismus zugeordnet sind, aber aufgrund ihrer Doppelfunktionalität prinzipiell auch in eine andere Kategorie passen.

*Ferrosan, ZeroTrace* und *ContaSorb* befassen sich mit adsorptiven Prozessen. *POLINOM* entwickelt Membranen mit adsorptiver Wirkung, *Rohrmembran* neuartige Umkehrosmose-Membranmodule zur Aufbereitung säurehaltiger Prozesswässer und *CNT-Membran* nanoporöse Membranen aus Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT: carbon nano tubes). Die Projekte *RADAR* und auch *ContaSorb* nutzen oxidative/reduktive Prozesse zur Entfernung von Spurenstoffen.

Als Indikator für die Effizienz der jeweiligen Materialien und Verfahren wurde gemäß dem RiskWa-Leitfaden [3] ein Spurenstoff ausgewählt, der

- dauerhaft und in Konzentrationen erheblich oberhalb der Bestimmungsgrenze vorkommt,
- mit vertretbarem Aufwand analytisch empfindlich nachweisbar und gut quantifizierbar ist,
- eine merkliche bis hohe chemische und biologische Persistenz und
- ein umfassend untersuchtes Abbauverhalten in technischen Verfahren besitzt.

Die Wahl fiel auf Diclofenac (DCF), einem Schmerzmittel und Entzündungshemmer, das alle Kriterien erfüllt. Aus zahlreichen Untersuchungen von Forschergruppen, wie z. B. von Zylan und Ince [3], Heberer [4] und Ternes et al. [5] liegt zudem eine Vielzahl von vergleichbaren Ergebnissen zur Elimination von Diclofenac vor.

## 3 Ergebnisse der Messstudie

In den folgenden Abschnitten berichten die Projektteams über ihre jeweiligen Ergebnisse aus der Messstudie. Abschließend erfolgt ein Vergleich der Ergebnisse.

### 3.1 Verfahren und Materialien zur Sorption

Zum Überblick wird den drei Projekten *Ferrosan*, *ZeroTrace* und *ContaSorb* die Tabelle 1 vorangestellt, die die jeweiligen Materialinnovation und Anwendungsgebiete zeigt.

Tabelle 1: Materialien und Anwendungen der Projekte zur Sorption

Projektname	Material	Anwendung
Ferrosan	Chitosan, Chitin, Hefezellsuspension und $\beta$ -Glucan	Entfernung von Eisen- und Sulfationen aus Oberflächengewässern
ZeroTrace	elektrisch leitfähige Aktivkohle aus regenerativen Rohstoffen	Entfernung von Spurenstoffen aus Abwasser
ContaSorb	Kolloidale reaktive und sorptionsaktive Partikel (z.B. Fe/C und Fe-Zeolithe) und Spezialaktivkohle	in-situ-Grundwasserreinigung von v.a. halogenorganisch kontaminierten Grundwässern

Zur Charakterisierung der Sorbenzien wurden in allen Projekten Adsorptionsisothermen erstellt, deren Auswertungen in Abschnitt 3.1.4 vergleichend dargestellt sind.

#### 3.1.1 Ferrosan

Seit etwa 100 Jahren wurde in einigen Regionen Sachsens Braunkohle abgebaut. Durch die Stilllegung vieler Tagebaue und deren Flutung steigt das Grundwasser wieder an und spült aus Abraumdeponiegebieten und natürlich vorkommenden Bodenschichten Eisen- und Sulfationen aus. Das führt zur Belastung der Oberflächengewässer (die sogenannte „Verockerung der Spree“) und durch den hohen Eisen- und Sulfationenanteil zu Problemen bei der Trinkwassergewinnung. Die Entfernung/Reduzierung von Eisen- und Sulfationen ist deshalb eine permanente Aufgabe sowohl der aktiven Bergwerke als auch stillgelegter Produktionsstandorte.

Chitin ist ein natürlich vorkommendes Polymer, dass aus dem Chitinpanzer (Exoskelett) von Krustentieren gewonnen werden kann. Durch Deacetylierung des Chitins wird Chitosan gewonnen. Hefezellsuspension (bestehend aus Protein,  $\beta$ -Glucan, Chitin) ist ein Nebenprodukt aus der Lebensmittelindustrie. Chitosan und Hefezellsuspension (HZS) sowie deren Kombinationen sind effiziente Adsorbermaterialien zur Entfernung von Schwermetallionen wie  $\text{Fe}^{2+/3+}$  und Oxyanionen wie  $\text{SO}_4^{2-}$ , was erfolgreich im Projekt *Ferrosan* gezeigt werden konnte. [6-8]

Chitin, Chitosan, Hefezellschale und  $\beta$ -Glucan ( $\beta$ -Glucan AC85, Kraeber Co, Lot. 9365) sind Biopolymere und wurden als Adsorbermaterial für DCF untersucht. Die Konzentrationen an DCF im Bereich von 10 mg/L - 500 mg/L wurden aufgrund der Nachweisgrenze mittels UV-Vis-Spektrometrie deutlich oberhalb des Spurenstoffbereiches gewählt.

Zur Untersuchung des DCF hinsichtlich seiner Ladung wurde das Strömungspotential in Abhängigkeit vom pH-Wert mit dem Partikelladungsdetektor (PCD 03, Mütek) gemessen. Die Ladung von DCF ist pH-Wert-abhängig und aufgrund der Dissoziation der Carboxylgruppe im untersuchten pH-Bereich (pH 3-9) negativ geladen. Im durchgeführten Experiment liegt DCF nur bei pH-Werten > 5,5 vollständig gelöst vor. Für die Batch-Adsorptionsuntersuchungen wurden 30 mL wässriger DCF-Lösungen (Na-Salz, Sigma-Aldrich, p.a.) verschiedener Konzentrationen von 10 mg/L - 500 mg/L (18,2 MΩ cm) zu jeweils 0,1 g Adsorbentmaterial gegeben. Da sich der pH-Wert der DCF-Lösung mit der Konzentration veränderte, wurde dieser für alle Adsorptionsuntersuchungen auf pH = 6 eingestellt. Nach einer Adsorptionszeit von 24 h (Rühren mit Magnetrührer bei 600 rpm, IKA RT15) wurde mit einer Zentrifuge (10000 rpm für 5 min, Eppendorf 5804) das Adsorbentmaterial abgetrennt. Vom Überstand wurde die Extinktion am UV/Vis (Lambda 800, Perkin Elmer) im Bereich von 200 - 300 nm gemessen und bei 275 nm ausgewertet.

Die Adsorption von DCF an verschiedenen Adsorbentmaterialien ist in Abbildung 1 (links) dargestellt. Zu sehen ist die Beladung im Adsorptionsgleichgewicht  $q_e$  bei der entsprechenden Restkonzentration an DCF  $c_{frei}$  in der Lösung. Die Auswertung der Adsorptionsdaten erfolgte durch Erstellung der Langmuir-Isothermen.

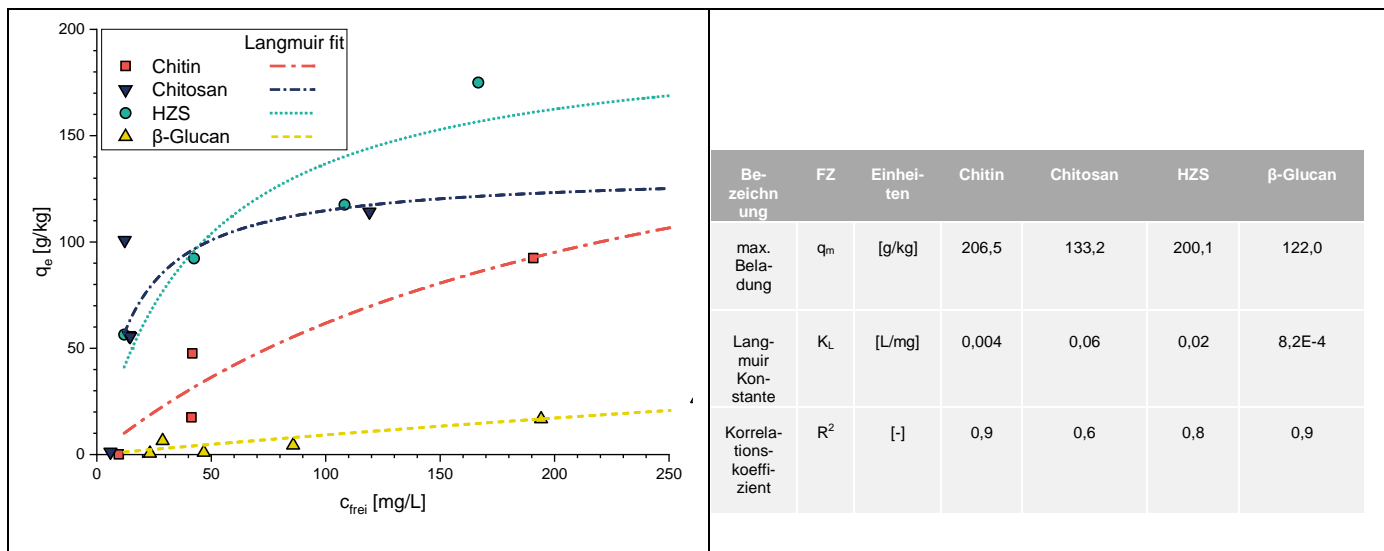


Abbildung 1: Adsorptionsisothermen nach Langmuir für DCF an Chitin, Chitosan, HZS und β-Glucan (links) und Ergebnisse der Auswertung nach Langmuir (Verhältnis von Adsorbens zu Adsorptiv: 6,7 bis 333,3 g/g) (rechts)

In Tabelle 2 werden die Adsorbentmaterialien hinsichtlich der maximalen Beladung  $q_m$  und der maximalen Entfernung von DCF miteinander verglichen. Für Chitin, Chitosan und HZS wurde eine erfolgreiche Abtrennung von DCF im Bereich von 93-97 % nachgewiesen. β-Glucan ist

ein Bestandteil der HZS und zeigt bei Verwendung als alleiniges Adsorbiermaterial nur eine Abtrennung von 22 % DCF und ist damit deutlich ungeeigneter.

