

# **Untersuchungen zum Foulingverhalten keramischer Hohlfasermembranen**

zur Erlangung des akademischen Grades eines  
DOKTORS DER INGENIEURWISSENSCHAFTEN (Dr.-Ing.)

der Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik des  
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)

genehmigte  
DISSERTATION

von  
M. Sc. Felicitas Siebert  
aus Staffhorst

Referent: Prof. Dr.-Ing. habil. Hermann Nirschl

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. habil. Steffen Schütz

Tag der mündlichen Prüfung: 20.07.2017



# Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik (MVM) des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT).

Ein besonderer Dank gilt an dieser Stelle meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Hermann Nirschl. Er gab mir nicht nur die Möglichkeit an seinem Institut zu promovieren und unterstützte diese Arbeit durch konstruktive Diskussionen und Anregungen und stetigen Optimismus, sondern ermöglichte auch eine unkomplizierte und immer angenehme Arbeitsatmosphäre.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Steffen Schütz danke ich sowohl für die freundliche Übernahme des Korreferates als auch für die fachliche Unterstützung und die hervorragende Kooperation während des Industry on Campus Projektes.

Mein besonders herzlicher Dank gilt außerdem Frau Prof. Dr. Gisela Guthausen für die wunderbare Zusammenarbeit. Es hat mir sehr viel Spaß und Freude gemacht während dieser Arbeit über den Tellerrand der Ingenieurwissenschaften hinaus blicken zu können. Ohne ihre fachliche und persönliche Unterstützung und ihren Einfallsreichtum wäre diese Arbeit so nicht möglich gewesen.

Auch die wöchentlichen NMR Seminare werden mir in bester Erinnerung bleiben. Für die angeregten Diskussionen und die hervorragende Atmosphäre dort möchte ich in diesem Zusammenhang vor allem Dr. Maria Pia Herrling, Esther Laryea und Jan-Hendrik Sommerling danken. Vielen lieben Dank auch an meine Kollegen Sebastian Schuhmann und Nicolas Schork, die - über den Rahmen ihrer Abschlussarbeiten hinaus - signifikant zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Frau Dr. Florencia Saravia danke ich herzlich für die Aufnahme in die „Membrangruppe“ und ihre Hilfe insbesondere bei der Einarbeitung in die Thematik der Membranfiltration. Der fachliche Austausch in dieser Gruppe gab mir immer wieder neue Impulse. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei Di Peng und Jan Benecke bedanken.

Herrn Dr. Harald Anlauf danke ich für die vielen konstruktiven Ratschläge und die häufig spontanen fachlichen Diskussionen.

Eine experimentelle Arbeit ist ohne die entsprechende Anlage nicht durchführbar. Daher gilt an dieser Stelle mein herzlichster Dank Hans Guigas für die schöne und für mich sehr lehrreiche Zusammenarbeit in den letzten Jahren. Auch Thomas Reutter und Andreas Lumppp möchte ich für ihre Hilfe und Unterstützung bei der Realisierung der Versuchsaufbauten danken. Alle drei waren immer zur Stelle, wenn kurzfristig ein Bauteil benötigt wurde oder angepasst werden musste.

In diesem Zusammenhang geht auch ein herzliches Dankeschön an die gesamte Mechanische Werkstatt (stellvertretend dafür Olaf Jörg), die elektrische Werkstatt und die Partikelmesstechnik, insbesondere an Klaus Hirsch, Astrid Huber und Regina Mall.

Ferner richtet sich mein Dank an meine ehemaligen Studenten, die im Rahmen ihrer Abschlussarbeiten maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben. Hervorheben möchte ich an dieser Stelle: Dennis Keller, Joel Bauer, Jonathan Braun, Uwe Roth und Katharina Beller.

Meinen Kolleginnen und Kollegen am MVM danke ich für die freundschaftliche und produktive Atmosphäre, die neben der wissenschaftlichen Zusammenarbeit auch die private Zeit in Karlsruhe so angenehm gestaltet hat. Das dies unvergessliche Jahre wurden, verdanke ich neben den bereits genannten Personen unter anderem auch Lisa Löbnitz und Marie-Luise Maier, Sarah Illies, Eva Förster und Fabian Bülow.

Ein persönlicher Dank gilt meinen Eltern und meinem Mann Martin Siebert für ihre bedingungslose und liebevolle Unterstützung.

# Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit befasst sich mit der Untersuchung des Foulingverhaltens keramischer Hohlfasermembranen. Fouling ist in der Membrantechnik ein weit verbreitetes, aber unerwünschtes Phänomen. Die Akkumulation von zurückgehaltenen Substanzen auf der Membran (Gel- oder Deckschichtbildung) und innerhalb der Membran (Porenverblockung) führt zu einer Verringerung der Filtrationsleistung. Im Bereich der Abwasser- aufbereitung wird extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) ein starkes Foulingpotential zugeschrieben. Eine bewährte Modellsubstanz für EPS ist Natriumalginat. In Anwesenheit bivalenter Ionen (z. B.  $\text{Ca}^{2+}$ ) bildet dieses Polysaccharid dreidimensionale Netzwerkstrukturen aus, was zu einer Veränderung der Filtrations- und Foulingprozesse aufgrund verschiedener Mechanismen führt. Neben dem Membranmaterial und dem Betriebsmodus (Dead-End- oder Cross-Flow Filtration) beeinflussen auch die Betriebsparameter wie die transmembrane Druckdifferenz und die Überströmgeschwindigkeit das Filtrationsergebnis. Hierbei ist zu beachten, dass es aufgrund der röhrenförmigen Membrangeometrie bei der Filtration zu einer Längenabhängigkeit der Foulingschicht kommt.

In diesem Kontext erfolgten zunächst Untersuchungen zum Einfluss der  $\text{Ca}^{2+}$  Ionenkonzentration, der Betriebsbedingungen und des Membranmaterials auf die Filtration von Natriumalginatlösungen mit keramischen Hohlfasermembranen. Zu diesem Zweck wurde ein Filtrationsversuchsstand entwickelt und aufgebaut, an dem einzelne keramische Hohlfasermembranen, bestehend aus einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Stützstruktur und zwei unterschiedlichen Aktivschichten ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  und SiC) untersucht werden konnten. Es konnte gezeigt werden, dass die  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen in der Alginatfeedlösung während der Dead-End Filtration zu einer Änderung der Foulingmechanismen und während der Cross-Flow Filtration zu einer deutlichen Reduktion des Filtratflusses führen. Diese Ergebnisse deuteten darauf hin, dass intermolekulare Wechselwirkungen zwischen den Alginatmolekülen zur Ausbildung einer gelartigen Alginatschicht auf der Membran führen. Der Einfluss der  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen auf das Filtrationsverhalten war deutlich stärker ausgeprägt als die Wirkung des Membranmaterials auf den erzielten Filtratfluss. Bei der Dead-End und der Cross-Flow Filtration führte die Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  nur zu marginalen Unterschieden im Filtrationsverhalten der verwendeten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und SiC Membranen. Bei der Cross-Flow Filtration von Alginat ohne  $\text{Ca}^{2+}$  erreichten die SiC Membranen einen deutlich höheren Filtratfluss.

Zur detaillierteren Untersuchung des Einflusses der  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen auf die Foulingprozesse bei der Filtration von Natriumalginat war eine nicht invasive, orts- und zeitaufgelöste Messung der Foulingschicht in der opaken Hohlfasermembran notwendig. Zu diesem Zweck wurde Magnetresonanz-Imaging (MRI) eingesetzt. Da in dem System Alginat/Wasser die Kontrastbildung über die üblicherweise unterschiedlichen Relaxations- und Diffusions-eigenschaften kaum anwendbar ist, wurden spezifische, chemisch kompatible Kontrastmittel verwendet. Die Untersuchungen der am Einzelfaserfiltrationsversuchsstand mit und ohne Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  zur Alginatfeedlösung gefoulten Membran ermöglichten die

Differenzierung zwischen zwei verschiedenen Alginatschichtstrukturen: Während in Gegenwart von  $\text{Ca}^{2+}$  eine stabile Gelschicht auf der Membranoberfläche nachzuweisen war, konnten für die reine Alginatschicht Reste einer fluiden Schicht identifiziert werden.

Eine solche Konzentrationspolarisationsschicht ist stark reversibel und bildet sich nach der Filtration zurück. Der Nachweis dieser Konzentrationspolarisationsschicht ist daher nur während der Filtration möglich. Dementsprechend ist ein Aufbau entwickelt worden, der eine *in situ* Messung während der Filtration im 200 MHz Tomographen erlaubt. Somit konnten strukturelle Unterschiede in den entstehenden Alginatschichten nachgewiesen werden. Zusätzlich wurde gezeigt, dass bei der Ausbildung der Konzentrationspolarisationsschicht während der Dead-End Filtration das Strömungsprofil vom erwarteten Hagen-Poiseuille Profil in der keramischen Hohlfaser abweicht.

Durch eine dedizierte quantitative Auswertemethodik der MRI-Bilder konnte auch die Rückspülbarkeit der Membran mit Hilfe dieser bildgebenden Analytik beurteilt werden. Abschließend erfolgten erste Untersuchungen zu Längenabhängigkeit der während der Dead-End Filtration entstandenen Alginatschichten. Hier zeigte sich ebenfalls ein starker Einfluss der  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen-Konzentration: Während die Gelschicht eine sehr geringe Längenabhängigkeit aufwies, war diese bei der Filtration ohne  $\text{Ca}^{2+}$  sehr stark ausgebildet. Dies kann durch den fluiden Charakter der Konzentrationspolarisationsschicht erklärt werden, die bereits bei den geringen Strömungsgeschwindigkeiten in der Hohlfaser während der Dead-End Filtration in Richtung Membranende transportiert wird. Durch das verbesserte Prozessverständnis, dass mit dieser Charakterisierungsmethode erreicht wird, ist der Grundstein für eine schnellere und effizientere Optimierung der Prozessparameter und apparativen Konfiguration von Membrananlagen gelegt.

# Abstract

This thesis focuses on the fouling behaviour of ceramic hollow fiber membranes. Fouling occurs in almost all membrane filtration processes and leads to a reduction of filtration performance due to the undesired accumulation of the retained substances on the membrane's surface (gel or cover layer formation) and within the membrane (pore blocking). In wastewater treatment, extracellular polymeric substances (EPS) are known as major foulants. A model substance for EPS is sodium alginate. In the presence of divalent ions (such as  $\text{Ca}^{2+}$ ), this polysaccharide forms three-dimensional network structures, which leads to a change in the filtration and fouling processes. In addition to the membrane material and the operating mode (dead-end or cross-flow filtration), the operating conditions, such as the transmembrane pressure and the cross-flow velocity, influence the filtration performance of the system.

In this context, the influence of calcium ion concentration, operating conditions and membrane material during the filtration of sodium alginate with ceramic hollow-fiber membranes was investigated. For this purpose, a single fiber filtration set-up was designed and build. It was shown that the presence of  $\text{Ca}^{2+}$  leads to a change of fouling mechanisms in dead-end filtration and to significant reduction of filtrate flux in cross-flow filtration mode. These results indicate that due to the enhanced intermolecular interactions between the alginate molecules, an alginate gel layer is formed on the membrane's surface. The influence of the calcium ions on the filtration behaviour was significantly more pronounced than the influence of the membrane material on the filtrate flux. During dead-end and cross-flow filtration in presence of  $\text{Ca}^{2+}$  only marginal differences regarding the filtration performance of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and SiC membranes were detectable. However, for the cross-flow filtration of alginate without  $\text{Ca}^{2+}$  a significantly higher filtrate flux could be achieved using SiC membranes.

To investigate the influence of the calcium ions on the fouling mechanisms during the filtration of sodium alginate, a non-invasive, spatial- and time-resolved measurement of the fouling layer in the opaque hollow-fiber membrane was necessary. For this purpose, magnetic resonance imaging (MRI) was used. Since contrast generation due to different relaxation and diffusion properties was not applicable in the alginate/water system, specific and chemically compatible contrast agents were used to overcome this problem. The results for *ex situ* filtration (in a single fiber set-up) with and without  $\text{Ca}^{2+}$  allowed the distinction between two different alginate layer structures. In presence of  $\text{Ca}^{2+}$  a stable gel layer was detected on the membrane surface. Without  $\text{Ca}^{2+}$  only residues of a fluidic-like layer could be identified.

Such a concentration polarization layer is highly reversible and is dissolved after switching off the transmembrane pressure. The detection of this concentration polarization layer is therefore only possible during the filtration process. Accordingly, a design has been developed which allows *in situ* filtration in the 200 MHz MRI-tomograph. Using this set up the structural differences in the resulting alginate layers could be detected. Further, it was possible to show that the formation of the concentration polarization layer during the dead-end filtration caused a deviation of the flow profile from the expected Hagen-Poiseuille profile inside the membrane lumen.

By dedicated quantitative image processing the back-washability of the membrane could also be assessed. Finally, first experiments were carried out to investigate the length dependence of the alginate layers formed during a dead-end filtration. A strong influence of the calcium ion concentration was found as expected. While the gel layer showed only a small length dependence, a pronounced length dependence was found for dead-end filtration conditions without  $\text{Ca}^{2+}$ . The improved process understanding that is achieved with this characterization method is the basis for a faster and more efficient optimization of the process parameters and the device configuration of membrane systems.

# Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	i
Zusammenfassung.....	iii
Abstract .....	v
Inhaltsverzeichnis .....	vii
Abbildungsverzeichnis.....	x
Tabellenverzeichnis.....	xvii
Formelverzeichnis.....	xvii
Abkürzungsverzeichnis .....	xix
Symbolverzeichnis.....	xx
1 Einleitung.....	1
1.1 Motivation.....	1
1.2 Definition des Themengebiets .....	2
2 Theoretische Grundlagen .....	5
2.1 Membranfiltration .....	5
2.1.1 Keramische Hohlfasermembranen .....	7
2.1.2 Betriebsweisen.....	8
2.1.3 Definition von Trenn- und Filtrationsparametern .....	10
2.1.4 Stofftransport in Ultrafiltrationsmembranen.....	10
2.1.5 Konzentrationspolarisation .....	11
2.1.6 Fouling.....	14
2.1.7 Reinigung von Membranen .....	16
2.1.8 Widerstandsmodell .....	17
2.1.9 Spezifischer Kuchenwiderstand.....	18
2.1.10 Längenabhängigkeit der Deckschichtbildung.....	19
2.2 Magnetic Resonance Imaging (MRI).....	20
2.2.1 Grundlagen.....	20
2.2.2 Relaxation.....	21
2.2.3 Bilderzeugung in der MRI.....	23
2.2.4 Kontrasterzeugung und -manipulation durch Kontrastmittel.....	24

2.2.5	MRI bei der Membranfiltration .....	26
3	Material und Methoden .....	29
3.1	Membrancharakterisierung.....	29
3.1.1	Reinstwasserflux/-Permeabilität .....	29
3.1.2	Kapillarflussporometrie .....	29
3.1.3	Rasterelektronenmikroskopie .....	31
3.2	Modelllösung Natriumalginat.....	31
3.3	Eisenoxid Nanokristallite (MIONs) als MRI Kontrastmittel.....	32
4	Aufbau der Filtrationsanlagen.....	35
4.1	Einzelfaserversuchsstand.....	35
4.2	Technikumsversuchsstand.....	37
4.3	MRI <i>in situ</i> Filtrationsaufbau .....	39
5	Charakterisierung der Membran.....	41
5.1	Reinstwasserpermeabilität.....	41
5.2	Porengrößenbestimmung.....	42
5.3	Untersuchung der Membranstruktur mittels REM Aufnahmen.....	43
6	Einfluss der Betriebsparameter und des Membranmaterials auf das Filtrationsverhalten keramischer Hohlfasermembranen .....	47
6.1	Rheologische Charakterisierung der Natriumalginatlösung.....	48
6.2	Vorgehensweise bei der Filtration am Einzelfaserversuchsstand .....	50
6.3	Dead-End Filtration.....	51
6.4	Cross-Flow Filtration.....	53
6.4.1	Einfluss der Alginatkonzentration .....	53
6.4.2	Einfluss des TMP und Cross-Flow Geschwindigkeit .....	55
6.5	Einfluss des Membranmaterials.....	58
6.6	Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den Technikumsversuchsstand.....	60
7	Entwicklung einer MRI Methodik zur Visualisierung der Alginatfoulingschicht.....	63
7.1	Kontrastmittelcharakterisierung.....	64
7.2	Vorgehensweise bei den <i>ex situ</i> Filtrationsversuchen .....	66
7.3	Auswirkungen der Kontrastmittelzugabe.....	68
7.4	Korrelation von Filtrationsdaten und MRI Ergebnissen .....	69

7.5	Foulingstruktur in Überströmversuchen: Messung der Geschwindigkeitsprofile in einer Hohlfasermembran .....	72
8	Alginatdeckschichtbildung und Strömung während der Filtration <i>in situ</i> im MRI .....	75
8.1	Vorgehen bei der <i>in situ</i> Filtration.....	75
8.1.1	Struktur der Foulinglayer .....	76
8.1.2	Strömungsgeschwindigkeiten entlang der Hohlfaserlängsachse .....	78
8.1.3	Cross-Flow Filtration.....	78
8.2	Korrelation von Filtrations- und MRI-Ergebnissen bei der Dead-End Filtration .....	79
8.3	Charakterisierung der Filtration über die Strömung während der Dead-End Filtration .....	82
8.4	Deckschichtbildung während der Cross-Flow Filtration .....	84
9	<i>In situ</i> Rückspülung.....	89
9.1	Vorgehen bei der <i>in situ</i> Rückspülung .....	89
9.1.1	Bildkontrast und -analyse.....	89
9.2	Ergebnisse zur <i>in situ</i> Rückspülung.....	92
10	Längeneffekte bei der Dead-End Filtration von Alginatlösungen .....	99
10.1	Vorgehen bei der Untersuchung der Längenabhängigkeit.....	99
10.2	Erste Ergebnisse zur Längenabhängigkeit.....	101
11	Schlussfolgerungen und weiteres Vorgehen.....	105
12	Literatur.....	109

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2-1 Schematische Darstellung des Querschnitts einer asymmetrischen Membran (modifiziert nach [7]).....	6
Abbildung 2-2 Modulbauformen (nach [7]).....	6
Abbildung 2-3 Mögliche Positionen der aktiven Schicht auf der keramischen Hohlfasermembran und resultierende Betriebsweisen (In/Out und Out/In Filtration).....	8
Abbildung 2-4 Hohlfasermembranen hergestellt von der MANN+HUMMEL GmbH. Links: Innenbeschichtete Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Membran und rechts: Außenbeschichtete SiC Membran.....	8
Abbildung 2-5 Prinzip der Dead-End (links) und Cross-Flow Filtration (rechts).....	9
Abbildung 2-6 Druckverlauf in einem Hohlfasermodul im Cross-Flow Betrieb (nach [25]).....	10
Abbildung 2-7 Konzentrationspolarisation und Deckschichtbildung: a) Konzentrationsprofil bei der Konzentrationspolarisation; b) Konzentrationsprofil bei der Deckschichtbildung (nach [25]).....	13
Abbildung 2-8 Korrelation zwischen Betriebsparametern und Filtratfluss $J$ zur Veranschaulichung der $TMP$ und Stofftransferkontrollierten Regionen (nach [26]).....	14
Abbildung 2-9 Schema unterschiedlicher Foulingmechanismen. Dargestellt sind Porenverblockung, innere Adsorption und Biofouling (nach [7]).....	15
Abbildung 2-10 Ausbildung dreidimensionaler Strukturen bei Zugabe von Ca <sup>2+</sup> zur Alginatlösung nach dem „Egg-Box-Modell [37].....	16
Abbildung 2-11 Auswirkungen von reversiblen und irreversiblen Fouling bei regelmäßiger Rückspülung bei der Filtration mit konstantem Transmembrandruck (nach [56]).....	17
Abbildung 2-12 „t/V über V“ Diagramm: Filtrationszeit geteilt durch filtrierte Volumen aufgetragen über das filtrierte Volumen mit der Einteilung der drei Regionen (nach [62, 63]).....	18
Abbildung 2-13 Der Magnetisierungsvektor $M$ in einem rotierenden Koordinatensystem kann nach einem $\pi$ -Puls in transversale und longitudinale Komponenten zerlegt werden, die mit $T_2^*$ bzw. $T_1$ relaxieren (nach [76]).....	22
Abbildung 2-14 MSME Pulssequenz: Nach einem frequenzselektiven Anregungspuls von 90° wird durch einen 180°-Puls ein Spinecho erzeugt (ACQ). Gradienten werden zu bestimmten Zeitpunkten zu- und wieder abgeschaltet, was der Ortskodierung im Raum dient (nach [72, 73]).....	24
Abbildung 3-1 Bubble-Point Prinzip: Zusammenhang zwischen Druckdifferenz, Gasfluss und Porengröße.....	30
Abbildung 3-2 Probenhalterung für Porometermessungen.....	31
Abbildung 4-1 Aufbau des Versuchsstandes zur Filtration mit Einzelfasern mit Bezeichnungen der Messstellen.....	36
Abbildung 4-2 Eingespanntes Einzelfasermodul mit drei Mini-Magnetventilen für eine In/Out Filtration. Die verwendeten Membranen haben einen mittleren	

Innendurchmesser von 1,8 mm und eine mittlere aktive Faserlänge von 182 mm. Auf der linken und rechten Seite der Halterung sind die jeweiligen Anschlüsse für die Drucksensoren.....	37
Abbildung 4-3 2“-Hohlfasermembranmodul mit Magnetventilen (Firma Bürkert) für den Filtratauslass und die Rückspülungen sowie Druck- und Durchflusssensorik.	37
Abbildung 4-4 Anlagenschema des Versuchstandes zum Test von Mehrfasermodulen.	38
Abbildung 4-5 MRI In situ Filtrationsaufbau mit Druckbehältern, Ventilen und der Messwerterfassung. Dieser Versuchsaufbau verfügt im Gegensatz zu den anderen Versuchständen nicht über eine Messwerterfassung und Steuerung der Ventile mittels LabVIEW.	39
Abbildung 4-6 Abmessungen des Glasmoduls für in situ Filtrationen. Die Hohlfaser ist für die in situ Filtration im Glasmodul eingebaut.	40
Abbildung 5-1 Reinstwasserpermeabilitäten für innen (In/Out) und außen (Out/In) beschichtete Membranen	41
Abbildung 5-2 Exemplarische Messwerte der Porengrößenverteilungen von innen und außen beschichteten Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (○/●) und SiC (◇/◆) Membranen.	43
Abbildung 5-3: REM Aufnahmen der Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> beschichteten Hohlfasermembran. Links: Ausschnitt eines Querschnitts der Membran, insbesondere die grobporöse Stützsicht ist gut erkennbar. Rechts: Vergrößerung der aktiven Schicht der Membran.	44
Abbildung 5-4 μCT-Bild des Querschnitts einer keramischen Hohlfasermembran. (Aufnahme der Scanco Medical AG, M. Burkhart).	44
Abbildung 5-5: Aktive Schichten der untersuchten keramischen Hohlfasermembranen. Links: Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und Rechts: SiC	45
Abbildung 6-1 Links: Der Verlauf der Viskosität $\eta$ über der Schubspannung $\tau$ für unterschiedliche Alginatkonzentrationen zeigt strukturviskoses Verhalten insbesondere für höher konzentrierte Alginatlösungen (Rheometer: R01 Haake). Rechts: Doppelt logarithmische Darstellung der spezifischen Viskosität in Abhängigkeit der Alginatkonzentration für Alginat ohne Zugabe von Ca <sup>2+</sup> (●) sowie für unterschiedliche Ca <sup>2+</sup> Konzentrationen (▲ – 1 mmol/l Ca <sup>2+</sup> und ▼ – 2 mmol/l Ca <sup>2+</sup> ).	48
Abbildung 6-2 Filtratflux als Funktion der Zeit für eine Dead-End Filtration einer Natriumalginatlösung (50 mg/l) mit Zugabe von 2 mmol/l Ca <sup>2+</sup> (● - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und ◆ - SiC) und ohne Zugabe von Ca <sup>2+</sup> (○ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und ◇ - SiC) für unterschiedliche Materialien der aktiven Schichten der Membran.	51
Abbildung 6-3 Daten von Dead-End Filtrationsversuchen (TMP 0,5 bar) dargestellt nach der Kuchenfiltrationstheorie. Natriumalginatlösung (c=50 mg/l) wurde mit einer a) Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> und einer b) SiC beschichteten Membran filtriert — ohne Ca <sup>2+</sup> Zugabe und — mit Ca <sup>2+</sup> Zugabe filtriert.	52
Abbildung 6-4 Filtratflussentwicklung über die Filtrationszeit für die Zugabe von 2 mmol/l Ca <sup>2+</sup> und ohne Ca <sup>2+</sup> Zugabe für drei Natriumalginatkonzentrationen bei einem konstanten TMP von 1 bar und $v_{CF}$ von 1 m/s. Ohne Ca <sup>2+</sup> : ▲ - 10 mg/l, ◆ - 25 mg/l und ● - 50 mg/l und mit Ca <sup>2+</sup> ; Δ - 10 mg/l, ◇ - 25 mg/l und ○ - 50	

mg/l. Die Versuche wurden mit einer Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> beschichteten Membran durchgeführt.....	54
Abbildung 6-5 Filtratflüsse bei der Filtration von Natriumalginatlösungen (c= 50 mg/l) als Funktion des TMP für unterschiedliche Cross-Flow Geschwindigkeiten. (▲-1 m/s, ◆ - 2 m/s, ● - 3 m/s) ohne Zugabe von Ca <sup>2+</sup> und (Δ-1 m/s, ◇ - 2 m/s, ○ - 3 m/s) mit Ca <sup>2+</sup> Zugabe. Die graue strich-punktierte Linie stellt den mittleren Reinstwasserfluss der verwendeten Membranen dar.....	55
Abbildung 6-6 Foulingwiderstände für Cross-Flow Filtrationsversuche als Funktion der Cross-Flow-Geschwindigkeit $v_{CF}$ für unterschiedliche TMP (▲/Δ - 0,5 bar, ■/□ - 1 bar, ◆/◇ - 2,5 bar) a) ohne und b) mit Zugabe von Ca <sup>2+</sup> .....	56
Abbildung 6-7 Schubspannungszahl $N_s$ als Funktion der Widerstandszahl $N_f$ (▲-1 m/s, ◆ - 2 m/s, ● - 3 m/s) ohne Ca <sup>2+</sup> und (Δ -1 m/s, ◇ - 2 m/s, ○ - 3 m/s) mit Ca <sup>2+</sup> Zugabe.....	57
Abbildung 6-8 Variation des Permeatflusses $J$ mit der Zeit für Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (○/●) und SiC (◇/◆) beschichtete Membranen mit (○/◇) und ohne (●/◆) Zugabe von Ca <sup>2+</sup> für eine Alginatkonzentration von 10 mg/l, einem TMP von 1 bar und $v_{CF}=2$ m/s.....	58
Abbildung 6-9 Permeatflüsse bei der Filtration von 50 mg / l Alginatlösungen als Funktion des Transmembrandrucks bei unterschiedlichen Crossflowgeschwindigkeiten (▲/▲ - 2 m/s und ◆/◆ - 3 m/s) für SiC-beschichtete Membranen (schwarze Datenpunkte) und Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -beschichtete Membranen (graue Datenpunkte). Schwarze und graue gestrichelte Geraden stellen die korrespondierenden Reinstwasserflüsse dar.....	59
Abbildung 6-10 2“Mehrfasermodule mit 30 Fasern.....	60
Abbildung 6-11 Filtratfluss $J$ in Abhängigkeit des TMP für unterschiedliche Cross-Flow-Geschwindigkeiten (○ - 1 m/s, ● - 2 m/s, ● - 3 m/s) bei der Filtration von Lösungen mit 50 mg/l Natriumalginat mit 30 Fasermodulen. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Einzelfasern wurde nicht für jeden Versuch ein neues Modul verwendet. Die Versuche bei gleichem TMP wurden jeweils mit dem gleichen Modul durchgeführt.....	61
Abbildung 6-12 Vergleich der Filtratflüsse bei der Filtration von 50 mg/l Alginatlösung mit 2 mmol/l Ca <sup>2+</sup> am Einzelfaserversuchsstand (●) und an der Technikumsanlage (● - 30 Fasermodul) bei einem TMP von 1 bar und einer Cross-Flow-Geschwindigkeit von 2 m/s.....	62
Abbildung 7-1 Vergleich der Relaxivitäten verschiedener MIONs in H <sub>2</sub> O als Funktion der <sup>1</sup> H-Lamorfrequenz. Links: longitudinale Relaxivität $r_1$ , rechts: transversale Relaxivität $r_2$ . Mit * gekennzeichnete MIONs sind die im weiteren Verlauf der Arbeit verwendeten Kontrastmittel. Für MagAlg 100* wurden zusätzlich die Relaxivitäten bei 100 MHz von der Gruppe um Aristidis Bakandritsos gemessen..	65
Abbildung 7-2 Aufbau der ex situ MRI-Fließstrecke. Die Kontrastmittelinjektion wurde mit Hilfe des 6-Wege Ventils durchgeführt, die Förderung des Feedmediums erfolgte mittels Schlauchpumpe.....	66