Tabelle 2: Maximale Beladung und Adsorption von Biopolymeren zur Adsorption von DCF

Adsorber	$q_m$ [g/kg]	Adsorption [%]
<b>Chitin</b>	206,4	96
<b>Chitosan</b>	133,2	97
<b>HZS</b>	200,1	93
<b><math>\beta</math>-Glucan</b>	122,0	22

### 3.1.2 ZeroTrace

Das *ZeroTrace* Konsortium entwickelt Aktivkohle (AK) aus regenerativen Materialien, die in großen Mengen preiswert verfügbar sind. AK ist im Umweltbereich das am häufigsten genutzte Adsorbiermaterial. Es ist preiswert und zeichnet sich durch exzellente Adsorptionseigenschaften gegenüber einer riesigen Palette an organischen Schadstoffen aus. [9-10]

Bei Reinigungsverfahren, die granulierte AK (GAK) einsetzen, wird die beladene GAK üblicherweise unter großem logistischen Aufwand in eine zentrale Feuerungsanlage transportiert, um sie dort thermisch zu reaktivieren. [11] In *ZeroTrace* wird stattdessen ein elektrothermisches Verfahren zur vor-Ort-Regeneration entwickelt. Der gesamte Prozess wird anlagentechnisch umgesetzt und für unterschiedliche Abwässer auf der Kläranlage Wuppertal-Buchenhofen demonstriert. Projektbegleitend werden eine Stoffstromanalyse, Delphi-Studien und eine Multikriterienanalyse durchgeführt.

Im Rahmen der vergleichenden Messstudie wurden Schüttelversuche mit frischer *ZeroTrace* AK (CAC-ZT) und einer konventionellen granulierten Kokosnussschalen-basierten AK (DGK) im Labormaßstab mit einem Modellwasser (1 mg/L DCF) und einem dotierten Realwasser (Kläranlagenablauf, ca. 5 µg/L DCF und pH 7) durchgeführt. Die DGK wird vom Anbieter für die Elimination von Spurenstoffen empfohlen.

Die CAC-ZT wurde als Komposit aus Holzkohlemehl (HKM), expandiertem Graphit (TIMREX®) und einem zuckerbasierten Bindemittel in Form von Pellets entwickelt. Graphit wird hinzugegeben, um die Leitfähigkeit der AK für die elektrothermische Regeneration zu erhöhen und die Effizienz zu steigern. Die BET-Zahl (DIN 66131) als Maß für die spezifische Oberfläche der untersuchten CAC-ZT sowie weitere Spezifikationen sind Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3: Charakterisierung der Adsorbentien

Material	Sorptionsaktives Basismaterial	Pellet/Granulatgröße	BET-Zahl [m <sup>2</sup> /g]	C-Gehalt [Ma.-%]	Feuchtegehalt [%]
<b>CAC-ZT</b>	AK aus HKM	∅ 3 mm l: 10 mm	707	75	0,2
<b>DGK</b>	AK aus Kokosnussschalen	8/30 mesh*	1100	100	< 5

\*max 5 % der Granulate > 2,36 mm und max. 5 % der Granulate < 0,6 mm

DCF-Kalium-Salz mit einer Reinheit von 99% (Cayman Chemical Company) wurde für das synthetische Modellwasser in einer Pufferlösung (0,5 mM Kaliumbicarbonat, 0,3 mM Kalziumchlorid, 0,2 mM Magnesiumsulfat) gelöst bzw. aus einer Lösung von 0,5 mg/L dem Wasser aus dem Kläranlagenablauf bis zu einer Konzentration von ungefähr 5 µg/L (exakt 5,250 µg/L) zudosiert. Die pH-Werte der GAK Dispersion mit DCF waren immer größer pH 6.

Für beide AK wurden Adsorptionisothermen (150 mL Probevolumen, Doppelbestimmung, Blindprobe ohne AK) für DCF-Konzentrationen von 1 mg/L mit sieben Messpunkten (2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 mg/L CAC-ZT) und fünf Messpunkten für Spurenstoffkonzentrationen (10, 15, 20, 25 und 30 mg/L) ermittelt. Die Adsorptionisothermen wurden nach den Modellen von Langmuir und Freundlich ausgewertet. [12] Um in vertretbaren Zeiträumen das Adsorptionsgleichgewicht zu erreichen, wurden die körnigen AK-Proben auf eine Korngröße kleiner 45 µm gemahlen und die Dispersion in 13 Tagen äquilibriert. Die Messung der Proben erfolgte nach einer Filtration durch einen 0,2 µm Glasfilter bei Konzentrationen im Milligramm-Bereich spektrometrisch bei 276 nm (UV/VIS Spectrometer Lambda 20, Perkin Elmer) und für Spurenstoffkonzentrationen mittels LC-MS/MS (Nexera X2, Shimadzu, LCMS-8060, Shimadzu) bei der Bergischen Wasser- und Umweltlabor GmbH.

In Abbildung 2 ist exemplarisch die Adsorptionisotherme für CAC-ZT in einer Modelllösung von 1 mg/L DCF dargestellt. Zu sehen ist die Beladung im Adsorptionsgleichgewicht  $q_e$  bei der entsprechenden Restkonzentration an DCF  $c_{frei}$  in der Lösung. Um die Ergebnisse besser einordnen zu können, erfolgte eine Auswertung der Ergebnisse nach Freundlich und Langmuir sowohl für die CAC-ZT als auch die DGK (Abbildung 2). Bei Anwendung der Langmuir-Linearisierung zeigte sich ein annähernd gleiches Adsorptionsverhalten mit einer maximalen Beladung  $q_m$  nach Langmuir von  $202 \pm 11$  g/kg (CAC-ZT) bzw.  $206 \pm 13$  g/kg (DGK).



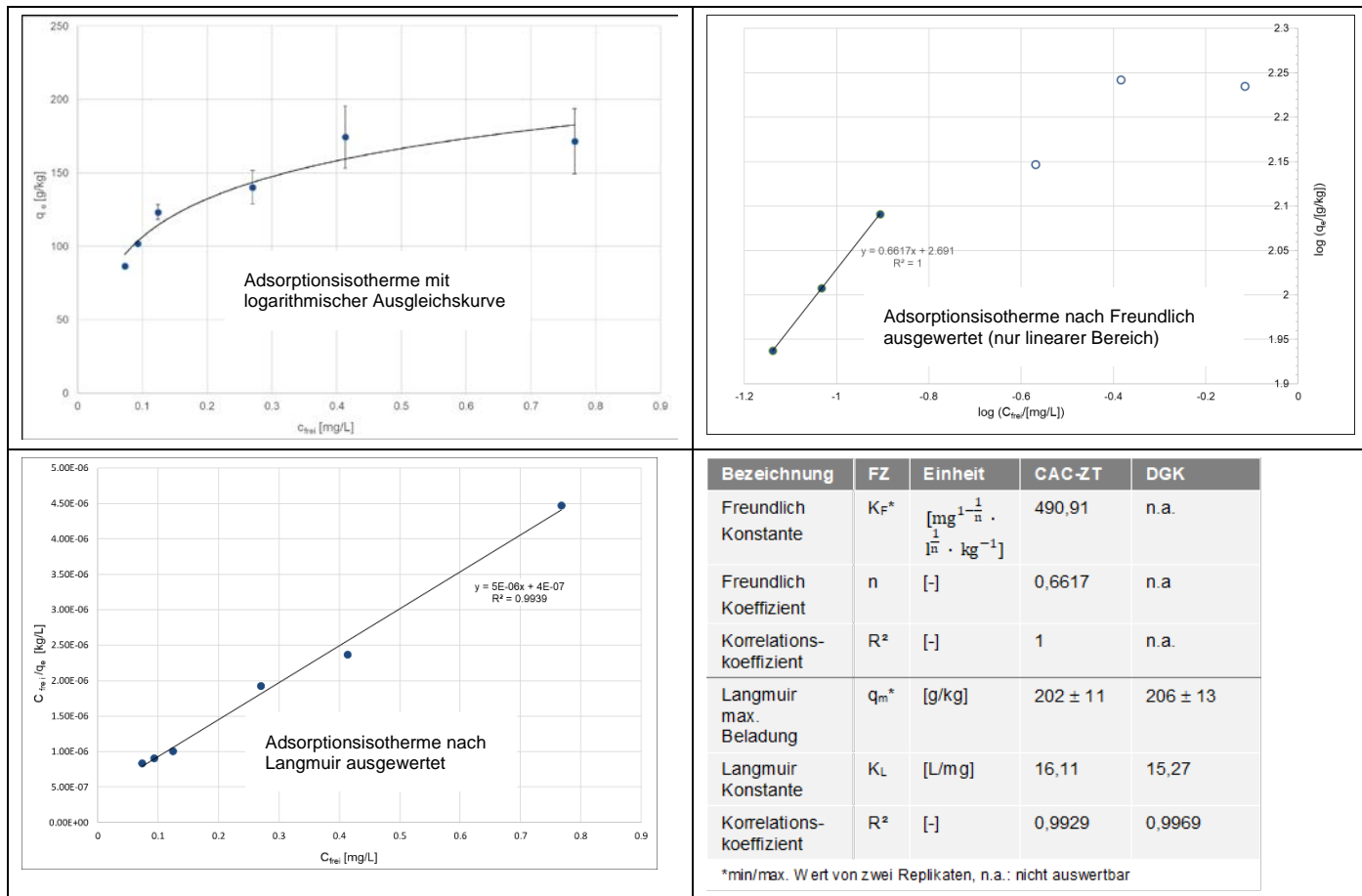


Abbildung 2: Adsorptionsisotherme für CAC-ZT bei einer Ausgangskonzentration von 1 mg/L DCF (links) und Ergebnisse der Auswertung nach Freundlich und Langmuir von CAC-ZT im Vergleich zu einer kommerziellen GAK aus Kokosnussschalen (DGK) (Verhältnis von Adsorbens zu Adsorptiv: 2 bis 8 g/g) (rechts und unten)

Die Adsorptionsmessungen mit dem dotierten Kläranlagenablauf waren nur vereinzelt auswertbar, da oftmals die Nachweisgrenze von 20 ng/L unterschritten wurde. Aus diesem Grund wurde die Einzelmessung bei einer AK-Konzentration von 15 mg/L für beide AK betrachtet. Bei den Versuchen mit Realwasser wurde zusätzlich noch der  $SAK_{254}$  Wert<sup>2</sup> als Maß für den Rückhalt der organischen Komponenten gemessen. Obwohl die CAC-ZT noch einen Anteil von ca. 20 Massen-% Graphit enthält, das keine adsorptive Wirkung besitzt, erreichte sie einen fast vollständigen Rückhalt, der sogar um 15,2 % höher im Vergleich zur konventionellen Kokosnussschalen-basierten AK ist (Tabelle 4). Genau gegenläufig verhält sich der Rückhalt der organischen Komponenten, der bei der DGK 22,3 % mehr beträgt als bei der CAC-ZT. Möglicherweise besitzt die CAC-ZT eine höhere Affinität zu DCF als zu den sonstigen organischen Komponenten, was ihre Anwendung besonders vorteilhaft erscheinen ließe. Die Überprüfung dieser Hypothese bedarf aber noch weiterer umfangreicher Laboruntersuchungen, die gerade im Spurenstoffbereich sehr herausfordernd sind.

<sup>2</sup>  $SAK_{254}$  Wert: Spektraler Adsorptionskoeffizient bei 254 nm

Tabelle 4: Rückhalt von DCF und SAK<sub>254</sub> in dem dotierten Kläranlagenablauf mit CAC-ZT und DGK

Aktivkohle	Entfernung von DCF [%]	Entfernung organischer Schadstoffe nach SAK <sub>254</sub> [%]
CAC-ZT	98	45,0
DGK	83	67,3

Die Messstudie zeigt eindeutig, dass die Adsorptionsfähigkeit der *ZeroTrace* AK in realem Wasser für den Indikatorenstoff DCF sogar leicht besser abschneidet als eine konventionelle granulierten AK auf Basis von Kokosnussschalen. Es scheint, dass die konkurrierende Adsorption von DCF und organischen Komponenten bei der CAC-ZT tendenziell die Adsorption von DCF begünstigt. Welche Effekte (funktionelle Gruppen an der Oberfläche, Morphologie) dafür verantwortlich sind, ist noch offen.

### 3.1.3 ContaSorb

*ContaSorb* hat sich die Entwicklung und Testung neuartiger Kompositmaterialien zur In-situ-Grundwasserreinigung von halogenorganisch kontaminierten Grundwässern auf die Fahnen geschrieben. Dazu werden sorptionsaktive Materialien entwickelt, die den Zielschadstoff auch zerstören und so den Adsorber regenerieren. Die Komposite werden in den Grundwasserleiter eingespült und dort als Sorptions-/Reaktionszone vom kontaminierten Grundwasser durchflossen. Die Kombination von Anreicherung und chemischer Zerstörung der Schadstoffe direkt am Korn wird der neuen Herausforderung begegnen, die vor allem niedrig konzentrierte Schadstoffe mit sich bringen.

Obwohl DCF nicht der klassische Grundwasserschadstoff ist, wurden vier *ContaSorb*-Partikel in diese Messstudie integriert, da die Materialkombinationen letztlich nicht nur für die Grundwasserreinigung, sondern als Granulat-Schüttungen auch für on-site-Anlagen zum Einsatz gegen DCF und andere Pharmarestoffe interessant sein können. Die chemische Zerstörung von DCF durch die Komposite wird hier nicht dargestellt.

Tabelle 5 zeigt einen Vergleich der Adsorbermaterialien. Als Basismaterial für ein Fe/C-Komposit, dem (i) korrosionsinhibierten Carbo-Iron® zur Reduktion von Chlorenchen [13], diente kolloidale AK und zum Errichten einer permeablen Barriere zum adsorptiven Rückhalt von PFAS eine (ii) kolloidale Spezial-AK, deren Oberfläche speziell für die Adsorption von PFAS angepasst wurde [14]. Carbo-Iron® enthält in AK eingebettetes nanoskaliges Eisenmetall. Zwei weitere Adsorbermaterialien basieren auf unterschiedlichen Zeolithtypen und enthalten als katalytisch aktive Komponente Fe(III). Ihre in den Aquifer einspülbaren kolloidalen Varianten (iii) Trap-Ox®-BEA und (iv) Trap-Ox®-FAU sind Oxidationskatalysatoren und setzen in Gegenwart von Wasserstoffperoxid Hydroxylradikale frei, die die adsorbierten Schadstoffe

zerstören und dabei den Adsorber regenerieren.

Tabelle 5: Charakterisierung der Adsorbermaterialien

	Material	Sorptionsaktives Basismaterial	Partikelgröße $D_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]	Spez. Oberfläche (BET) [ $\text{m}^2/\text{g}$ ]	C-Gehalt [Ma.-%]
i	Carbo-Iron®	AK	1,3	590	55
ii	Spezial-Aktivkohle	AK	1,0	1100	90
iii	Trap-Ox®-BEA	Zeolith FeBEA35	1,0	600	n.a.
iv	Trap-Ox®-FAU	Zeolith FeFAU55	4,0	650	n.a.

Zur Erstellung von Sorptionsisothermen wurden wässrige Lösungen von DCF (Na-Salz, Sigma-Aldrich, p.a.) in Batchansätzen bei pH 7 mit verschiedenen Adsorberkonzentrationen durch einwöchiges Schütteln äquilibriert und die Konzentration an frei gelöstem DCF mittels HPLC-MS (Shimadzu LC-MS 2020, Phenomenex Gemini 3  $\mu\text{m}$  C6-Phenyl-Säule, ESI(-)  $m/z = 294$ ) bestimmt (Abbildung 3A). Mit einem  $\text{p}K_s = 4,15^3$  liegt DCF bei den gewählten Bedingungen vorrangig in seiner deprotonierten Form vor. Da vor der Messung kein Anreicherungsschritt erfolgte und, um dennoch detektierbare Konzentrationen an DCF nach der Adsorption zu erhalten, wurde die Startkonzentration des Schadstoffs mit 160 mg/L deutlich oberhalb des Spurenstoffbereichs gewählt. Die Auswertung der Adsorptionsdaten erfolgte durch Erstellung der Freundlich- und Langmuir-Isothermen bis zu Restkonzentrationen  $c_{\text{frei}} < 1 \text{ mg/L}$  (Abbildung 3B,C).

Die Spezial-AK erreichte erwartungsgemäß die stärkste Abreicherung an DCF. Die Auswertung der Daten nach den Modellen von Freundlich und Langmuir (Tabelle 6) zeigen, dass die vier hier vorgestellten Materialien ein breites Spektrum an Adsorberleistung abbilden. Um Adsorber miteinander vergleichen zu können, lassen sich  $K_D$ -Werte bei vergleichbarer Beladung  $q_e$  (Tabelle 6) verwenden. Der  $K_D$ -Wert ist die Steigung im Punkt der betrachteten Beladung in Bezug auf den Nullpunkt.

Bei einer Beladung der Partikel mit DCF von  $q_e = 40$  bis 80 g/kg liegt der Adsorptionskoeffizient der Spezial-AK mit  $K_D = 1,3 \times 10^6 \text{ L/kg}$  zwei Größenordnungen oberhalb des Wertes für Carbo-Iron ( $K_D = 3,4 \times 10^4 \text{ L/kg}$ ) und dem FAU-Typ-Zeolith. Der BEA-Typ-Zeolith zeigte das geringste Aufnahmevermögen für DCF und erreichte bei vergleichbarer Beladung einen  $K_D$ -Wert von  $5,6 \times 10^2 \text{ L/kg}$ .

<sup>3</sup> ChemIDplus-Datenbank der United States National Library of Medicine (NLM).