Abbildung 7-3 Axiale MSME-Aufnahmen bei einer Echozeit von 7,7 ms a) vor und b) und c) nach Dead-End Filtration bei einem TMP von 100 kPa mit 200 mg/l Alginatlösung und Zugabe von 2 mmol/l $\text{Ca}^{2+}$ ohne (b) und mit (c) Zugabe des MION MagAlgPEG.....	68
Abbildung 7-4 links: Filtratfluss als Funktion der Zeit für die Dead-End Filtration einer wässrigen Natriumalginatlösung (200 mg/l) ohne (○) und unter Zugabe von 2 mmol/l $\text{Ca}^{2+}$ (●). Rechts: Die Flussdaten wurden nach dem Kuchenfiltrationsmodell aufgetragen, was deutlich den starken Einfluss der $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen auf den Filtrationsmechanismus zeigt.....	70
Abbildung 7-5 MSME Bilder bei Echozeiten von 20 ms nach der ex situ Dead-End Filtration bei einem TMP von 100 kPa und 200 mg/l Alginat ohne (links) und mit (rechts) Zugabe von $\text{Ca}^{2+}$ . Der Vergleich der Aufnahmen bestätigt die aus klassischen Filtrationsexperimenten (Abbildung 7-4) gewonnen Erkenntnisse. ....	71
Abbildung 7-6 Geschwindigkeitsmessungen mit der Pulssequenz FLOW-PC: Oben: Sagittale Schnitte zeigen farbcodiert die 2D-räumlich aufgelösten Geschwindigkeiten entlang der Membranlängsachse. Unten: Zu den eingezeichneten Höhenlinien gehörige Strömungsprofile zur Cross-Flow-Überströmung mit Reinstwasser von einer sauberen Membran (links), einer Alginat/ $\text{Ca}^{2+}$ gefaulten Membran (Mitte) und einer Alginat-gefaulten Membran ohne $\text{Ca}^{2+}$ . Der Volumenstrom wurde mit einer HPLC-Pumpe auf einen konstanten Wert von 1,1 ml/min eingestellt. Zudem ist die Geometrie der Faser angedeutet.....	72
Abbildung 8-1 Out-Flow-Effekt: Im Zeitfenster zwischen MRI Anregung und Detektion fließt die Flüssigkeit im Hohlraum weiter, so dass zum Zeitpunkt der Detektion kein Signal gemessen werden kann. Lediglich die stationären Signalanteile erscheinen hell.....	76
Abbildung 8-2 Zwei Ellipsen beschreiben die Form der Foulingschicht in guter Näherung. Die Außenseite der Hohlfasermembran wurde zuvor im Bild ausgeschnitten und wird nur durch den hellen Lichtbogen angezeigt.....	77
Abbildung 8-3 Kontrast in MRI-Bildern zur Detektion von Schichtgeometrie und Struktur nach ex situ Dead-End Filtration: a) PRE: Nach der Injektion lagern sich die MIONs an der Alginat-Feed-Schnittstelle an. Aufgrund des PRE ist die Alginatschicht deutlich von der Feedlösung im Innenkanal der Hohlfaser zu unterscheiden, dies bildet die Grundlage für die Quantifizierung der Schichthöhe. b) Outflow-Effekt: Die Membran wurde mit einer Cross-Flow-Geschwindigkeit von 0,25 m/s überströmt. Das sich schnell bewegende Feed im inneren Kanal erscheint dunkel, während die Alginatschicht aufgrund des Outflow-Effekts hell erscheint.....	79
Abbildung 8-4 RARE-Aufnahmen der zeitlichen Entwicklung der Alginatschicht bei der Dead-End Filtration mit und ohne $\text{Ca}^{2+}$ ( $a_1/b_1$ : Start, kein Fouling, $a_2/b_2$ : nach 3 min, $a_3$ : nach 52 min, $b_3$ : nach 71 min Dead-End Filtration). a) Ohne Zugabe von $\text{Ca}^{2+}$ entwickelt sich mit zunehmender Filtrationszeit eine diffuse Schicht, die durch eine kontinuierliche Änderung der Intensitätsskala in den MRI-Bildern gekennzeichnet ist. b) Bei Zugabe von $\text{Ca}^{2+}$ zur Feedlösung ist die Foulingschicht	

- kompakt und vergleichsweise dünn, was auf die Bildung einer Gelschicht hinweist. Hier ändert die Intensität eher stufenförmig..... 80
- Abbildung 8-5 a) Permeatfluss  $JP$  (●/●) aus Filtrationsversuchen und Foulingschichtdicke  $hmean$  (★/★) aus der in-situ MRI als Funktion der Filtrationszeit  $t$  für eine Dead-End Filtration bei  $TMP = 1$  bar. b) Messdaten im  $t/V$  über  $V$  Diagramm: Die Filtrationsmechanismen ändern sich von Porenverblockung, gefolgt von Kuchenfiltration (● – ohne  $Ca^{2+}$ ). Die Filtration ist durch reine Kuchenfiltration im Fall von Alginatlösung mit  $Ca^{2+}$  (●) zu beschreiben..... 81
- Abbildung 8-6 Die Sättigungstreifen in MSME-Experimenten zeigen  $v_{zx}$  im Feed- und Permeatkanal des Moduls. a) In situ Dead-End Filtration einer Alginatlösung ohne  $Ca^{2+}$  bei Filtrationszeiten von  $a_1$ : 2 min,  $a_2$ : 22 min,  $a_3$ : 146 min. b) In situ Dead-End Filtration mit  $Ca^{2+}$   $b_1$ : 2 min,  $b_2$ : 21 min,  $b_3$ : 175 min. Die Form der Sättigungstreifen und dementsprechend der Strömungsprofile hängt eindeutig von der  $Ca^{2+}$ -Konzentration ab..... 82
- Abbildung 8-7 a) Dead-End Filtration von Alginat mit  $Ca^{2+}$ . b) Dead-End Filtration von Alginat ohne  $Ca^{2+}$ . Die Datenpunkte wurden nach Gleichung 32 berechnet. Die Linien geben die zugehörigen Hagen-Poiseulle Geschwindigkeiten wider, berechnet auf Basis der maximal gemessenen Geschwindigkeit. Deutliche Abweichungen bei der Filtration ohne  $Ca^{2+}$  sind evident..... 84
- Abbildung 8-8 a) Cross-Flow Filtration ohne  $Ca^{2+}$ :  $a_1$ ) vor der Filtration mit  $v_z = 0$  m/s,  $a_2$ ) nach 12 min,  $a_3$ ) nach 60 min. Der Foulinglayer ist extrem dünn und kann in den axialen Bildern nahezu nicht identifiziert werden. b) Cross-Flow Filtration mit  $Ca^{2+}$ :  $b_1$ ) vor der Filtration  $v_z = 0$  ml/min,  $b_2$ ) nach 11 min,  $b_3$ ) nach 60 min. Bei der Filtration einer Lösung mit 200 mg/l Alginat mit 2 mmol/l  $Ca^{2+}$  kann eine Foulingschicht auf der Membranoberfläche eindeutig nachgewiesen werden..... 85
- Abbildung 8-9 Zeitlicher Verlauf des Permeatflusses  $J$  und der Foulingschichthöhe  $hmean$  während der Cross-Flow Filtration ( $v_{CF}=0,4$  m/s) mit  $Ca^{2+}$  ( $c_{Ca^{2+}} = 2$  mmol/l - ●) und ohne  $Ca^{2+}$  (●). Der Permeatfluss der Filtration mit  $Ca^{2+}$  ist deutlich geringer als der Permeatfluss ohne  $Ca^{2+}$ . Die Konzentrationspolarisationsschicht bei der Filtration ohne  $Ca^{2+}$  ist zu gering, um detektiert zu werden. Nach 20 min hat die Filtration mit  $Ca^{2+}$  eine konstante Foulingschichthöhe  $hmean$  (★) von ca. 45  $\mu$ m erreicht. Die Natriumalginat-Konzentration betrug  $c_{Alginat} = 200$  mg/l..... 86
- Abbildung 9-1 Links: Sagittaler Schnitt mit Sättigungstreifen aufgrund vorhergehender axialer Schnitte bei einer Filtration mit 0,2 g/l Alginat und 2 mmol/l  $Ca^{2+}$ ; die Strömungsprofile fließen in Richtung des Permeatauslasses. Rechts: sagittaler Schnitt bei einer Rückspülung von 4 min nach 20 min Dead-End Filtration von 200 mg/l Natriumalginat und 2 mmol/l  $Ca^{2+}$ . Pulssequenz: MSME mit  $TR = 1000$  ms und  $\tau E = 3,645$  ms. Der Verlauf der Strömung ist im Permeatkanal des Moduls ist durch die Rückspülung entgegengesetzt der Fließrichtung während der Filtration. Während im Permeatkanal definierte Strukturen die Geschwindigkeitsanalyse erlauben, ist im Feedkanal die

Verformung der Strömung durch die geometrischen Eigenschaften nicht länger gegeben.....	90
Abbildung 9-2: $S_{ROI,m}/S_{P,m}$ wird auf Basis der mittleren Werte der beiden ROIs berechnet. Das Signal $S_{ROI,m}$ wird zwischen der äußeren Grenze (Membranoberfläche) und einer inneren Grenze (innerhalb des Membranlumens) gemessen. Die Signalintensität $S_{P,m}$ wird im Bereich des Permeats gemessen.....	91
Abbildung 9-3: $S_{ROI,m}/S_{P,m}$ als Funktion der Zeit für die Dead-End Filtration von 200 mg/l Alginat mit (●) und ohne (○) Zugabe von $Ca^{2+}$ . Das Signalverhältnis $S_{ROI,m}/S_{P,m}$ nimmt für beide Feedlösungen ab, allerdings ist die Abnahme für die Feedlösung ohne $Ca^{2+}$ deutlich ausgeprägter.....	92
Abbildung 9-4: MRI-Aufnahmen des Membraninnenkanals für die Dead-End Filtration und Rückspülung von 200 mg/l Natriumalginat ohne (A) und mit (B) 2 mmol/l $Ca^{2+}$ . Die Aufnahmen zeigen die ersten vier Prozessschritte. Vor der Filtration (1) nach 20 min Dead-End Filtration (2), nach der Rückspülung (3) und nach dem Austrag (4). A1/B1: Neue Membran vor der Filtration. A2: Diffuse, über den gesamten Innenkanal der Membran verteilte Konzentrationspolarisationsschicht. B2: Die kompakte Gelschicht auf der Membranoberfläche ist aufgrund des fehlenden Kontrastunterschiedes zur Membran nur schwer zu identifizieren. A3: Nach der Rückspülung sind auf der linken Membranoberfläche noch Reste der Rückstände der Alginatschicht und des Kontrastmittels sichtbar. B3: Die kompakte und strukturierte Gelschicht wurde zu großen Teilen von der Membranoberfläche abgelöst, die Struktur bleibt zusammenhängend. A4: Die diffuse Alginatschicht konnte durch die Überströmung nahezu vollständig entfernt werden. B4: Die Alginatgelschicht konnte auch nach der Überströmung nicht vollständig abgetragen werden. Es sind noch Reste an der Membranoberfläche identifizierbar.....	94
Abbildung 9-5: $S_{ROI,m}/S_{P,m}$ für die verschiedenen Prozessschritte bei der Dead-End Filtration und Rückspülung von 200 mg/l Natriumalginat mit 2 mmol/l (●) und ohne (○) $Ca^{2+}$ . In beiden Fällen ist eine deutliche Abnahme der Rückspülbarkeit im Sinne einer unvollständigen Regenerierung der Signalintensität zu beobachten. Der Rückgang des Signalintensitätsverhältnisses ist im Fall der Gellayerbildung ausgeprägter im Vergleich zur Konzentrationspolarisation.....	95
Abbildung 9-6 Normierte Filtratflüsse für die betrachteten Rückspülversuche bei der Filtration von 200 mg/l Natriumalginat (●) mit und (○) ohne $Ca^{2+}$ . Es ist zu beachten, dass die Filtration nicht nach jeder Rückspülung direkt wieder gestartet wurde, sondern aufgrund der „Stopped-Flow“ Messungen zunächst die MRI-Aufnahmen erstellt wurden. Auf der Abszissenachse stellt $t$ daher die Filtrationszeit bereinigt um die Aufnahmedauer der MRI Bilder dar. ....	97
Abbildung 10-1 Vorrichtung zur reproduzierbaren Verschiebung des Membranmoduls während der Filtration im 200 MHz Tomographen.....	100
Abbildung 10-2 Längen- und zeitabhängige Entwicklung der Konzentrationspolarisationsschichtshöhe $hD$ bei der Dead-End Filtration von 200 mg/l Natriumalginat ohne $Ca^{2+}$ ( $TMP = 1$ bar). Der Membrandurchmesser	