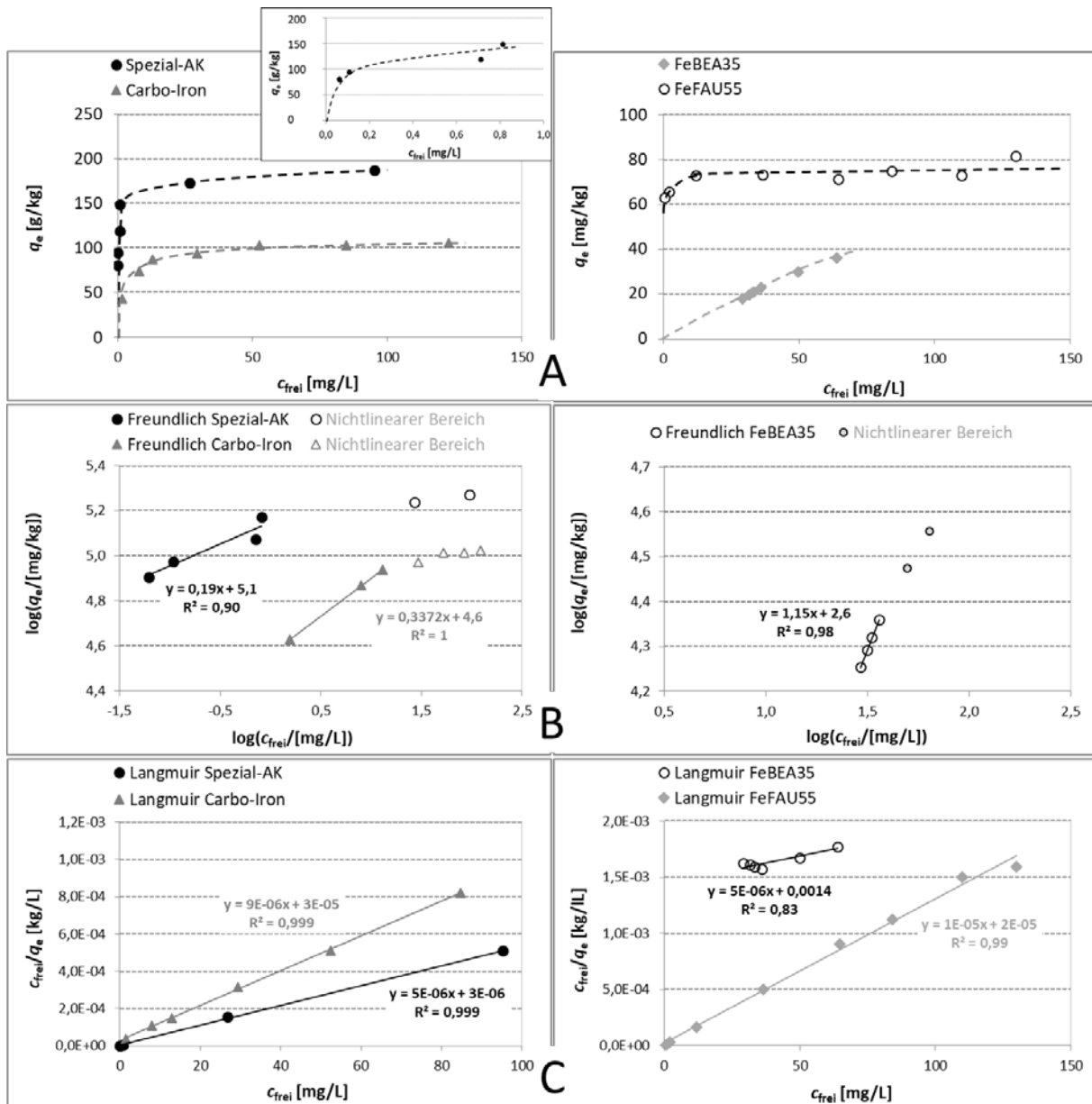


Abbildung 3: Adsorptionsisothermen (A) für vier *ContaSorb*-Partikel, links für die kohlenstoffbasierten Adsorber, rechts die Zeolithe ( $c_{0,DCF} = 0,16$  g/L,  $c_{\text{Adsorber}} = 2,7\text{--}7,3$  g/L für FeBEA35 und  $c_{\text{Adsorber}} = 0,3\text{--}2,4$  g/L für Spezial-AK, Carbo-Iron und FeFAU55); (B) die Auswertung nach Freundlich und (C) zur Ermittlung der Maximalbeladung nach Langmuir (Verhältnis von Adsorber zu Adsorptiv: FeBEA35: 16,9 bis 45,6 g/g | Spezial-AK, Carbo-Iron, FeFAU55: 1,9 bis 15,0 g/g)

Verglichen mit den anderen Materialien zeigte der FAU-Typ-Zeolith ein gänzlich anderes Adsorptionsverhalten, das der Porenstruktur dieser Zeolithe zugeschrieben wird. Faujasite verfügen über sogenannte „Supercages“ an den Kreuzungspunkten ihrer Kanäle. Schon bei sehr geringen DCF-Konzentrationen wurden Beladungen erreicht nahe an der durch Langmuir ermittelten Maximalbeladung von  $q_{\text{max}} = 78$  g/kg, was 7,8 Ma.-% entspricht. Da hier für niedrigere Beladungswerte keine Datenpunkte vorlagen, konnte die Auswertung nach Freundlich für diesen Adsorber nicht erfolgen.

Grundsätzlich sind alle vier getesteten Materialien in der Lage, DCF adsorptiv anzureichern. In Tabelle 6 sind die ermittelten Sorptionsparameter zusammengefasst. Nach Auswertung über Freundlich- und Langmuir-Isothermen wurde abgeschätzt, wie der Abreinigungsgrad einer wässrigen DCF-Lösung im niedrigen Konzentrationsbereich bei Zugabe von 100 mg/L Adsorbens (1 g/L für FeBEA35) wäre. Dafür wurden die  $K_D$ -Werte für die niedrigsten gemessenen Konzentrationen an frei gelöstem DCF verwendet.

AK-basierte Adsorber eignen sich sehr gut zur Adsorption von DCF. Obwohl hier der Schadstoff nicht abgebaut wird, können lange Standzeiten erreicht werden; besonders empfiehlt sich die Auswahl einer spezialisierten AK. Insbesondere für Carbo-Iron und AK, für die Freundlichkoeffizienten  $n < 1$  gemessen wurden, sind die errechneten Abreinigungsgrade eine moderate Abschätzung. Da  $K_D$  mit Erniedrigung der Konzentration steigt, sollten höhere Abreinigungsgrade als die in Tabelle 6 prognostizierten bei niedrigeren DCF-Konzentrationen erreicht werden.

Zeolithe bieten eine sehr gute (wenn auch kostenintensivere) Alternative zu den AK-basierten Adsorbentien. Durch die Wahl des Zeolith-Gitters und der Zusammensetzung (Al-Si-Verhältnis) können die Adsorptionseigenschaften an die jeweilige Zielsubstanz angepasst werden. Während der FeBEA35 nur über moderate Sorptionseigenschaften für DCF verfügt, sind die Daten für FeFAU55 vielversprechender. Jedoch müssen hier künftig Adsorptionsversuche im Spurenstoffbereich durchgeführt werden, da die Isothermenform nur eine unsichere Extrapolation zu Spurenstoffkonzentrationen zulässt. Die Behandlung von DCF mit mineralischen Trap-Ox®-Zeolithen bietet aber zusätzlich zur Adsorption die Möglichkeit, die beladenen Adsorber chemisch zu regenerieren. Dabei agieren die Adsorber selbst als Katalysatoren zur Erzeugung von Hydroxyl-Radikalen in einer Fenton-artigen Reaktion. Dieser Vorteil würde auch den Einsatz des teureren Adsorbentien rechtfertigen.

Tabelle 6: Parameter der Adsorption von DCF an vier *ContaSorb*-Adsorbentienmaterialien.

Adsorber	Freundlich-Parameter		Maximalbeladung $q_{max}$ [g/kg]	$K_D$ bei $q_e = 4$ bis $8 \times 10^4$ mg/kg [L/kg]	Abschätzung des Reinigungsgrades* ( $c/c_0 \cdot 100$ ) einer wässrigen Diclofenac-Lösung mit $c_{DCF} = 0,1$ mg/L bei Zugabe von 100 mg/L Adsorbens bzw. 1 g/L im Fall von FeBEA35 [%]
	$K_F$ [ $mg^{1-\frac{1}{n}} \cdot l^{\frac{1}{n}} \cdot kg^{-1}$ ]	$n$ [-]			
FeBEA35	400	1,15	n.b.	$5,6 \times 10^2$	36 %
FeFAU55	n.b.	n.b.	78	$3,1 \times 10^4$	ca. 75 %
Carbo-Iron	63000	0,13	110	$3,4 \times 10^4$	77 %
Spezial-AK	125900	0,19	190	$1,3 \times 10^6$	>99 %

n.b. = nicht bestimmt; \* Abschätzung unter Nutzung des  $K_D$ -Wertes für die niedrigste gemessene DCF-Konzentration

### 3.1.4 Zusammenfassung und Vergleich der Sorptionsmaterialien

Tabelle 7 fasst die Versuchsbedingungen und Ergebnisse von *Ferrosan*, *ZeroTrace* und *ContaSorb* für die jeweils besten Sorbenzien der einzelnen Studien zusammen.

Tabelle 7: Überblick der Ergebnisse und Versuchsbedingungen der Sorptionsmaterialien

Projektname	Adsorbens/ Adsorptiv [mg/mg]	Adsorptionsdauer [d]	Messmethode	Max. Beladung* [g/kg]	$K_D$ -Wert** [L/kg]	Anmerkung
Ferrosan	6,7...333,3	1	UV-Vis	133	-	Chitosan
	6,7...333,3	1	UV-Vis	200	-	HZS
ZeroTrace	2,0... 8,0	13	UV-Vis	202 ± 11	1,2x10 <sup>6</sup>	ZeroTrace-AK (CAC-ZT)
ContaSorb	1,9... 15,0	7	HPLC-MS	190	1,3x10 <sup>6</sup>	Spezialaktivkohle

\* jeweils bestes Adsorbens, \*\* jeweils für  $q_e = 40$  bis 80 g/kg

In allen drei Projekten werden Adsorptionsmaterialien entwickelt und eingesetzt, die im Labormaßstab hervorragend für die Entfernung von DCF geeignet sind, obwohl die Elimination von organischen Spurenstoffen bei *Ferrosan* und *ContaSorb* nicht das ursprüngliche Anwendungsgebiet ist. Neben den getesteten AK, die erwartungsgemäß als etablierte Materialien in der (Ab-)Wasseraufbereitung mit einem sehr hohen Porenvolumen ein hervorragendes Adsorptionsverhalten besitzen, zeigen auch die Hefezellsuspensionen vergleichbar gute Adsorptionseigenschaften.

Inwiefern die adsorptiven Materialien auch im relevanten Spurenstoffbereich in realen Wässern, wo z. B. die konkurrierende Adsorption mit anderen organischen Stoffen hemmend wirken kann, einsetzbar sind, müssen Versuche zur Konkurrenzadsorption im erweiterten Labor- oder Pilotmaßstab zeigen.

### 3.2 Membranmaterialien und -verfahren

Zum Überblick wird den Membran-Projekten die Tabelle 8 vorangestellt, die Materialinnovationen und Anwendungsgebiete zeigt. Während sich im Projekt *POLINOM* die Adsorptionsfunktion (Adsorptionsharze) in der Unterstruktur einer porösen Membran befindet, wird im Projekt *Rohrmembran* eine dichte Trennschicht mit einer Trenngrenze von 120 bis 200 Da auf einer keramischen Supportmembran generiert.

Tabelle 8: Materialien und Anwendungen der Projekte zu den Membranmaterialien

Projektname	Material	Anwendung
POLINOM	Mixed-Matrix Membranadsorber	(Simultane) Entfernung von Spurenstoffen und Schwermetallen über Adsorption; zusätzlich einstellbare Trenngrenze für MF/UF.
Rohrmembran	säurebeständiger Umkehrosmose-Rohrmembranmodule	Aufbereitung partikelhaltiger Prozesswässer in der Oberflächenbehandlung
CNT-Membran	Gerichtete Kohlenstoffnanoröhrchen auf keramischen Trägern	Entfernung von gelöster Organik, Öl und Schwermetallen

Zur Charakterisierung der Membranen wurden in den Projekten Permeationsversuche als Querstromfiltration durchgeführt.

### 3.2.1 POLINOM

In diesem Vorhaben werden Materialien insbesondere für die Aufbereitung von Trinkwasser entwickelt, um verschiedene Schadstoffe aus dem Wasser zu entfernen. Dazu sollen funktionelle Partikel und eine Bibliothek an Beschichtungsmaterialien entwickelt werden, welche direkt im Herstellungsprozess oder in einem Nachbehandlungsschritt in die Membran integriert werden. Ziel ist es, die Membran vollständig räumlich zu nutzen sowie die Verfahren der Filtration und Adsorption zu kombinieren. Die flexible Integration aktiver Oberflächen in die Membran ermöglicht die Bindung verschiedener Stoffgruppen sowie die Adaption an verschiedene Substanzen. Mit den entwickelten sogenannten Mixed-Matrix Membranadsorbern soll ein universelles Trennsystem erhalten werden, welches simultan verschiedene Schadstoffe und Schwermetalle und demzufolge auch Spurenstoffe aus Wasser mit hoher Kapazität separieren kann.