<p>beträgt 2 mm. Ein „Lauf“ bezeichnet die Zeitspanne eines kompletten Durchlaufs von der Bildaufnahme der Einlassposition (<math>z = 1</math> cm) bis zur Position (<math>z = 29</math> cm). Das Modul muss zu diesem Zweck in jedem Durchlauf 9 Mal verschoben werden, da jeweils drei axiale Schnitte im Abstand eines Zentimeters gleichzeitig aufgenommen werden können. Start der Messung erfolgte nach einer Stunde Filtration.....</p>	101
<p>Abbildung 10-3 Längen- und zeitabhängige Entwicklung der Alginatgelschichthöhe <math>hD</math> bei der Dead-End Filtration von 200 mg/l Natriumalginat mit 2 mmol/l <math>Ca^{2+}</math> (<math>TMP = 1</math> bar). Der Membrandurchmesser beträgt 2 mm. Ein „Lauf“ bezeichnet die Zeitspanne eines kompletten Durchlaufs von der Bildaufnahme der Einlassposition (<math>z = 1</math> cm) bis zur Position (<math>z = 29</math> cm). Das Modul muss zu diesem Zweck in jedem Durchlauf 9 Mal verschoben werden, da jeweils drei axiale Schnitte im Abstand eines Zentimeters gleichzeitig aufgenommen werden können. Start der Messung erfolgte nach einer Stunde Filtration. ....</p>	102
<p>Abbildung 10-4 Verteilung des Natriumalginats entlang der keramischen Hohlfaser bei der Dead-End Filtration a) ohne und b) mit Zugabe von 2 mmol/l <math>Ca^{2+}</math> .....</p>	103

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1 Zusammenfassung der Pulssequenzparameter der verschieden gewichteten Bilder bei der Filtration mit Natriumalginatlösungen .....	25
Tabelle 2 Eigenschaften der MIONS-Nanokristallite .....	32
Tabelle 3 Verwendete Geräte und Pulssequenzen zur Kontrastmittelcharakterisierung	33
Tabelle 4 Pulssequenzparameter für ex situ MRI Filtrationsversuche.....	67
Tabelle 5 Parameter der MRI-Pulssequenzen für in situ Dead-End und Cross-Flow Filtrationsversuche. ....	76
Tabelle 6 Parameter der Turbo-RARE Experimente .....	100

## Formelverzeichnis

Gleichung 1	Transmembrane Druckdifferenz.....	10
Gleichung 2	Filtratfluss.....	10
Gleichung 3	Permeabilität.....	10
Gleichung 4	Carman-Kozeny-Beziehung.....	11
Gleichung 5	Membranwiderstand.....	11
Gleichung 6	Darcy-Gleichung.....	11
Gleichung 7	Bilanzierung der Konzentrationspolarisation.....	12
Gleichung 8	Integration der Bilanzgleichung.....	12
Gleichung 9	Filtratfluss definiert nach dem Widerstandsmodell.....	17
Gleichung 10	Zusammensetzung des Gesamtwiderstandes.....	17
Gleichung 11	Modified Fouling Index.....	18
Gleichung 12	Geradengleichung im t/V über V Diagramm .....	18
Gleichung 13	Magnetisches Moment.....	20
Gleichung 14	Energiedifferenz zwischen beiden Energieniveaus.....	20
Gleichung 15	Lamorfrequenz.....	20
Gleichung 16	$T_1$ - Relaxationsmechanismus - z-Komponente der Blochgleichung.....	21
Gleichung 17	Exponentieller Verlauf der Sättigungserholung.....	21
Gleichung 18	$T_2$ - Relaxationsmechanismus - z-Komponente der Blochgleichung.....	21
Gleichung 19	Verlust der Phasenkohärenz.....	22
Gleichung 20	$T_2^*$ .....	22
Gleichung 21	Bilderzeugung in der MRI.....	23
Gleichung 22	Relaxivität.....	25

Gleichung 23	Relaxationsrate.....	25
Gleichung 24	Young-Laplace Gleichung.....	30
Gleichung 25	Nullviskosität.....	49
Gleichung 26	Spezifische Viskosität.....	49
Gleichung 27	Scherspannungszahl.....	57
Gleichung 28	Widerstandszahl .....	57
Gleichung 29	Geradengleichung für die Korrelation von $N_s$ und $N_f$ .....	57
Gleichung 30	Ellipsenbreite und -höhe.....	77
Gleichung 31	Mittlere Foulingschichthöhe.....	78
Gleichung 32	Strömungsgeschwindigkeit.....	78
Gleichung 33	Reduzierte Repetitionszeit für die jeweilige Schichtzahl.....	78
Gleichung 34	Hagen-Poiseuille-Gleichung.....	83

## Abkürzungsverzeichnis

<b>Abkürzung</b>	<b>Beschreibung</b>
ACQ	Akquisition
bzw.	beziehungsweise
EPS	Extrazelluläre polymere Substanzen
etc.	Lat.: et cetera
FOV	Engl.: Field of View (Bildausschnittsgröße)
FSE	Engl.: Fast-Spin Echo
HF-Puls	Hochfrequenzpuls
KM	Kontrastmittel
MagAlg	Engl.: Magnetite Alginate
MagAlgPEG	Engl.: Magnetite Alginate Polyethylen-Glykol
MRI	Engl.: Magnetic Resonance Imaging
MSME	Engl.: Multi Slice Multi Echo (eine MRI-Pulssequenz)
NMR	Engl.: Nuclear Magnetic Resonance
PEG	Polyethylen-Glykol
RARE	Engl.: Rapid Acquisition with Relaxation Enhancement (eine MRI-Pulssequenz)
ROI	Engl.: Region of Interest (Bereich von Interesse)
s.	siehe
TMP	Engl.: transmembrane pressure (Transmembrandruck)
usw.	und so weiter

u.a.	unter anderem
vgl.	vergleiche
z. B.	zum Beispiel

## Symbolverzeichnis

Symbol	Erklärung	Einheit
$A_{i,Membran}$	Membraninnenfläche	$m^2$
$a$	Steigung einer Geraden im $t/V$ über $V$ Diagramm	$s\ m^{-6}$
$B$	Magnetische Flussdichte	T
$b$	Achsenabschnitt im $t/V$ über $V$ Diagramm	$s\ m^{-3}$
$c$	Masse pro Permeatvolumen; Konzentration	$g\ m^{-3}$ ; $mM\ l^{-1}$
$c_{CaCl_2}$	Konzentration von $CaCl_2$ in Feedlösung	$mg\ l^{-1}$
$c_{Alginat}$	Konzentration von Natriumalginat	$mmol\ l^{-1}$
$c_B$	Konzentration der Komponente im Membraninneren	$mol\ m^{-3}$
$c_G$	Konzentration der Komponente an der Membranwand	$mol\ m^{-3}$
$D$	Diffusionskoeffizient der zu filtrierenden Komponente	$m^2\ s^{-1}$
$D_h^{z-av.}$	Hydrodynamischer Durchmesser	nm
$d_i$	Gemittelter Innendurchmesser der Hohlfasermembran	mm
$d_{KP}$	Dicke der Konzentrationspolarisationsschicht	mm
$G$	Gradient	$T\ m^{-1}$
$h_d$	Mittlere Deckschichthöhe	m
$I$	Kernspinquantenzahl	-

$J$	Permeatfluss	$\text{l h}^{-1} \text{m}^{-2};$ $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$
$k_B$	Boltzmann-Konstante: $1,3805 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$	$\text{J K}^{-1}$
$l_{eff}$	Effektive Länge der Hohlfasermembran	m
$L$	Permeabilität	$\text{l h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$
$L_0$	Reinstwasserpermeabilität (Wasserwert)	$\text{l h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{bar}^{-1}$
$M_0$	Gesamtmagnetisierung im thermischen Gleichgewicht	$\text{A m}^{-1}$
$M(t)$	Betrag der Magnetisierung zum Zeitpunkt $t$	$\text{A m}^{-1}$
$M_z(t)$	Magnetisierung in $z$ -Richtung zum Zeitpunkt $t$	-
$M_{x',y'}(t)$	Magnetisierung in $x',y'$ -Ebene zum Zeitpunkt $t$	-
$n_{Pumpe}$	Pumpendrehzahl	$\text{min}^{-1}$
$N_\alpha$	Anzahl Kernspins im Grundzustand	-
$N_\beta$	Anzahl der Kernspins im angeregten Zustand	-
$N_f$	Widerstandszahl	-
$N_s$	Scherspannungszahl	-
$p_{ein}$	Druck am Einlauf der Membran	bar
$p_{aus}$	Druck am Austritt aus der Membran	bar
$p_{Permeat}$	Druck im Permeat	bar
$p_{RS}$	Rückspülungsdruck	bar
$r_1$	longitudinale Relaxivität	$\text{s}^{-1} \text{mM}^{-1}$
$r_2$	transversale Relaxivität	$\text{s}^{-1} \text{mM}^{-1}$
$R_F$	Spezifischer Filtrationswiderstand der Foulingschicht	$\text{m kg}^{-1}$
$R_M$	Spezifischer Filtrationswiderstand der Membran	m

$S$	Signalintensität	-
$T_1$	Longitudinale Relaxationszeit	ms
$T_2$	Transversale Relaxationszeit	ms
$T$	Absolute Temperatur	K
$T_R$	Repetitionszeit	ms
$T_{R,red}$	Reduzierte Repetitionszeit	ms
$t$	Zeit	s
$TMP$	Transmembrandruck	bar
$v_{CF}$	Überströmungsgeschwindigkeit im Cross-Flow-Betrieb	$\text{m s}^{-1}$
$v_z$	Geschwindigkeit in $z$ -Richtung	$\text{m s}^{-1}$
$v_{z,max}$	Maximale Geschwindigkeit in $z$ -Richtung	$\text{m s}^{-1}$
$\dot{V}_{Feed}$	Volumenstrom des Feeds	$\text{l h}^{-1}$
$V_{Permeat}$	Permeatvolumen	$\text{l}; \text{m}^3$
$\dot{V}_{Permeat}$	Volumenstrom des Permeats	$\text{l h}^{-1}$
$x, y, z$	Koordinaten	m
$x', y', z$	Koordinaten im rotierenden Koordinatensystem	m
$\gamma$	Gyromagnetisches Verhältnis	$\text{rad s}^{-1} \text{T}^{-1}$
$\Delta E$	Energiedifferenz zwischen Energieniveaus	$\text{J mol}^{-1}$
$\hbar$	Plancksches Wirkungsquantum: $6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$	$\text{J s}$
$\Delta p_{ges}$	Gesamter Druckabfall	bar
$\Delta p_1$	Durch die Membran verursachter Druckverlust	bar
$\Delta p_2$	Durch den Filterkuchen verursachter Druckabfall	bar

$\eta$	Dynamische Viskosität	Pa s
$\eta_0$	Nullviskosität	Pa s
$\eta_{spez}$	Spezifische Viskosität	-
$\mu$	Magnetisches Moment	A m <sup>2</sup>
$\nu_L$	Larmor-Frequenz	MHz
$\pi$	Kreiszahl Pi	-
$\tau_E$	Echozeit	ms
$\omega_0$	Larmor-Kreisfrequenz	rad s <sup>-1</sup>



# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Membrantrennverfahren haben vielfältige Anwendungsgebiete; sie werden beispielsweise in der Wasseraufbereitung, in der chemischen oder biotechnologischen Industrie und bei der Lebensmittelherstellung eingesetzt. Sie ermöglichen eine selektive Trennung ohne chemische oder thermische Veränderung der zu trennenden Komponenten. Ein Nachteil dieser Verfahren ist allerdings das Membranfouling, das bei nahezu allen Membrantrennprozessen auftritt und zu einem Anstieg des Filtrationswiderstandes und somit zu einer unerwünschten Zunahme der Betriebs- und Instandhaltungskosten dieser Anlagen führt [1, 2]. Das Membranfouling und die zugehörigen Phänomene wie Konzentrationspolarisation, Gelschichtbildung und Porenverblockung sind in ihren Mechanismen und in ihrer Wechselwirkung bei weitem noch nicht umfassend verstanden [3].

Im Bereich der Abwasserbehandlung mit Membranbioreaktoren werden die von Mikroorganismen produzierten extrazellulären polymeren Substanzen als Hauptfoulingkomponenten diskutiert. Dabei beeinflussen sowohl die Eigenschaften der Feedlösung als auch die verwendeten Betriebsbedingungen und Membranmaterialien das Foulingverhalten des Systems.

In dieser Arbeit werden keramische Hohlfasermembranen verwendet, die sich durch eine hohe chemische und thermische Stabilität im Vergleich zu polymeren Membranen auszeichnen und aufgrund ihrer Geometrie die Installation einer hohen spezifischen Filterfläche erlauben. Das Polysaccharid Natriumalginat wird dabei als Modellsubstanz für extrazelluläre polymere Substanzen eingesetzt, um den Einfluss der Betriebsbedingungen und des Membranmaterials auf die Foulingeigenschaften der verwendeten keramischen Hohlfasermembranen beurteilen zu können.

Da sich eine Konzentrationspolarisationsschicht - im Gegensatz zu einer Fouling- oder Gelschicht - nach dem Abschalten des Transmembrandrucks schnell zurückbildet, ist eine nicht invasive *in situ* Beobachtung insbesondere der Konzentrationspolarisationsschichten während des Filtrationsprozesses von entscheidender Bedeutung [4]. Zu diesem Zweck kann Magnetresonanz-Imaging eingesetzt werden. Dieses bildgebende Verfahren erlaubt nicht nur eine zeitlich, sondern auch eine örtlich aufgelöste Messung von Deckschichten und Strömungen in der opaken Hohlfasermembranen. Während die Konzentrationspolarisationsschicht reversibel ist, hängt die Rückspülbarkeit von Foulingschichten stark von der Art des Foulings ab (bspw. Porenverblockung oder Gelschichtbildung).