Zur Herstellung poröser Mixed-Matrix Membranadsorber wurden 40 % FUMATECH-Anionenaustauscherharze (FT-IAT-A-Harze; Massenprozent-% bezogen auf Membranpolymer) in N-Ethyl-2-pyrrolidon (NEP; Carl Roth, Deutschland) dispergiert und anschließend das Membranpolymer Polyvinylidenfluorid (PVDF; KF Polymer 1550, freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Kureha, Japan) hinzugegeben und bei 70 °C unter Rühren gelöst. Die Herstellung erfolgte als Hohlfasermembran via Nichtlösungsmittel-induzierter Phasenseparation (NIPS) in ein NEP-H<sub>2</sub>O Koagulationsbad mit 60 Vol% NEP und anschließendem Waschen in deionisiertem Wasser für 24 h.

Die Trennleistung des Mixed-Matrix Membranadsorbers mit FT-IAT-A-Harz für DCF wurde in Querstromfiltration bei einem Druck von 0,5 bar und einer Mikroschadstofflösung mit 2 µg/L

DCF (Diclofenac-Natriumsalz, Sigma-Aldrich, Germany; gelöst in Leitungswasser (Bodensee-wasser)) bestimmt. Die Analyse der Permeatproben zur Bestimmung der enthaltenen DCF-Konzentration erfolgte mittels LC-MS durch die Bergische Wasser- und Umweltlabor (bwl) GmbH (Wuppertal).

Die Adsorptionskapazität  $q$  ergibt sich nicht wie bei *Ferrosan*, *ZeroTrace* und *ContaSorb* als Beladung im Gleichgewicht ( $q_e$ ) aus den Adsorptionsisothermen, sondern durch Berechnung der adsorbierten Masse beim Durchbruch bezogen auf die aktive Membranoberfläche. Der Durchbruch wurde bei 10 % der Ausgangskonzentration an DCF im Permeat definiert. Zur Bestimmung der Adsorptionskapazität wurde somit als Durchbruchvolumen das Permeatvolumen des letzten Messpunktes vor dem Durchbruch verwendet.

Die Struktur der Mixed-Matrix Membranadsorber ist in Abbildung 4 gezeigt. Anhand des Querschnitts der Membran (Abbildung 4, links) ist erkennbar, dass diese über eine feinporöse Schaumstruktur ohne Makroporen verfügen. Obwohl die nicht-sphärischen FT-IAT-A-Harze eine Größe von wenigen Mikrometern aufweisen, sind die Adsorberpartikel über den Membranquerschnitt homogen verteilt und in die poröse Struktur eingebettet (Abbildung 4, rechts). Dadurch wird der Membranquerschnitt vollständig genutzt, wodurch die Kontakthäufigkeit des Adsorbens mit dem Adsorptiv erhöht wird. Zudem gewährleistet die poröse Außenoberfläche einen hohen Permeatfluss.

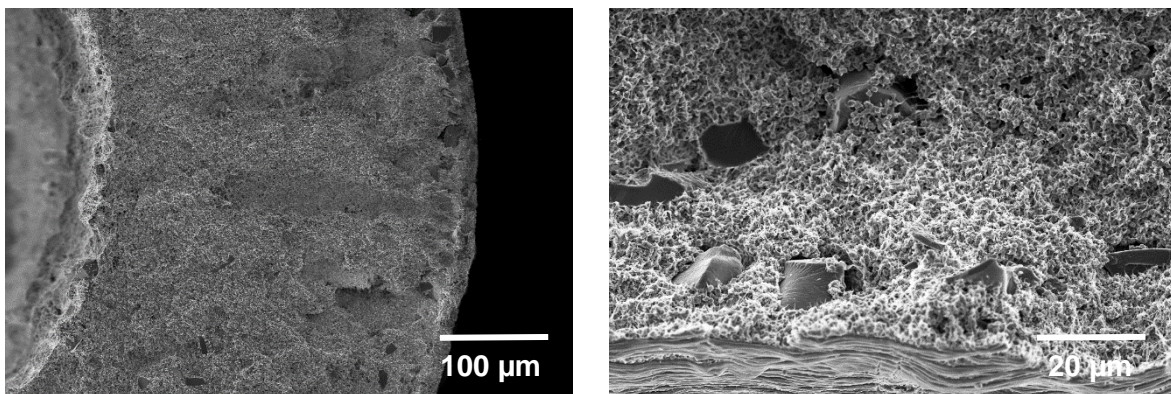


Abbildung 4: REM-Aufnahmen des Querschnitts eines Mixed-Matrix Membranadsorbers mit 40 % FT-IAT-Harz. Die Adsorberpartikel sind homogen über den Membranquerschnitt in der porösen Schaumstruktur integriert.

Die Abtrennung von Spurenstoffen mit den Mixed-Matrix Membranadsorbern erfolgt ausschließlich über adsorptive Prozesse (Ionenaustausch) und nicht über die Filtrationseigenschaften des Membranadsorbers. Ionenaustauschprozesse können in Gegenwart anderer Ionen stark beeinflusst werden. Daher entspricht die Abtrennung von DCF mit einer Konzentration von 2 µg/L DCF aus Leitungswasser realen Bedingungen.



Der Rückhalt und die Adsorptionskapazität für DCF kann durch Auftragen der prozentualen DCF-Konzentration im Permeat gegen das entsprechende Permeatvolumen ermittelt werden.

Vor dem Durchbruch (definiert bei 10 % der Ausgangskonzentration an DCF) liegt der Rückhalt von DCF bei über 99 %. Zur Bestimmung der Adsorptionskapazität wurde der letzte Messpunkt vor dem Durchbruch verwendet, womit der Durchbruch bei einem Permeatvolumen von ca. 4,2 L erreicht wurde. Daraus ergibt sich eine Adsorptionskapazität des Mixed-Matrix Membranadsorbers von über 20,4 mg/m<sup>2</sup> für DCF.

Mit einem Mixed-Matrix Membranadsorber dieser Kapazität und einer Membrantrennfläche von 1 m<sup>2</sup> könnte DCF mit einer Konzentration von 2 µg/L aus ungefähr 10 m<sup>3</sup> Wasser abgetrennt werden.

Höhere Adsorptionskapazitäten konnten in weiteren Adsorptionsversuchen im Labormaßstab erzielt werden. Neben der Verwendung deutlich höherer Konzentrationen von 5 mg/L wurden an dieser Stelle Mikroschadstofflösungen mit vier verschiedenen Mikroschadstoffen in Leitungswasser für die Versuche genutzt. Unter ansonsten gleichen Bedingungen konnte für die Mixed-Matrix Membranadsorber mit FT-IAT-A-Harz für DCF eine Adsorptionskapazität von über 9,8 g/m<sup>2</sup> gemessen werden, wobei bei zwei von drei Versuchen der Durchbruch nicht erreicht wurde. Zusätzlich wurde der Schadstoff Sulfamethoxazol simultan mit einer Adsorptionskapazität größer 0,37 g/m<sup>2</sup> abgetrennt.

Für die spätere Anwendung in der Trinkwasseraufbereitung, in welchem aktuell geringe Schadstoffkonzentrationen vorliegen, sind die Mixed-Matrix Membranadsorber vielversprechende Kandidaten.

### **3.2.2 Rohrmembran**

Ziel dieses Forschungshabens war die Herstellung und Erprobung säurebeständiger Umkehrosmose-Rohrmembranmodule für die Aufbereitung partikelhaltiger Prozesswässer durch neue Beschichtungsverfahren mit maßgeschneiderten polymeren Grenzschichten. Die Entwicklung der säurebeständigen Rohrmembranmodule erfolgte für partikelhaltige Prozesswässer aus der Oberflächenbehandlung. Die Entwicklung sollte in einem einzigen Verfahrensschritt die Abtrennung eines nahezu ionenfreien Permeats zur Wasserkreislauf-führung für die industrielle Produktion ermöglichen.

Im Rahmen der Membranentwicklung wurden unterschiedliche keramische Supportmembranen (Material: Aluminiumoxid) der Firma atech innovations durch die LbL (Layer-by-Layer) Methode beschichtet. Hierbei wurden anionische und kationische Polyelektrolyte schichtweise aufgetragen, so dass sich eine dichte Trennschicht ausbildete. Die oberflächenaktivierte keramische Supportmembran wurde erst mit einem positiv und anschließend mit einem negativ geladenen Polyelektrolyt beschichtet und somit ein Bilayer

erzeugt. Durch das Aufbringen mehrerer Bilayer werden die Poren der Supportmembran sukzessiv von einem dichten Polyelektrolytmultilayer geschlossen. Die Wahl der Polyelektrolyte und der Schichtdicke (bzw. Anzahl der Bilayer) ermöglichte die maßgeschneiderte Herstellung der Membran und beeinflusst die Trennwirkung. Somit lässt sich auch die Trenngrenze gegenüber DCF exakt einstellen. Die Entwicklung im Verbundvorhaben zielte zwar schwerpunktmäßig auf eine Abtrennung von Säuren aus dem Spülwasser der Oberflächenbehandlung ab, lässt sich aber auf den Spurenstoff DCF übertragen, da die Membranen mit einer Trenngrenze von 120 bzw. 200 Dalton dem Bereich der Umkehrosmose zuzuordnen sind.

Die Versuche fanden im Labormaßstab statt, bei denen in VE-Wasser DCF (Diclofenac-Natriumsalz) in Konzentrationen von 1 µg/L bzw. 3 µg/L zugegeben wurde. Der pH-Wert der Lösung lag bei 6,8. Es wurden Rückhalte für die LbL-beschichtete keramische Membran von 93 und 99 % bestimmt bzw. Konzentrationen von 10 bis 58 ng/L. Eine weitere Steigerung des Rückhalts durch zusätzliche Bilayer ist möglich, wobei sich der Permeatfluss entsprechend der Schichtdicke verringert. Die Analysen zur Bestimmung der DCF-Konzentration in den Feed- und Permeatproben erfolgten jeweils durch das Bergische Wasser- und Umweltlabor mittels LC-MS/MS (Nexera X2, Shimadzu, LCMS-8060, Shimadzu).

In dem kontinuierlich arbeitenden Verfahren entsteht neben einem nahezu DCF-freien Permeat ein Konzentrat, das weiter aufbereitet werden muss. Dies kann bspw. durch oxidativ-reduktive Verfahren erfolgen.

Durch die Geometrie der Rohrmembranen (Kanaldurchmesser > 3 mm) lassen sich dabei gering partikulär belastete Abwässer ohne Vorfiltration behandeln. Dies erhöht die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens. Ein Upscaling der Materialentwicklung von Monokanal auf Multikanalelemente ist im Rahmen des Verbundvorhabens vorgesehen und wird zum Projektende für saures Spülwasser an einer Produktionslinie der Stahlindustrie untersucht.

### **3.2.3 CNT-Membran**

In diesem Projekt sollten Kohlenstoffnanoröhrchen (CNT) in Keramik- und Polymermembranen integriert werden. Bei der Filtration von Wasser fließen die Wassermoleküle mit sehr geringem Widerstand ununterbrochen und spontan durch die CNTs hindurch. Dies wird wahrscheinlich durch ihre glatte Oberfläche im Inneren sowie ihre Hydrophobie und die dadurch nichtexistierende Haftbedingung an der Grenzschicht ermöglicht. Messungen haben ergeben, dass die Fließgeschwindigkeit bei dem gleichen Druck vier bis fünf Mal höher ist als bei herkömmlichen Membranen. Nanoporösen CNT-Membranen wird außerdem ein guter Rückhalt von Ionen und Mikroverunreinigungen zugeschrieben.

Die CNTs werden bei den hier verwendeten Membranen mittels Chemical Vapor Deposition (CVD), auch bekannt als chemische Gasphasenabscheidung, hergestellt. Wenn unter kontrollierten Bedingungen Kohlenstoff auf Eisennanopartikeln abgeschieden wird, wächst ein Zylinder, der aus einer oder mehreren gerollten Graphenschichten besteht. Die Anzahl, der Durchmesser und die Länge der CNTs können durch die Katalysatoreigenschaften und Reaktionsbedingungen angepasst werden [15,16]. In diesem Projekt werden CNTs mit einem inneren Durchmesser  $< 5$  nm und einer Länge von  $50 \mu\text{m}$  erzielt. Die CNT-Membranen sollen vorrangig für die Aufbereitung von Prozesswässern, insbesondere der Erdöl- und Erdgasförderung, sowie der Metallverarbeitung eingesetzt werden. Durch die entwicklungs- begleitende Betrachtung von ökonomischen, ökologischen und ökotoxikologischen Aspekten soll eine nachhaltige Entwicklung der neuen Filtrationstechnologie gewährleistet werden.

Für die Messstudie wurden Trennversuche mit DCF unter Verwendung von zwei CNT- Einzelkanalrohrmembranen aus dem Labor des Projektpartners Fraunhofer IKTS, Hermsdorf mit einer Länge von 250 mm und einem Innendurchmesser von 7 mm durchgeführt: CNT 1061 und CNT 1062 (Membranfläche:  $54,98 \text{ cm}^2$ ; Abbildung 5). DCF-Kaliumsalz mit einer Reinheit von 99% (Cayman Chemical Company) wurde für das synthetische Modellwasser in einer Pufferlösung ( $0,5 \text{ mM}$  Kaliumbicarbonat,  $0,3 \text{ mM}$  Kalziumchlorid,  $0,2 \text{ mM}$  Magnesiumsulfat) gelöst. Der pH-Wert betrug 7,4.

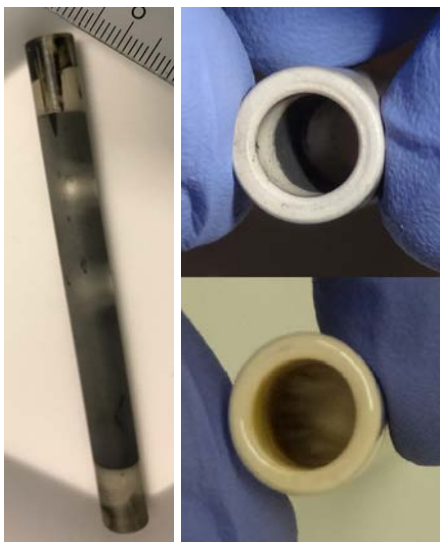


Abbildung 5: CNT-Keramikmembranen

Die Versuche wurden mit VE-Wasser und  $1 \text{ mg/L}$  DCF bei 6, 8 und 10 bar für 30 min an jedem Druckpunkt durchgeführt, wobei die Crossflow Geschwindigkeit konstant bei  $4 \text{ m/s}$  gehalten wurde. Während eines Versuchs wurden alle 5 min Druck- und Durchflussmessungen durchgeführt. Abbildung 6 zeigt den Druck und den Permeatfluss der CNT 1061- und 1062-Membran für Testläufe mit DCF-Lösung. Die unterschiedlichen Verläufe deuten auf

eine breite Varianz in der Herstellungsqualität der verschiedenen Membranproben sowie mögliche Ablösung der CNT in der CNT1062-Probe hin.

Die durchschnittliche Trennleistung gegenüber DCF betrug 41 % bzw. 51 % für die Membranproben CNT1061 und CNT1062 (Abbildung 7). Membrandefekte sind womöglich für die relativ niedrige Trennleistung verantwortlich.

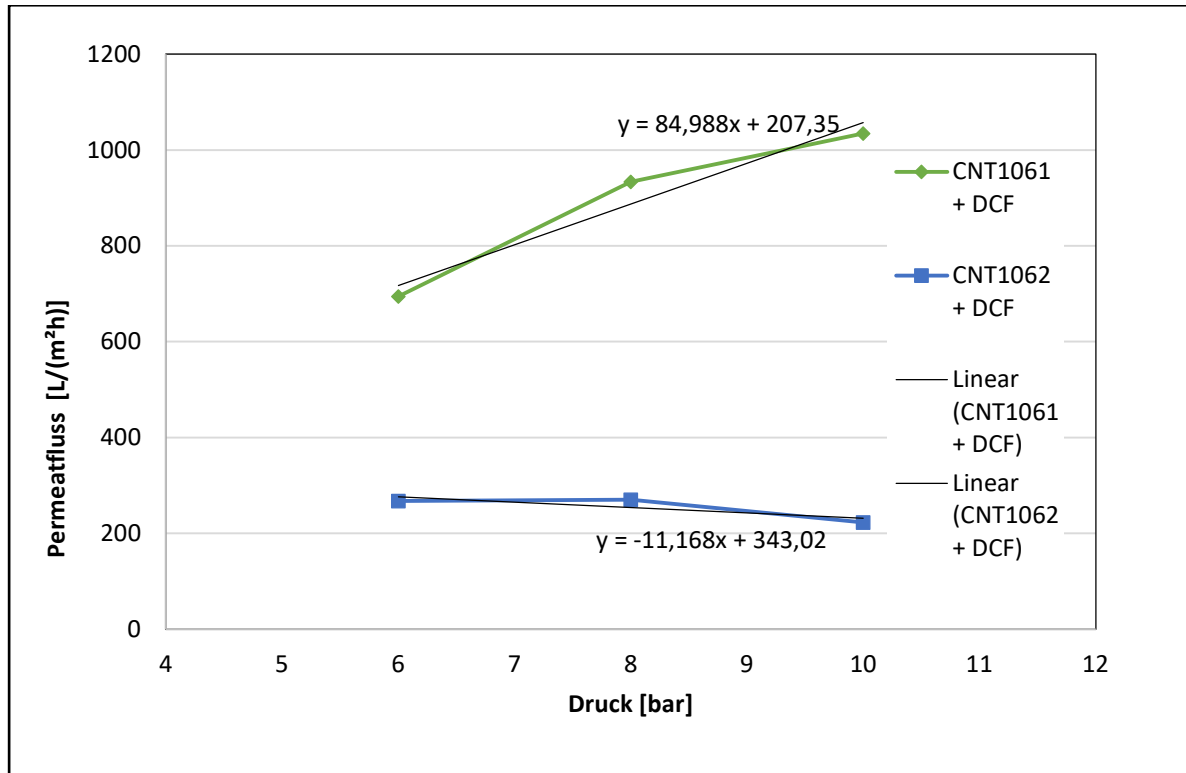


Abbildung 6: Permeatfluss-Druck-Verhältnis der zwei CNT-Membranproben mit DCF-Lösung (1 mg/L)

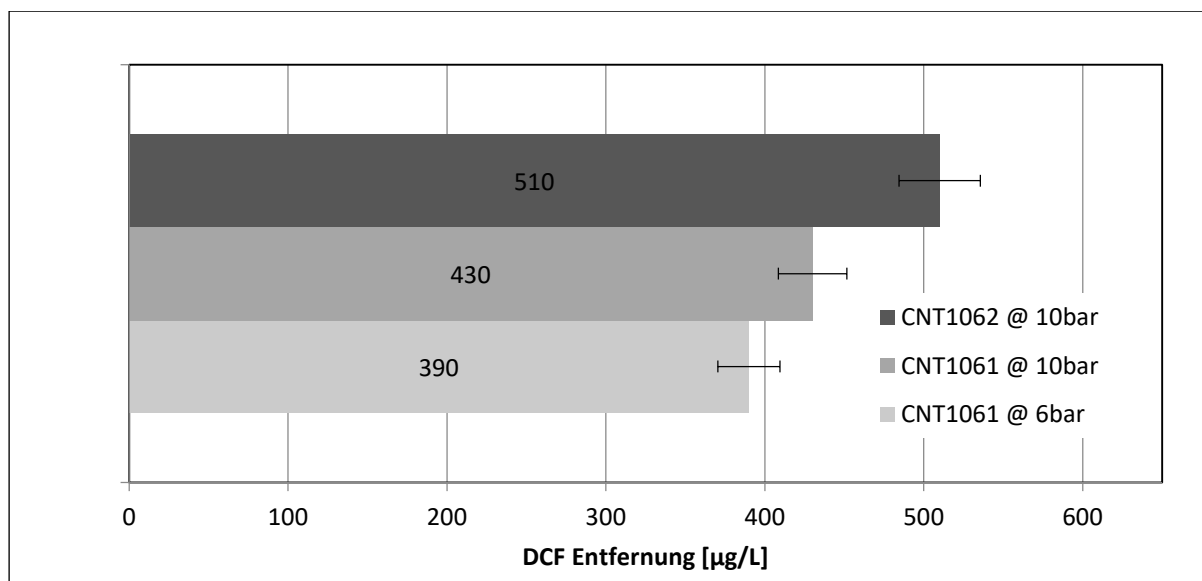


Abbildung 7: DCF-Entfernung (bei 1mg/L Feedkonzentration)

### 3.2.4 Zusammenfassung und Vergleich der Membranmaterialien

Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse von *POLINOM*, *Rohrmembran* und *CNT-Membran* sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Membranmaterialien sind zusätzlich die Porengröße/Trenngrenze (MWCO) und die Permeation für Wasser angegeben.