Ziel der Arbeit ist es, durch die Verknüpfung der konventionellen Filtrationsanalyse mit Hilfe von integralen Messwerten, die mittels Widerstandsmodellen interpretiert werden, und der Nutzung des bildgebenden Magnetresonanz-Imagings ein detaillierteres Verständnis für die lokalen Vorgänge bei der Konzentrationspolarisation und dem Membranfouling zu erlangen.

Die erhaltenen Erkenntnisse könnten in einem nächsten Schritt beispielsweise für eine schnellere Identifikation bestmöglicher Betriebsbedingungen sowie für eine apparative Verbesserung der Membranen und Filtrationsanlagen hinsichtlich der Modulgestaltung genutzt werden.

## 1.2 Definition des Themengebiets

In der vorliegenden Arbeit werden folgende Punkte erörtert:

i) *Einfluss des Membranmaterials und der Betriebsbedingungen auf das Filtrations- und Foulingverhalten keramischer Hohlfasermembranen*

Es wird untersucht, inwieweit das Membranmaterial der betrachteten keramischen Hohlfasermembranen einen Einfluss auf das Filtrations- und Foulingverhalten besitzt und wie sich unterschiedliche Betriebsparameter auf den Filtratfluss auswirken. Zu diesem Zweck werden keramische Hohlfasermembranen mit zwei unterschiedlichen Materialien der aktiven Schichten ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{SiC}$ ) bei verschiedenen Filtrationsbedingungen miteinander verglichen. Um zusätzlich den Einfluss der Feedeigenschaften reproduzierbar betrachten zu können, dient wird Natriumalginat als Modellsubstanz für extrazelluläre polymere Substanzen.

ii) *Entwicklung einer Methodik zur Visualisierung von Alginatfoulingschichten*

Das Magnetresonanz-Imaging wurde bereits erfolgreich zur Abbildung der Deckschichtbildung bei der Membranfiltration eingesetzt. Die bisherigen Studien erfolgten allerdings an partikulären Systemen oder Öl-Wasser-Emulsionen, bei denen eine Kontrasterzeugung im Bild durch die Nutzung unterschiedlicher Relaxations- und Diffusions-eigenschaften der Komponenten möglich war. Dies ist bei dem System Alginat/Wasser kaum der Fall. Ziel dieses Teils der Arbeit war es daher, eine Methodik zur Messung der bei der Filtration entstandenen Alginatfoulingschicht zu entwickeln. So soll eine Charakterisierung der strukturellen Unterschiede in Abhängigkeit von den Feedeigenschaften ermöglicht werden. Diese strukturellen Unterschiede sind über die konventionelle Auswertung der Filtrationsdaten nicht zu detektieren.

iii) *In situ Filtration im 200 MHz Tomographen zur nicht-invasiven zeitlich und örtlich aufgelösten Untersuchung der Konzentrationspolarisation und des Foulings*

Die bildgebende Methode zur Visualisierung der Alginatschichten wird so angepasst, dass die zeitlichen Entwicklungen der reversiblen Konzentrationspolarisationsschicht sowie der Foulingschicht *in situ* während der Dead-End und Cross-Flow Filtration ortsaufgelöst gemessen werden können.

Zusätzlich zur strukturellen Darstellung geben Strömungsprofile Aufschluss über Filtrationsvorgänge auf der mesoskopischen Längenskala. Kombiniert man diese Ergebnisse mit den Schlussfolgerungen klassischen Filtrationsdaten, führt dies zu einem besseren Verständnis der Mechanismen bei der Filtration von Alginatlösungen.

*iv) Untersuchung der Rückspülbarkeit und Längenabhängigkeit der Alginatfoulingschichten bei der Dead-End Filtration*

Filtrationsprozesse werden häufig nur integral, d. h. durch die Auswertung von Filtratfluss und Transmembrandruck über das ganze Filtermodul mittelnd beschrieben. Jedoch variieren bei Hohlfasermembranen Parameter wie Druck, Strömungsgeschwindigkeit und die Konzentration der abzutrennenden Stoffe radial und axial entlang der Membran [5]. Das führt zu einer unterschiedlichen Ausprägung der Ablagerungsschichten und dementsprechend auch zu Unterschieden in der Rückspülbarkeit entlang der Membran. Es ist die Frage zu klären, ob und inwieweit die Ortsabhängigkeit und die Rückspülbarkeit mit Hilfe des Magnetresonanz-Imagings experimentell beschrieben werden können.



## 2 Theoretische Grundlagen

### 2.1 Membranfiltration

Die Stofftrennung mittels Membrantechnik ist ein physikalisches Trennverfahren, bei dem die abgetrennten Stoffe weder chemisch, noch thermisch oder biologisch verändert werden [6]. Die Membran als teildurchlässiges Gebilde ist der Kern aller Membranverfahren. Sie ist für mindestens eine Komponente eines sie berührenden Fluids permeabel, für andere jedoch undurchlässig [7]. Da es eine Vielzahl verschiedener Anwendungsgebiete und Trennaufgaben für Membranen gibt, können diese je nach Triebkraft (Druckdifferenz oder elektrochemische Potentialdifferenz), Trennmechanismus oder Größe bzw. Molmasse der größten noch durchgelassenen Komponente charakterisiert werden [7, 8]. Des Weiteren können Membranen in poröse Membranen, bei denen der Transport konvektiv erfolgt und dichte (Lösungsdiffusions-) Membranen, bei denen der Stofftransport diffusiv stattfindet, eingeteilt werden. In der Wasseraufbereitung werden überwiegend druckgetriebene Membranverfahren, bei denen die transmembrane Druckdifferenz die Triebkraft darstellt, eingesetzt [9]. Die zugehörigen Prozesse werden abhängig von der Höhe der notwendigen Druckdifferenz und der Größe der abgetrennten Stoffe in Umkehrosmose, Nanofiltration, Ultrafiltration und Mikrofiltration gegliedert. Gelöste organische Substanzen und mehr- und einwertige Ionen können mit der Nanofiltration beziehungsweise Umkehrosmose abgetrennt werden. Ultrafiltrationsmembranen sind bei ausreichend kleiner Porengröße zur Abtrennung suspendierter Teilchen und makromolekularer Substanzen geeignet. Ultrafiltrationsprozesse werden hierbei typischerweise mit einem Druck zwischen 0,5 und 10 bar betrieben und zählen somit, wie die Mikrofiltration, zu den Niederdruckverfahren [6]. Niederdruckmembranen weisen mikroskopisch sichtbare Poren auf und werden daher auch als Porenmembranen bezeichnet. In diesem Fall wird die abzutrennende Komponente allein durch den Siebeffekt aufgrund ihrer Größe von der Membran zurückgehalten [6, 7]. Durch die Vielzahl unterschiedlicher Anwendungen, existiert eine Fülle unterschiedlicher Membranwerkstoffe und Geometrien [10]. In der Wasseraufbereitung werden zur Zeit vor allem organische Polymermembranen eingesetzt, da diese im Vergleich zu anorganischen Keramikmembranen im Allgemeinen kostengünstiger zu produzieren sind [11]. Keramische Membranen zeichnen sich jedoch gegenüber organischen Membranen durch folgende vorteilhafte Eigenschaften aus [7, 12]:

- Höhere chemische und thermische Beständigkeit
- Geringe Alterung und damit verbunden längere Standzeiten
- Effizientere Rückspülung aufgrund der starren Struktur der keramischen Membranen
- Bessere Kontrolle der Trenngrenze und Trennschärfe aufgrund des Herstellungsprozesses
- Sehr saubere Membran nach dem Sinterprozess

Aufgrund der spröden Eigenschaften der Membran sind jedoch spezielle Modul-konstruktionen erforderlich. Häufig sind auch die thermische Beständigkeit der Dichtungswerkstoffe sowie unterschiedliche Ausdehnungskoeffizienten von Modulwerkstoff und Membran limitierende Faktoren beim Einsatz der Membranen [7].

Die meisten keramischen Membranen besitzen eine asymmetrische Struktur, um den hydraulischen Widerstand der Membran zu minimieren [13]. Das ist durch einen mehrschichtigen Aufbau der Membranen, bestehend aus Stützstruktur und aktiver Schicht, gewährleistet (Abbildung 2-1).

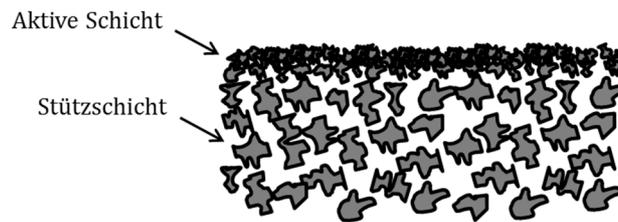


Abbildung 2-1 Schematische Darstellung des Querschnitts einer asymmetrischen Membran (modifiziert nach [7])

Die grobporöse Stützschiicht dient der mechanischen Stabilität, wohingegen an der aktiven Trennschiicht die Stoffabtrennung erfolgt. Der höchste Druckverlust wird dementsprechend an der aktiven Schicht stattfinden, während die hochporöse Trägerschiicht nahezu keinen zusätzlichen Druckverlust hervorruft. Als grobporöses Trägermaterial wird häufig  $Al_2O_3$  verwendet, darauf können aktive Schichten unterschiedlicher Materialien aufgebracht werden, beispielsweise  $TiO_2$ ,  $SiC$ ,  $SiO_2$  oder  $ZrO_2$  [7]. Neben der Wahl des Membranmaterials und -typs, beeinflusst die Membrankonfiguration (Geometrie und Betriebsweise) die Leistungsfähigkeit des Prozesses [14]. Es gibt sechs prinzipielle Membrankonfigurationen mit unterschiedlichen Vor- und Nachteilen (Abbildung 2-2).

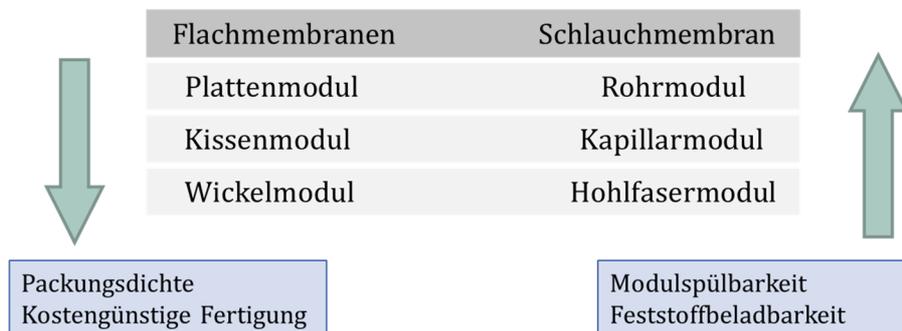


Abbildung 2-2 Modulbauformen (nach [7])

### 2.1.1 Keramische Hohlfasermembranen

Neben den allgemeinen Vorteilen keramischer Membranen besitzen **keramische Hohlfasermembranen** aufgrund ihrer Geometrie folgende spezifische Vorteile gegenüber anderen Geometrien (z.B. keramischen Rohrmodulen oder Scheibenfiltern) [12, 15-17]:

- Hohe Packungsdichte (Verhältnis aus Membranoberfläche zu Modulvolumen)
- Definierte Strömungsbedingungen, vor allem bei innen durchströmten Hohlfasern (vgl. Abbildung 2-3 b))
- Geringe Materialkosten bezogen auf die Filterfläche
- Sinterprozess mit niedrigen Energiekosten und kurzer Sinterzeit aufgrund der geringen Wandstärke im Vergleich zu keramischen Rohrmodulen

Die in der vorliegenden Arbeit verwendeten keramischen Hohlfasermembranen werden durch einen Faserspinnprozess hergestellt, bei dem simultan zum Spinnvorgang ein Phaseninversionsprozess von der flüssigen Spinnmasse zur festen Struktur der Hohlfaser stattfindet [18]. Bei dem Faserspinnprozess werden ein keramisches Pulver, ein Polymerpulver, ein geeignetes Lösemittelsystem und Additive homogen miteinander zu einer viskosen Spinnmasse vermischt. Diese wird durch eine Zweikomponentendüse in ein wässriges Fällbad geleitet. Dort kommt es durch Phaseninversion zur Ausbildung einer festen Struktur aus der flüssigen Spinnmasse. Die Kinetik des Phaseninversionsprozesses bestimmt die resultierende Porenmorphologie. Diffundiert das Fluid des Fällbades (Wasser) deutlich schneller in die Spinnmasse als das Lösemittel aus dieser hinaus, entstehen große Fingerporen. Verläuft der Diffusionsprozess des Wassers in ähnlicher Größenordnung wie der des Lösemittels, entstehen Poren mit Schwammstrukturen [12, 18]. Diese Grünfaser weist zu diesem Zeitpunkt Eigenschaften einer polymeren Hohlfasermembran auf, da die keramischen Partikel aus der Spinnlösung in der Polymerphase eingeschlossen sind.

Nach dem Spinnen wird die Grünfaser gewaschen und anschließend gesintert. Während des Sinterprozesses wird das Polymer ausgebrannt und die keramischen Partikel verbinden sich über Sinterhalse. Nach dem Sintern ist eine mikroporöse keramische Hohlfasermembran entstanden. [12, 18]. Diese so entstandene Trägerstruktur gibt der Hohlfasermembran die notwendige Stabilität.

Für die Anwendung als Ultrafiltrationsmembran wird auf dieser Mikrofiltrationsmembran eine zweite aktive Schicht (vgl. Kapitel 2.1) aufgebracht. Diese befindet sich immer auf der Feedseite der Membran und kann je nach Trennaufgabe auf der Außen- oder Innenseite der Membran aufgebracht sein (Abbildung 2-3). Beim Beschichtungsvorgang wird die Membran mit einer Keramiksuspension überströmt, die in einer dünnen Schicht an der Trägerstruktur anhaftet. Danach wird die Membran ein zweites Mal gesintert [12, 18].

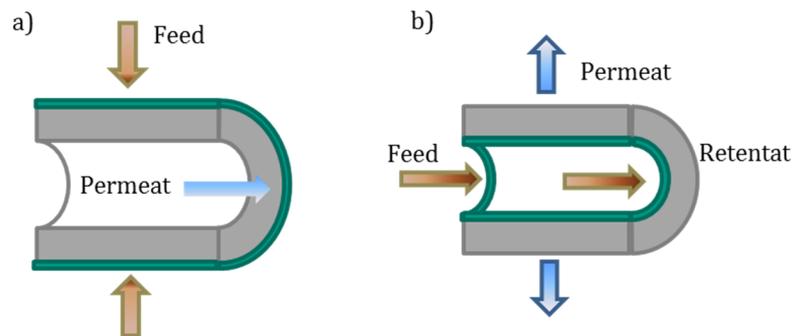


Abbildung 2-3 Mögliche Positionen der aktiven Schicht auf der keramischen Hohlfasermembran und resultierende Betriebsweisen (In/Out und Out/In Filtration)

In der vorliegenden Arbeit werden keramische Hohlfasermembranen bestehend aus einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Stützstruktur und zwei unterschiedlichen Beschichtungsmaterialien betrachtet:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und SiC (Abbildung 2-4). In beiden Fällen handelt es sich um Ultrafiltrationsmembranen.

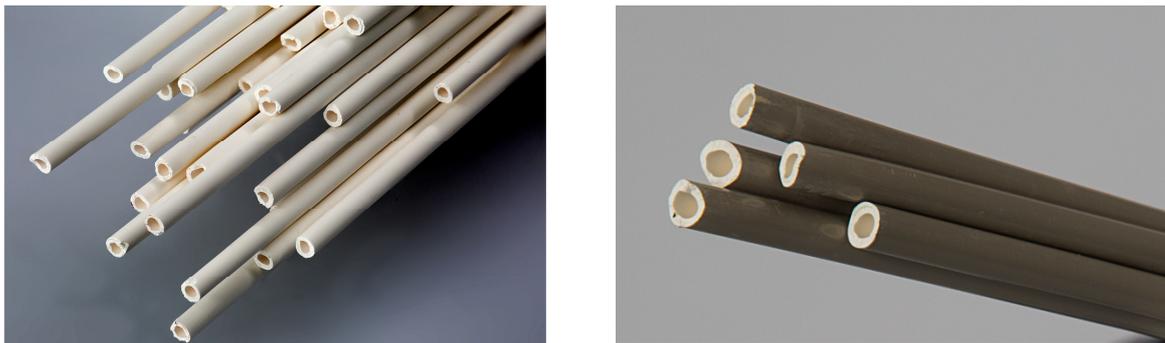


Abbildung 2-4 Hohlfasermembranen hergestellt von der MANN+HUMMEL GmbH. Links: Innenbeschichtete  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Membran und rechts: Außenbeschichtete SiC Membran

### 2.1.2 Betriebsweisen

Bei allen druckgetriebenen Membranverfahren kann zwischen der statischen und der dynamischen Betriebsweise unterschieden werden. Der statische Betrieb wird als **Dead-End Filtration** bezeichnet (vgl. Abbildung 2-5, links). In diesem Fall wird die Membran orthogonal angeströmt und das gesamte zu filtrierende Feed gegen die Membran gedrückt. Alle zurückgehaltenen Stoffe lagern sich auf der Membranoberfläche ab, was zur Ausbildung einer Deckschicht und somit einem steigenden Gesamtwiderstand führt. Bei der Filtration mit konstantem Druck verringert sich somit aufgrund des steigenden Strömungswiderstandes mit fortschreitender Filtrationszeit der Permeatfluss. Um ein völliges Erliegen des Permeatflusses zu vermeiden, ist die gebildete Deckschicht durch intervallmäßige Rückspülungen zu entfernen.

Ein Vorteil des Dead-End Betriebs ist der im Vergleich zur Cross-Flow-Betriebsweise deutlich geringere Energiebedarf ( $0,1-0,5 \text{ kWh/m}^3$ ) [7, 19]. Dies führt zu einem geringen Energiekostenanteil an den Betriebskosten bei dieser Prozessführung, jedoch ist eine Voraussetzung für den Dead-End Betrieb, dass der Feststoffgehalt der zu filtrierenden Suspension gering ist.

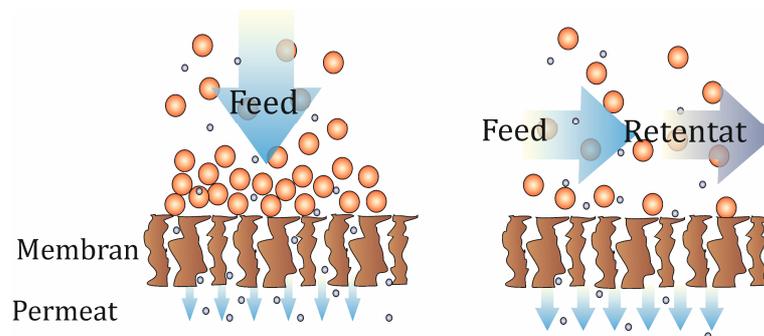


Abbildung 2-5 Prinzip der Dead-End (links) und Cross-Flow Filtration (rechts)

Ist dies nicht der Fall, kann ein stabiler Betrieb durch die **Cross-Flow Filtration** (vgl. Abbildung 2-5, rechts) erreicht werden. Bei dieser dynamischen Filtration wird die Membran parallel mit dem zu filtrierenden Medium überströmt. Durch diese Überströmung werden Scherkräfte an der Membranoberfläche induziert, die zu einem Rücktransport der abgelagerten Stoffe aus der Deckschicht in die Kernströmung führen und somit die Deckschichtbildung auf der Membran kontrollieren. Trotz der wirkenden Scherkräfte lagern sich in der Regel auch bei der Querstromfiltration Substanzen auf der Membran ab. Steht der Rücktransport in die Kernströmung und die Ablagerung der Partikel im Gleichgewicht, das bedeutet, dass sich nach einer Einlaufphase ein konstanter Permeatfluss einstellt, wird die Deckschichtbildung als reversibel bezeichnet. In diesem Fall führt eine Erhöhung der Überströmgeschwindigkeit zu einer Verringerung der Deckschichtbildung. Bei einem stetig absinkenden Permeatfluss liegt eine irreversible Deckschichtbildung vor. In diesem Fall sind, wie bei der Dead-End Filtration, regelmäßige Rückspülungen durchzuführen. Nachteil der Cross-Flow-Betriebsweise ist der hohe Energiebedarf, der aus der dem feedseitigen Druckverlust über der Membran, hervorgerufen durch die hohe Überströmgeschwindigkeit, entsteht [7]. Dieser wird jedoch durch die geringere Anzahl an notwendigen Rückspülungen, den verminderten Chemikalienbedarf und die höhere Ausbeute im Vergleich zur Dead-End Filtration relativiert.

### 2.1.3 Definition von Trenn- und Filtrationsparametern

Der **transmembrane Druck** oder **TMP** (englisch: Transmembrane Pressure) bezeichnet die Differenz zwischen dem mittleren Druck auf der Feedseite und dem Druck im Permeat.

$$TMP = \left[ \frac{p_{ein} + p_{aus}}{2} \right] - p_{Permeat} \quad 1$$

Der *TMP* ist damit eine integral über das ganze Modul gemittelte Größe, wobei  $p_{ein}$  den Relativdruck am Moduleingang und  $p_{aus}$  den Relativdruck am Modulausgang bezeichnet (siehe Abbildung 2-6). Der Relativdruck des Permeats  $p_{Permeat}$  ist in dem hier vorliegenden Fall Null, da gegen den Umgebungsdruck filtriert wird.

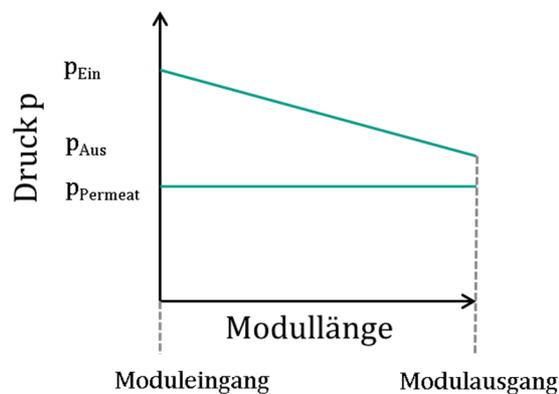


Abbildung 2-6 Druckverlauf in einem Hohlfasermodul im Cross-Flow Betrieb (nach [25])

Der **Filtratfluss  $J$**  (auch als Flächenbelastung oder **Permeatfluss** bezeichnet) wird im Bereich der Membranfiltration als das Permeatvolumen  $V_{Permeat}$  pro Zeiteinheit  $t$  bezogen auf die aktive Membranfläche  $A_{Membran}$  verstanden.

$$J = \frac{V_{Permeat}}{t \cdot A_{Membran}} \quad 2$$

Die **Permeabilität** stellt den Permeatfluss bezogen auf den transmembranen Druck dar.

$$Permeabilität = \frac{J}{TMP} \quad 3$$

### 2.1.4 Stofftransport in Ultrafiltrationsmembranen

Die in der Arbeit verwendeten Ultrafiltrationsmembranen sind den Porenmembranen zuzuordnen und weisen somit einen hauptsächlich konvektiven Transport aufgrund einer Druckdifferenz auf. Somit wird in dieser Arbeit das Porenmodell zur Beschreibung des

Transports der kontinuierlichen Phase (hier Wasser) verwendet. Es werden folgende Annahmen getroffen [7]:

- Strömung durch poröse Medien entspricht Strömung durch ein Haufwerk
- Membran wird als System parallel geschalteter Kapillaren betrachtet

Dem Modell liegt die aus der Filtrationstheorie bekannte Carman-Kozeny-Beziehung zugrunde:

$$J = \frac{\varepsilon^3}{\eta S_{(V)}^2 (1 - \varepsilon)^2} \cdot \frac{\Delta p}{2\tau\delta} \quad 4$$

Hierbei gehen die Porosität  $\varepsilon$ , die volumenbezogene spezifische Oberfläche  $S_{(V)}$ , der Tortuositäts- oder Umwegfaktor  $\tau$  und die Membrandicke  $\delta$  als Membranparameter in die Gleichung ein.  $\Delta p$  beschreibt den Druckunterschied zwischen Feed und Permeat und entspricht somit dem TMP.  $\eta$  bezeichnet die dynamische Viskosität des durchströmenden Fluids.

Die Membranparameter können im hydraulischen Widerstand der Membran  $R_M$  zusammengefasst werden:

$$R_M = \frac{S_{(V)}^2 (1 - \varepsilon)^2 2\tau\delta}{\varepsilon^3} \quad 5$$

sodass sich daraus die **Darcy-Gleichung** ergibt:

$$J = \frac{TMP}{\eta R_M} \quad 6$$

$R_M$  ist bei der Ultrafiltration mittels Permeationsversuchen mit Reinstwasser zu bestimmen.

### 2.1.5 Konzentrationspolarisation

Aufgrund des Rückhaltevermögens einer Membran und des mit dem Permeatfluss einhergehenden konvektiven Transports der Komponenten an die Membranoberfläche steigt die Konzentration der zurückgehaltenen Stoffe an der Membranoberfläche an. Diese Konzentrationsüberhöhung der zurückgehaltenen Komponenten und die Ausbildung eines Konzentrationsprofils (Abbildung 2-7) wird als **Konzentrationspolarisation** bezeichnet. Der Rücktransport in die Kernströmung erfolgt aufgrund der Konzentrationsüberhöhung und der laminaren Grenzschicht, in der sich diese ausbildet, nur diffusiv [7]. Die Filtratflüsse sind bei der Ultrafiltration häufig so hoch, dass die abzutrennenden Makromoleküle nicht schnell genug in die Kernströmung zurück diffundieren und es daher zu Ausfällungen auf der Membranoberfläche führt zu einer Erhöhung des hydrodynamischen Widerstands und somit - im Fall einer Filtration bei konstantem Druck - zu einem Absinken des Filtratflusses und ggf. zu einer Änderung der Trenncharakteristik der Membran [21]. Diese Problematik

wurde bereits 1970 von Michaels et al. erkannt [20, 22-24]. Sie prägten den Begriff **Gel-Polarisation**, um den druckunabhängigen, stofftransferlimitierten Bereich bei der Ultrafiltration zu beschreiben. Das so entwickelte Gel-Polarisationsmodell basiert auf der Annahme, dass die gebildete Gelschicht der flusslimitierende Widerstand ist (vgl. Abbildung 2-7). Dem Modell liegt eine Bilanz zugrunde, bei der konvektiver Transport und Rückdiffusion der vollständig zurückgehaltenen Spezies ins Gleichgewicht gesetzt werden:

$$Jc = D \frac{dc}{dx} \quad 7$$

Hierbei ist  $J$  der Filtratfluss durch die Membran,  $c$  die Konzentration der zurückgehaltenen Komponenten,  $D$  deren Diffusionskoeffizient und  $\frac{dc}{dx}$  der Konzentrationsgradient. Mit der Annahme, dass die Gelkonzentration  $c_G$  an der Membran konstant ist, ergibt sich bei bekannter Bulkkonzentration  $c_B$  in erster Näherung:

$$J = \frac{D}{\delta} \ln \frac{c_G}{c_B} \quad 8$$

$\delta$  ist die Dicke der Grenzschicht, über die die Konzentration der zurückgehaltenen Komponente variiert.  $J$  ist im Gültigkeitsbereich des Modells nur von den Feed-Charakteristika ( $D$  bzw.  $c_G$ ) und  $\delta$  abhängig, jedoch unabhängig vom TMP oder der Permeabilität (vgl. Abbildung 2-7). Der Quotient aus  $D$  und  $\delta$  ist auch als Stoffübergangskoeffizient  $k$  interpretierbar, der über bekannte Stoffübergangsgesetze berechnet werden kann [24].

In der Praxis hat sich allerdings gezeigt, dass die Gel- oder auch Grenzkonzentration  $c_G$  (Abbildung 2 b) nicht als reine Stoffgröße betrachtet werden kann, sondern auch von den Betriebsbedingungen des Prozesses abhängig ist und die Modelle dementsprechend erweitert werden mussten. Dies hat zu anderen, auch konkurrierenden Modellen für den Stoffübergang an Membranen geführt [7].