Tabelle 9: Überblick der Ergebnisse und Versuchsbedingungen zu den Membranmaterialien (Betriebsweise: Querstromfiltration)

Projektname	Porengröße / Cut-off (MWCO) [nm] / [Da]	H <sub>2</sub> O-Permeation [L/(m <sup>2</sup> h bar)]	DCF-Startkonzentration [µg/L]	DCF-Rückhalt [%]
POLINOM	∅ 460 nm / MF	60,8	2	99*
Rohrmembran	< 200 Da / UO	3,2	1	93
		0,9	3	99
CNT-Membran	∅ <5 nm / NF	32,6 – 91,8	1000	41 - 51

\*Rückhalt solange gegeben bis Adsorptionskapazität erreicht ist

In *POLINOM* und *Rohrmembran* werden Membranmaterialien entwickelt und eingesetzt, die im Labormaßstab für die Entfernung von DCF geeignet sind. Darüber hinaus ist es sowohl bei *POLINOM* als auch bei *Rohrmembran* möglich, die Membranen auf verschiedene Anforderungen durch die Wahl der funktionalen Schichten bzw. Additiven einzustellen. Bei *CNT-Membran* war die relative Permeabilität zwar hoch aber der Rückhalt deutlich geringer als bei den anderen Membranmaterialien. Der Grund dafür kann entweder an Membrandefekten oder auch an der hohen Feedkonzentration liegen. Ebenfalls wie bei den adsorptiven Materialien muss der Einsatz dieser Membranen im relevanten Spurenstoffbereich in realen Wässern durch Versuche im erweitertem Labor- oder Pilotmaßstab verifiziert werden.

### 3.3 Materialien und Verfahren für oxidative und reduktive Verfahren

Zum Überblick wird die Tabelle 10 vorangestellt, die die Materialinnovation und Anwendungsgebiete von *RADAR* zeigt.

Tabelle 10: Materialien und Anwendungen von *RADAR*

Projektname	Material	Anwendung
RADAR	Gasdiffusionselektrode und bordotierte Diamantelektrode	Mineralisierung biologisch schwer abbaubarer Verbindungen (z. B. aliphatische Verbindungen, Wirkstoffe und Röntgenkontrastmittel)

### 3.3.1 RADAR

Im Projekt *RADAR* werden Elektrodenmaterialien für elektrochemische Oxidationsverfahren entwickelt. Die Elektroden bestehen aus einer bordotierten Diamantelektrode (BDD) als Anode und einer Gasdiffusionselektrode (GDE) auf Graphitbasis als Kathode (Abbildung 8). Diese Materialkombination in einer elektrochemischen Zelle erlaubt die Produktion von OH-Radikalen an der Anode [17] und Wasserstoffperoxid an der Kathode [18]. Ziel dieser Material- und Prozessentwicklungen ist die Mineralisierung biologisch schwer abbaubarer Verbindungen, wie z.B. aliphatische Verbindungen, Wirkstoffe und Röntgenkontrastmittel.

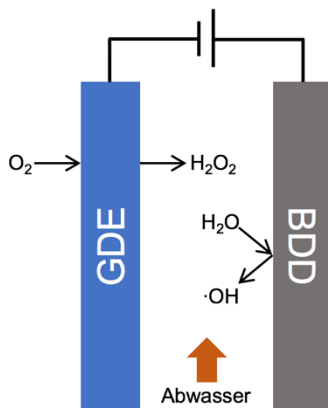


Abbildung 8: Schematischer Aufbau der RADAR-Zelle

Die Versuche erfolgten in zwei verschiedenen ungeteilten Zellen, die jeweils eine BDD (CONDIAS GmbH) und eine GDE (Covestro Deutschland AG) mit einer aktiven Fläche von je 100 cm<sup>2</sup> (Zelle A) und je 39,3 cm<sup>2</sup> (Zelle B) enthalten. Zelle A besteht aus zwei Acrylglas-halbschalen, die beide Elektroden mit einem Abstand von 6 mm aufnehmen. Der Elektrolyt wurde von einer Schmitt-Kreiselpumpe MPN80 aufwärts mit einem Volumenstrom von 3,7 L/min durch den Reaktor gepumpt. Als Netzteil wurde ein TDK-Lambda Gen-20-76 verwendet (galvanostatisch, 5 A). Die GDE-rückseitige Luftversorgung wurde auf 4,5 L/min mittels Membranpumpe (Aquaforte Hi Flow V10) eingestellt.

Zelle B (CON) besteht aus Edelstahlhalbschalen, die beide Elektroden mit einem Abstand von 2 mm aufnehmen. Die Zelle wurde mit technischer Luft betrieben. In den Batch-Versuchen wurde der Elektrolyt mit einer Peristaltikpumpe (ISMATEC MCP *Standard*) mit einem Volumenstrom von 150 mL/min durch die Zelle und das temperierte Vorratsgefäß (15 °C, LAUDA RC 6 CS) gepumpt. Die Elektrolysezelle wird mittels eines Netzteils (Heinzinger PTN 16-20) im galvanostatischen Modus mit 5,5 A betrieben.

Als Modellabwässer wurden 0,1 mg/L DCF-Natriumsalz (DCF) in 1 M Natriumsulfatlösung (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 7757-82-6) mit einem Volumen von 5 L in Zelle A sowie 31,8 mg/L DCF in 35 mM Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lsg. in Zelle B mit einem Volumen von 0,5 L eingesetzt. Bei den Versuchen in Zelle

B wurde neben der DCF-Konzentration noch der TOC (engl. Total Organic Carbon) bestimmt. Für die HPLC-Analyse wurde Acetonitril (75-05-8), Methanol (67-56-1) und Ammoniumacetat (631-61-8) eingesetzt. Für die Messung des TOC wurde 37 %-Salzsäure (7647-010) zum Ansäuern, synthetische Luft als Trägergas und 500 mg/L-TOC-Standardlösung gemäß ISO/CEN EN1484 zur Kalibrierung genutzt. In regelmäßigen Abständen wurden Proben aus dem Vorratsgefäß entnommen. Jede Versuchsreihe wurde mindestens doppelt ausgeführt. Die Bestimmung der DCF-Konzentration erfolgt über HPLC-UV/Vis (LC-20A Prominence, Shimadzu bzw. Varian 920 LC). Die Analyse des TOC wurde mit einem vario TOC cube von Elementar Analysensysteme GmbH mittels Hochtemperatur-aufschlusses bestimmt. Obwohl der pH-Wert, der zu Beginn der Versuche neutral war, je nach Experiment sowohl um mehrere Einheiten in den alkalischen (max. 11,7) als auch in den sauren Bereich schwankte, wurden keine Ausfällungen beobachtet.

Abbildung 9 verdeutlicht, dass DCF erfolgreich aus der synthetischen Abwassermatrix mit der *RADAR*-Zelle entfernt wurde (Abbildung 9, links). Beim oxidativen Abbau bedeutet dies jedoch nicht gleichzeitig die Elimination von organischen Folgeprodukten (Abbildung 9, rechts). Anhand des zeitlichen Verlaufs der DCF- und TOC-Abnahmen (= Mineralisierungsgrad) ist erkennbar, dass nach vollständiger Elimination von DCF noch 50 % des TOC (= Folgeprodukte) mineralisiert werden.

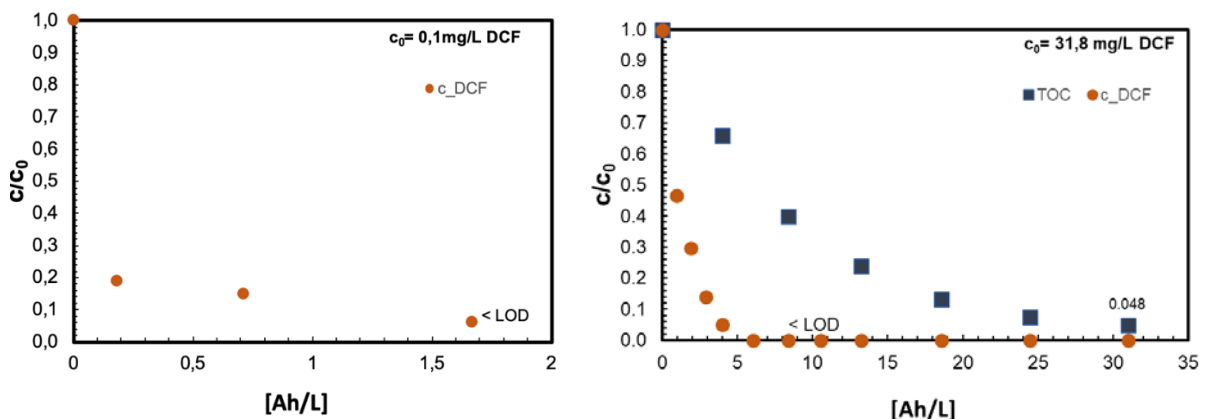


Abbildung 9: Verlauf der DCF- bzw. TOC-Konzentrationen von 0,1 mg/L DCF in 1 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und 0,1 mM (31,8 mg/L) DCF in 35 mM  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  mit der *RADAR*-Zelle

Bei einer DCF-Startkonzentration von 0,1 mg/L wurde nach etwa 2 Ah/L kein DCF mehr mittels HPLC nachgewiesen (Abbildung 9, links). Bei einer Startkonzentration von 31 mg/L wurden 6 Ah/L für die DCF-Elimination und 31 Ah/L für die nahezu vollständige Mineralisierung benötigt. Die Ergebnisse erlauben folgende Schlussfolgerungen:

- Die Elimination, aber auch die nahezu vollständige Mineralisierung von DCF ist sowohl bei hohen (31,8 mg/L) als auch bei niedrigen Startkonzentrationen (0,1 mg/L) mit der *RADAR*-Zelle möglich.