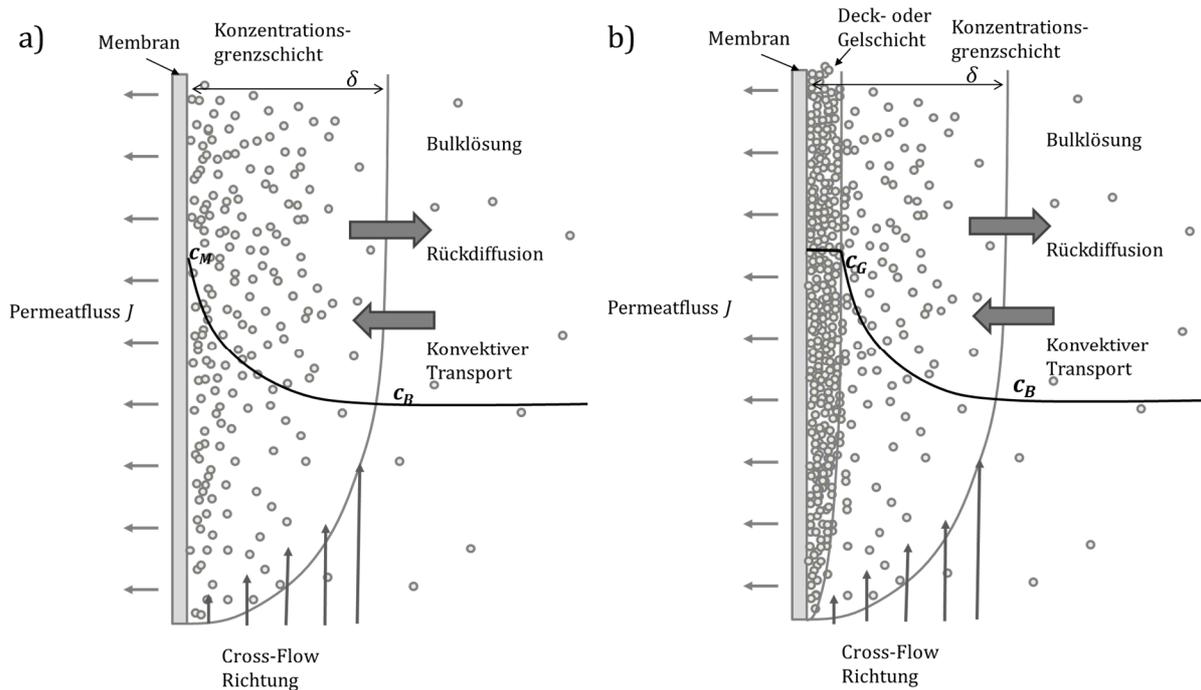


Abbildung 2-7 Konzentrationspolarisation und Deckschichtbildung: a) Konzentrationsprofil bei der Konzentrationspolarisation; b) Konzentrationsprofil bei der Deckschichtbildung (nach [25])

Für druckgetriebene Membranprozesse ist der *TMP* die Triebkraft, allerdings ist die Beziehung zwischen Eingangsgrößen (Druck) und Ausgangsgrößen (Filtratfluss) nicht zwingend linear, sondern kann in zwei Regionen gegliedert werden: eine lineare Abhängigkeit von Filtratfluss und Triebkraft bei geringen *TMP* und ein druckunabhängiges Filtratflussverhalten bei hohen Transmembrandrücken (siehe Abbildung 2-8).

Für einen idealen Prozess mit minimaler Konzentrationspolarisation bei dem kein Fouling auftritt, steigt der Filtratfluss linear mit steigendem *TMP*. Dieser Bereich wird als **TMP kontrollierte Region** bezeichnet. Diese Bedingungen herrschen bei hohen Scherkräften oder geringen Feedkonzentrationen. Bei geringeren Cross-Flow-Geschwindigkeiten oder höheren Feedkonzentrationen zeigt die Flux-*TMP*-Kurve aufgrund der sich ausbildenden Konzentrationspolarisation in der **stofftransferlimitierten Region** keinen linearen Verlauf mehr. Da angenommen wird, dass es sich bei Polarisationschichten um dynamische Systeme handelt, kann das System durch eine Erhöhung der Scherkraft (hervorgerufen durch eine Erhöhung der Cross-Flow-Geschwindigkeit) zurück in die *TMP* kontrollierte Region überführt werden [26].

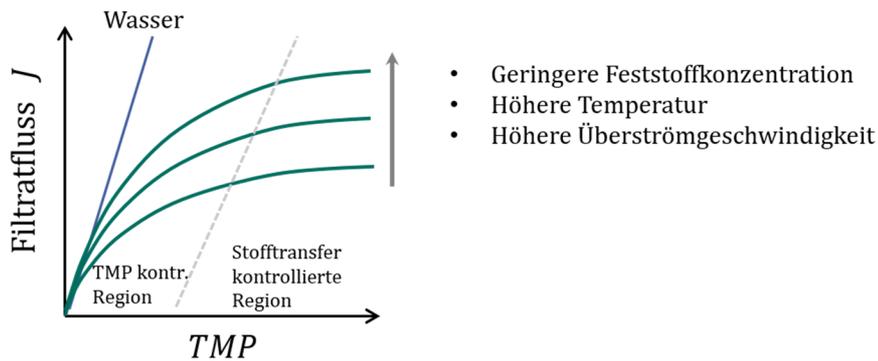


Abbildung 2-8 Korrelation zwischen Betriebsparametern und Filtratfluss  $J$  zur Veranschaulichung der  $TMP$  und Stofftransferkontrollierten Regionen (nach [26]).

### 2.1.6 Fouling

Eine einheitliche Definition für den Begriff **Fouling** existiert nicht, da unterschiedliche Effekte und Mechanismen bekannt sind und unterschiedlich berücksichtigt werden. Allgemein wird jedoch eine leitungsmindernde Verschmutzung von Oberflächen und Membranen als Fouling bezeichnet [7]. Die physikalisch-chemischen Wechselwirkungen zwischen den zurückgehaltenen Stoffen und der Membran sind Ursachen sämtlicher Arten von Fouling (Abbildung 2-9) [9].

Stoffe, deren Durchmesser größer ist als der Porendurchmesser werden von der Membran zurückgehalten und lagern sich auf ihr ab. Diese Ablagerungen führen zur Ausbildung einer **Deckschicht** auf der Membran. Es kommt zur Abnahme der Permeabilität und das Foulingverhalten des Systems wird nun von den Wechselwirkungen der abgelagerten Stoffe mit den Feedinhaltsstoffen bestimmt. So kann die Deckschicht auch einen eigenständigen Retentionseffekt aufweisen, der dazu führt, dass auch Partikel, die kleiner als die Membranporen sind, abgeschieden werden. Partikel oder Makromoleküle mit einer den Poren ähnlichen Größe können sich im Porenmund ablagern und so den Permeatfluss durch die entsprechenden Poren unterbinden. Dies geschieht insbesondere zu Beginn der Filtration und wird als **Porenverblockung** bezeichnet. Lagern sich gelöste Wasserinhaltsstoffe durch **innere Adsorption** in den Poren ab, führt dies zu einer Verengung des Porendurchmessers und damit zu einer Erhöhung des Filtrationswiderstandes. Wie die Porenverblockung auch, tritt die innere Adsorption insbesondere zu Beginn der Filtration an der noch unbenutzten Membran auf. Lagern sich lebende Mikroorganismen auf der Membran ab, kann es zur Ausbildung von **Biofouling** kommen. Insbesondere Bakterien sind durch die Bildung extrazellulärer polymerer Substanzen (EPS) in der Lage an Oberflächen anzuhafte und Biofilme zu bilden. [7, 27] Im Bereich der Abwasseraufbereitung mit Membranbioreaktoren werden EPS starke Foulingeneigenschaften zugeschrieben [28-30]. Die Bezeichnung „EPS“ wird hierbei für als übergreifender Begriff für unterschiedliche Arten von Makromolekülen verwendet. So wurden vorallem

Polysaccharide, aber auch Proteine, Nukleinsäuren, (Phosphor-)Lipide und andere polymere Substanzen innerhalb der Biofilmmatrix nachgewiesen [31, 32]. EPS können stark hydratisierte Gele bilden, in denen die Zellen eingeschlossen werden [33]. Diese Strukturen führen auf der Membran zu einer Erhöhung des Gesamt Widerstandes und damit zu einer Verringerung der Produktivität und einer Erhöhung der Prozesskosten [34]. Neben der Art und Konzentration der EPS, spielen auch  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen im Bereich der Abwasseraufbereitung eine große Rolle, da sie die Ausbildung molekularer Bindungen fördern. Dies führt zu einer Intensivierung der Deckschichtbildung und des Membranfoulings [35, 36].

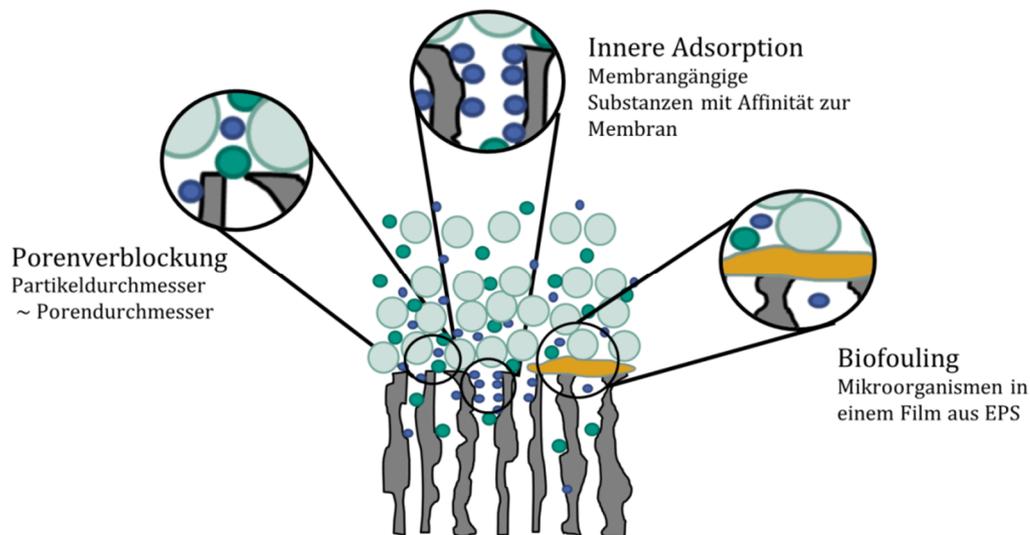


Abbildung 2-9 Schema unterschiedlicher Foulingsmechanismen. Dargestellt sind Porenverblockung, innere Adsorption und Biofouling (nach [7])

Im wissenschaftlichen Bereich ist die Reproduzierbarkeit der Messungen von entscheidender Bedeutung, aus diesem Grund werden in dieser Arbeit, wie auch in anderen Studien, Modellsubstanzen für EPS verwendet. Bei der Untersuchung von Membranfiltrationsprozessen wird **Natriumalginat** häufig als Modellsubstanz für EPS eingesetzt [30, 34, 37-47]. Natriumalginat ist ein u. a. aus der Braunalge gewonnenes, negativ geladenes Polysaccharid, das sehr sensitiv auf die Anwesenheit mehrwertiger Kationen, insbesondere  $\text{Ca}^{2+}$ , reagiert [34, 42]. Dieses langkettige Heteroglykan besteht aus den beiden Uronsäuren  $\alpha$ -L-Guluronsäure (G) und  $\beta$ -D-Mannuronsäure (M), die über 1,4-glykosidische Bindungen verknüpft sind. Diese Monomere sind im Alginatmolekül in Form von homo- oder heteropolymeren Blockstrukturen angeordnet [48, 49]. Während die homopolymeren Blöcke aus Poly- $\alpha$ -L-Guluronsäure oder Poly- $\beta$ -D-Mannuronsäure bestehen, liegen in heteropolymeren Regionen (M,G-Blöcke) die beiden Monomere statistisch verteilt vor [9].

$\text{Ca}^{2+}$  Ionen binden, insbesondere an die Carboxylgruppen des Alginates und führen zur Ausbildung von dreidimensionalen Netzwerken, die als "Egg-Box" Strukturen bezeichnet werden (Abbildung 2-10) [37, 38, 50].

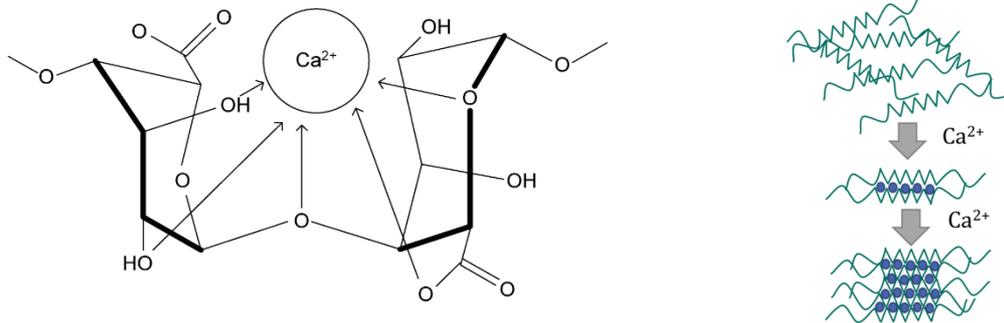


Abbildung 2-10 Ausbildung dreidimensionaler Strukturen bei Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  zur Alginatlösung nach dem „Egg-Box-Modell [37].

Es ist bekannt, dass die Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  zur Feedlösung bei der Filtration von Alginatlösungen Auswirkungen auf das Foulingverhalten besitzt [30, 34, 37-39, 42-44]. Die Folgen in Hinblick den Filtrationsverhalten sind jedoch unterschiedlich [38]. In einigen Studien führt die Calciumzugabe zu einem stärkeren Filtratflussrückgang [36, 37], andere Untersuchungen zeigten ein gegensätzliches Verhalten [43]. Diese Widersprüche könnten auf die Verwendung unterschiedlicher Membranen, auf verschiedene Betriebsbedingungen oder auch auf unterschiedliche Alginat- und Alginatkonzentrationen zurückzuführen sein. Daher ist eine generelle Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die hier verwendeten Membranen und Betriebsparameter nicht möglich.