- Für den elektrochemischen Abbau brauchen keine zusätzlichen Oxidationschemikalien zugesetzt werden.

Erste Ergebnisse mit künstlichem Gelbwasser zeigten, dass auch hier die DCF-Moleküle eliminiert wurden. Weitere Versuche mit realen Abwässern stehen noch aus.

### 3.4 Vergleich aller Materialien und Verfahren sowie Schlussfolgerungen

Da wegen der Verschiedenartigkeit der Projekte keine einheitlichen Testbedingungen festlegbar waren, haben die Teilnehmer der Messstudie eigene projektspezifische Versuchssystematiken im Rahmen eines gemeinsamen Versuchsrahmens entwickelt (Tabelle 11).

Tabelle 11: Versuchsbedingungen und DCF-Entfernung bei der Messstudie für die jeweiligen Materialinnovationen und Verfahren

	Versuchsaufbauten	Testmaterialien	Betriebsweise	DCF-Startkonz.	DCF Entfernung*
<b>SORPTION</b>					
<b>Ferrosan</b>	Rührversuche (30 mL), Zentrifugation nach Adsorption	Chitosan, Chitin, Hefezellen, $\beta$ -Glucan	batch	10 - 500 mg/L	22 - 96 %
<b>ZeroTrace</b>	Schüttelversuche (250 mL)	CAC-ZT: ZeroTrace AK Pellets DGK: Kokosnussschalen basierte AK als GAK	batch	1 mg/L 5 $\mu$ g/L	83 - 98 %
<b>ContaSorb</b>	Schüttel- oder Rührversuche (60 mL), Säulenversuche	Spezialaktivkohlen und Zeolithe mit eingebetteten reaktiven Komponenten	batch	160 mg/L	36 - >99 %
<b>MEMBRAN</b>					
<b>POLINOM</b>	Labormaßstab (Membranadsorber, POU)	PVDF-Hohlfasermembranen mit polymeren Anionenaustauscherpartikeln (FT-IAT-A-Harze)	kont. / Cross-flow	2 $\mu$ g/L	> 99 %
<b>Rohrmembran</b>	Labormaßstab (Monokanalelemente)	keramische Rohrmembranen mit funktionaler Beschichtung	kont. / Cross-flow	3 $\mu$ g/L 1 $\mu$ g/L	93 - 99 %
<b>CNT-Membran</b>	Labormaßstab (Einzelkanalrohrmembran)	Membran aus Kohlenstoffnanoröhrchen	kont. / Cross-flow	1 mg/L	41 - 51 %
<b>REDUKTION &amp; OXIDATION</b>					
<b>RADAR</b>	Zelle A (ZA) Demonstrator, ungeteilte Zelle mit BDD+GDE Zelle B (ZB) Labormaßstab, ungeteilte Zelle mit BDD+GDE	Gasdiffusionselektrode und bordotierte Diamantelektrode	batch	ZA: 0,1 mg/L ZB: 31,8 mg/L	> 99 %
* Wiedergabe der Ergebnisse der Messstudie ohne Berücksichtigung der jeweiligen Rand- und Versuchsbedingungen					

Die DCF-Ausgangskonzentration variiert um bis zu fünf Zehnerpotenzen bei den Verfahren der Membrantechnik und Sorption. Ursächlich dafür ist die teils sehr hohe Adsorptionsfähigkeit der Sorbenzien für DCF, sodass im Spurenstoffbereich keine Adsorptionsisothermen ermittelbar sind. Zudem hatten nicht alle Projekte Zugang zu der teuren Spezialanalytik (LC-MS/MS) für DCF im Spurenstoffbereich und wählten deshalb Ausgangskonzentrationen  $\geq 1$  mg/L, die einfach spektrometrisch (UV/Vis) messbar sind.

Die in Tabelle 11 dargestellten Ergebnisse zur DCF Entfernung zeigen, dass die untersuchten Materialien und Verfahren unabhängig vom Funktionsprinzip – Adsorption, Filtration, Oxidation/Reduktion – grundsätzlich geeignet sind, Spurenstoffe (hier: DCF) zu entfernen.



Allerdings erlauben die Eliminationsgrade keinen direkten Vergleich der Materialien, da teils sehr unterschiedliche Rand- und Versuchsbedingungen gewählt wurden. Potentiellen Anwendern dienen sie zur Orientierung bei der Auswahl eines Materials; jedoch müssen bei der individuellen Bewertung noch weitere wichtige, prozessspezifische Kriterien, wie z. B. der Anfall von Reststoffen und die Entstehung unbekannter Abbauprodukte, berücksichtigt werden. Die Adsorptionsverfahren entfernen zwar DCF bis zu > 99 %, produzieren aber neben einem gereinigten Stoffstrom auch ein aufzubereitendes oder zu entsorgendes Adsorptionsmaterial (*Ferrosan, ZeroTrace, ContaSorb* und *POLINOM*). Mittels Membranverfahren lassen sich ebenfalls bis > 99 % DCF zurückhalten; allerdings entsteht ein an Schadstoffen aufkonzentrierter Rückstand (Retentat), der weiter aufbereitet oder entsorgt werden muss (*POLINOM, Rohrmembran* und *CNT-Membran*). Oxidative/reduktive Abbauprozesse können, wie bei RADAR gezeigt, mehr als 99 % DCF eliminieren und mehr als 95 % DCF und Folgeprodukte in der gewählten Behandlungsdauer mineralisieren. Bei oxidativen Verfahren kann zunächst nicht ausgeschlossen werden, dass es zur Bildung von Abbauprodukten kommt, deren Wirkung auf die Umwelt häufig noch unbekannt ist. Bei der Einführung neuer oxidativer Verfahren sollte diese Möglichkeit betrachtet werden.

#### **4 Ausblick**

Das Ziel fortführender Untersuchungen muss eine Verallgemeinerung oder besser sogar noch Standardisierung der Versuchs- und Messmethodik für eine oder mehrere Indikatorsubstanzen sein, um abschätzen zu können, welche Verfahren und Materialien im jeweiligen Anwendungsfall zur Spurenstoffelimination geeignet sind. Die Messstudie hat gezeigt, dass für verschiedene Funktionsprinzipien keine einheitliche Versuchsmethodik umsetzbar ist, so dass für Sorptions- und Filtrationsverfahren sowie Oxidations/Reduktionsprozesse unterschiedliche Standardbedingungen festgelegt werden müssen. Wünschenswert wäre es, wenn Kennzahlen zur Spurenstoffelimination entwickelt und bei Informationen zur Materialspezifikation, z. B. in Datenblätter, zur Verfügung gestellt werden.

#### **5 Danksagung**

Die Autoren danken dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (BMBF) für die Förderung der vorgestellten Arbeiten im Rahmen der Fördermaßnahme „Materialien für eine nachhaltige Wasserwirtschaft – MachWas“.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] UBA (2015): Organische Mikroverunreinigungen in Gewässern. Band 26
- [2] Das, S. et al. (2016). Micropollutants in wastewater: fate and removal processes. *Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery*, 75
- [3] [http://www.riskwa.de/downloads/RISKWA\\_Leitfaden\\_Indikatorsubstanzen\\_final.pdf](http://www.riskwa.de/downloads/RISKWA_Leitfaden_Indikatorsubstanzen_final.pdf),  
Stand: 13.01.20
- [3] Ziyilan, A., Ince, N.H., (2011). The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. *Journal of Hazardous Materials* 187, 24–36.
- [4] Heberer, T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters* 131, 5–17.
- [5] Ternes, T., (2001). Pharmaceuticals and Metabolites as Contaminants of the Aquatic Environment, *Pharmaceuticals and Care Products in the Environment*, ACS Symposium Series. American Chemical Society, 39–54.
- [6] Weißpflog, J. et al (2020). Investigation of Mechanisms for Simultaneous Adsorption of Iron and Sulfate Ions onto Chitosan with Formation of Orthorhombic Structures. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 124575.
- [7] Schwarz, S. et al. (2016). Simultane Abtrennung von Eisen- und Sulfationen durch Kristallisation an Chitosanoberflächen. *GWF Wasser, Abwasser*, 12, 1135-1143.
- [8] Schwarz, S. et al. (2016). Chitosan—The Application of a Natural Polymer against Iron Hydroxide Deposition. *American Journal of Analytical Chemistry*, 7(08), 623.
- [9] Wildner, R. K. (2014). Die Geschichte der Aktivkohle: von der Holzkohle im Altertum zum anspruchsvollen Technologieprodukt der heutigen Industrie. Akademische Verlagsgemeinschaft München.
- [10] Rostvall, A. et al. (2018). Removal of pharmaceuticals, perfluoroalkyl substances and other micropollutants from wastewater using lignite, Xylit, sand, granular activated carbon (GAC) and GAC+Polonite® in column tests – Role of physicochemical properties. *Water Research* 137, 97–106.
- [11] San Miguel, G., Lambert, S.D., Graham, N.J.D. (2002). Thermal Regeneration of Granular Activated Carbons Using Inert Atmospheric Conditions. *Environmental Technology* 23, 1337–1346.
- [12] Worch, E., (2012). *Adsorption Technology in Water Treatment, Fundamentals, Processes, and Modeling*. De Gruyter, Berlin, Boston.

- [13] Mackenzie, K., Bleyl, S., Georgi, A., & Kopinke, F. D. (2012). Carbo-Iron–An Fe/AC compo-site–As alternative to nano-iron for groundwater treatment. *Water Research*, 46(12), 3817-3826.
- [14] Saeidi, N., Kopinke, F. D., & Georgi, A. (2020). Understanding the effect of carbon surface chemistry on adsorption of perfluorinated alkyl substances. *Chemical Engineering Journal*, 381, 122689.
- [15] Kumar, M., Ando, Y. (2010): Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10, 3739 – 3758.
- [16] Guldi, D.M., Martín, N. (2010): Carbon Nanotubes and related structures. Synthesis, Characterization, Functionalization, and Applications. Wiley-VHC Verlag, Weinheim.
- [17] Simon, R. G., et al. (2018). Current to Clean Water - Electrochemical Solutions for Groundwater, Water, and Wastewater Treatment. *Chemie Ingenieur Technik* 90(11), 1832-1854.
- [18] Muddemann, T. et al. (2018). Optimized Process Conditions for Hydrogen Peroxide Generating Gas Diffusion Electrodes. *ECS Transactions* 86(4), 41-53.