### 2.1.7 Reinigung von Membranen

Es gibt eine Vielzahl von Methoden, die zu einer Verringerung des Membranfouling führen. Hierzu zählen z. B. periodische oder pulsierende Rückspülung, chemische Reinigung, Modifikation der Membranoberfläche oder hydrodynamische Methoden zur Generierung einer turbulenten Strömung [51, 52]. Häufig wird die periodische Rückspülung angewendet. Hierbei wird mit Filtrat entgegen der Filtrationsrichtung zurückgespült, was zu einer partiellen Entfernung der Ablagerungen auf der Membran und einer teilweisen, aber nicht unbedingt vollständigen Restauration des Filtratflusses führt. Die Rückspüleffektivität hängt dabei von der Rückspülfrequenz und -dauer, der Intensität und dem Foulingverhalten des Systems ab [53]. Wichtige Prozessparameter bei der Rückspülung sind daher [54]:

- Die Zeitspanne des Filtrationsintervalls zwischen zwei Rückspülungen
- Die Zeitspanne der Rückspülung
- Die transmembrane Rückspüldruckdifferenz

Der Anteil des Fouling, der durch Rückspülungen wieder entfernt werden kann, wird als **reversibles Fouling** bezeichnet. Die durch Porenverblockung oder Adsorption an der Membranoberfläche verursachten Foulinganteile können meist nicht durch Rückspülungen entfernt werden. In diesen Fällen entsteht hydraulisch **irreversibles Fouling** [2, 55].

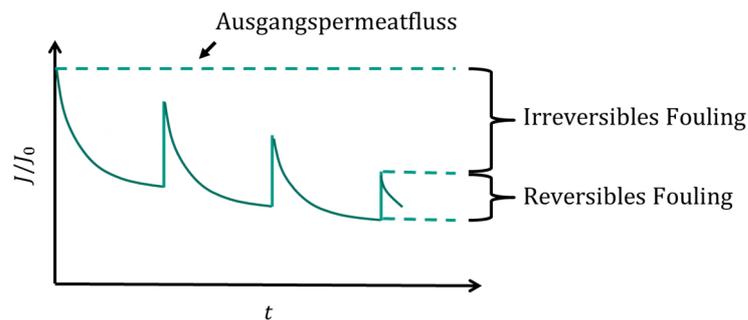


Abbildung 2-11 Auswirkungen von reversiblen und irreversiblen Fouling bei regelmäßiger Rückspülung bei der Filtration mit konstantem Transmembrandruck (nach [56])

Zur Entfernung des irreversiblen Foulings sind chemische Reinigungen der Membran durchzuführen. Dies führt zu einem erhöhten personellen und monetären Aufwand für die Gewährleistung einer ausreichenden Filtrationsleistung [6].

### 2.1.8 Widerstandsmodell

Zur Berücksichtigung des Foulings können, basierend auf dem in Kapitel 2.1.4 eingeführten Modell, weitere Widerstände berücksichtigt werden [53]. Das **Widerstandsmodell** kann dementsprechend ebenfalls als eine Form des Darcy Gesetzes gesehen werden und berücksichtigt die Zunahme des Gesamtdurchströmungswiderstandes  $R_T$  durch Ab- und Anlagerungseffekte während der Filtration mit konstantem Druck.

$$J = \frac{TMP}{\eta R_T} = \frac{TMP}{\eta(R_M + R_F)} \quad 9$$

Im Idealfall ist der hydraulische Membranwiderstand der einzige Strömungswiderstand, der den Stoffaustausch behindert. In diesem Fall ergibt sich Gleichung 6. Im Regelfall spielen während der Filtration weitere Widerstände eine Rolle [25]. Diese können allgemein im Foulingwiderstand  $R_F$  zusammengefasst werden. Je nachdem, welche Effekte zu betrachten sind, können unterschiedliche Einzelwiderstände (vergl: [32, 57-61]) klassifiziert werden, z.B.:

$$R_T = R_M + R_{KP} + R_G + R_{PB} \quad 10$$

Der Gesamtwiderstand ( $R_T$ ) addiert sich somit aus Widerständen der Membran ( $R_M$ ), der Konzentrationspolarisation ( $R_{KP}$ ), Gelschicht- bzw. Kuchenbildung ( $R_G$ ) und/oder Porenverblockung ( $R_{PB}$ ). Eine Methodik zur Bestimmung welcher Foulingmechanismus einen signifikanten Beitrag zum Gesamtwiderstand liefert, wird im nachfolgenden Kapitel erläutert.

### 2.1.9 Spezifischer Kuchenwiderstand

Der spezifische Kuchenwiderstand  $\alpha$  kann mit der von Schippers und Verdouw [62] entwickelten MFI (engl. Modified Fouling Index) Gleichung berechnet werden [38]. Diese basiert auf den Theorien zur Kuchenfiltration, dementsprechend liegt der Gleichung die Annahme zu Grunde, dass die zurückgehaltenen Substanzen auf der Membran aufgrund von Mechanismen der Oberflächenablagerung (Kuchenbildung) zurückgehalten werden [63].

$$\frac{t}{V} = \frac{\eta \alpha c_b}{2 \cdot TMP \cdot A^2} V + \frac{\eta R_M}{TMP \cdot A} \quad 11$$

$A$  bezeichnet die Membranfläche und  $c_b$  die Bulkkonzentration. Diese Geradengleichung mit der Steigung  $a$  und dem y-Achsenabschnitt  $b$  der Form

$$\frac{t}{V} = aV + b \quad 12$$

kann in einem  $t/V$  über  $V$  Diagramm dargestellt werden (Abbildung 2-12). Je nach Filtrationsbedingungen können bis zu drei Regionen unterschieden werden:

(I) Porenverblockung, (II) inkompressible Kuchenbildung (III) kompressible Kuchenbildung. Durch die Auftragung der Filtrationsdaten im  $t/V$  über  $V$  Diagramm kann somit zwischen verschiedenen Fouling- und Filtrationsmechanismen differenziert werden.

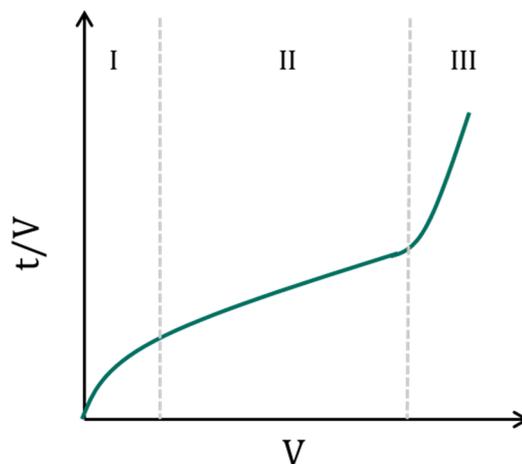


Abbildung 2-12 „ $t/V$  über  $V$ “ Diagramm: Filtrationszeit geteilt durch filtrierte Volumen aufgetragen über das filtrierte Volumen mit der Einteilung der drei Regionen (nach [62, 63])

### 2.1.10 Längenabhängigkeit der Deckschichtbildung

Bei der Filtration mit Hohlfasermembranen kommt es aufgrund des Transmembrandruckgradienten entlang der röhrenförmigen Membran zu einer Längenabhängigkeit des lokalen Filtratflusses. In der Folge kann auch die Foulingschicht eine heterogene Ausprägung aufweisen [64-69]. Die Längenabhängigkeit spielt sowohl bei der Cross-Flow- als auch bei der Dead-End Filtration eine Rolle. Der Begriff „Dead-End Filtration“ ist jedoch in dieser Hinsicht trügerisch, da aufgrund der permeablen Eigenschaften der Membran auch während der Dead-End Filtration geringe Cross-Flow-Geschwindigkeiten entlang der Faser herrschen und nur am geschlossenen Ende der Faser zu null werden [65]. Es gibt nur sehr wenige Studien, die sich mit dieser Längenabhängigkeit beschäftigen. Dies ist laut Bessiere et al. [70] darauf zurückzuführen, dass die Analyse der Deckschicht und deren möglicher Heterogenität bei einer In/Out Hohlfaserkonfiguration schwer experimentell durchzuführen ist. Van de Ven et al. [65] haben wie auch Piry et al. [66, 67] die Längenabhängigkeit des Filtratflusses sowie den Rückhalt bzw. die Permeation der untersuchten Komponenten indirekt über eine Reihenschaltung getrennter Module untersucht. Durch dieses Konzept können indirekt Schlussfolgerungen hinsichtlich der Deckschichtstruktur getroffen werden.

Während der Dead-End Filtration von Huminsäure haben van de Ven et al. [65] beobachtet, dass es am Ende der Hohlfaser, bzw. am letzten Modul zu einer starken Abnahme des Filtratflusses und einer Permeation der Huminsäure durch die Membran kommt. Sie führen dies auf die hohe Huminsäurekonzentration am Ende der Faser zurück. Diese Modellvorstellung ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Bessiere et al. [70] und Panglisch et al. [69]. Beide Arbeitsgruppen haben Simulationen zur Längenabhängigkeit bei der Dead-End Filtration durchgeführt. Auch hier ergab sich - abhängig von den Filtrationsbedingungen und den Feedcharakteristika - aufgrund der geringen Tangentialströmung eine Akkumulation der zurückgehaltenen Substanzen am Membranende. Bessiere et al. [70] stellten zudem fest, dass auch die Membrankonfiguration die Heterogenität der ausgebildeten Deckschicht in der Simulation beeinflusste: Je größer der Durchmesser der Membran desto geringer die Längenabhängigkeit der Deckschicht.

Piry et al. [66, 67] untersuchten die Casein/Molkenproteinfraktionierung mit einer sektionierten Keramikrohrmembran. Sie beobachteten eine Abnahme des Filtratflusses bei gleichzeitigem Anstieg der Permeation entlang der Membran. Der Rückschluss war, dass die Deckschicht am Membraneingang aufgrund des höheren TMP dicker oder kompakter ist und in Richtung Membranausgang dünner bzw. weniger dicht wird. Die Möglichkeit einer nicht-invasiven Messung der Deckschichthöhe während der Filtration könnte die bisherigen Annahmen validieren, zu neuen Erkenntnissen führen und in einem weiteren Schritt zu Ansätzen für eine optimierte Modulgestaltung (z.B. die Weiterentwicklung von Gradientenmembranen) führen.

## 2.2 Magnetic Resonance Imaging (MRI)

Das bekannteste Einsatzsitzgebiet der **Magnetresonanztomographie** (engl: Magnetic Resonance Imaging - **MRI**) ist die Medizin, aber auch in den Material- und Lebensmittelwissenschaften ist dieses Verfahren aufgrund seiner nicht invasiven und nicht destruktiven Natur als wertvolle bildgebende Analyseverfahren bekannt [71]. Im Rahmen dieser Arbeit wird die MRI genutzt, um ein besseres Verständnis der Foulingvorgänge bei der Filtration von Natriumalginatlösungen mit keramischen Hohlfasermembranen zu erlangen. Die folgenden Abschnitte geben einen Überblick über die Grundlagen der MRI. Für eine umfassende Darstellung der theoretischen Grundlagen in diesem Bereich sei auf die einschlägige Fachliteratur von Callaghan [72] und Kimmich [73] verwiesen.

### 2.2.1 Grundlagen

Grundlage der MRI ist die 1946 von Felix Bloch [74] und Edward Purcell et al. [75] entdeckte **Kernspinresonanz** [74, 75] (engl: Nuclear Magnetic Resonance - **NMR**). Voraussetzung für die Beobachtung der NMR sind Atomkerne mit magnetischen Momenten  $\mu > 0$ . Dies ist bspw. der Fall, wenn ein Atomkern eine ungerade Anzahl an Nukleonen (Protonen und Neutronen) besitzt. NMR aktive Isotope, die diese Eigenschaft aufweisen, sind bspw.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{19}\text{F}$ . Im Rahmen dieser Arbeit wurde am Wasserstoffisotop  $^1\text{H}$  gemessen, das aufgrund seiner hohen Isotopenhäufigkeit und seines hohen gyromagnetischen Verhältnisses  $\gamma$ , von dem die Nachweisempfindlichkeit in der NMR abhängt, besonders geeignet für die MRI ist. Das magnetische Moment ist proportional zum gyromagnetischen Verhältnis, dem reduzierten Planck'schen Wirkungsquantum  $\hbar$  und der Kernspinquantenzahl  $\vec{I}$  (für  $^1\text{H}$ :  $I = \frac{1}{2}$ ).

$$\vec{\mu} = \gamma \hbar \vec{I} \quad 13$$

Liegt ein äußeres Magnetfeld  $\vec{B}_0$  (per definitionem in z-Richtung) an, so orientieren sich die magnetischen Momente entsprechend den Regeln der Boltzmann-Statistik entweder parallel (niedrigeres Energieniveau) oder antiparallel (höheres Energieniveau). Die Energiedifferenz  $\Delta E$  zwischen den beiden Energieniveaus beträgt.

$$\Delta E = \gamma \hbar |\vec{B}_0| \quad 14$$

Der sich aus der Summe der vektoriellen Einzelmagnetisierungen ergebende Magnetisierungsvektor  $\vec{M}_0$  präzediert mit der Larmorfrequenz  $\omega_0$ , die vom äußeren Magnetfeld und dem kernspezifischen gyromagnetischen Verhältnis abhängt.

$$|\omega_0| = \gamma |\vec{B}_0| \quad 15$$

Das Besetzungszahlverhältnis und damit die Kernmagnetisierungen lassen sich durch elektromagnetische Wellen in Form von Hochfrequenz (HF-)Pulsen manipulieren. In einem mit der Larmorfrequenz rotierenden Koordinatensystem kann das Prinzip der Signalgenerierung und Detektion anschaulich beschrieben werden: Der Magnetisierungsvektor  $\vec{M}_0$  wird durch den HF-Puls aus seiner Gleichgewichtslage entlang z herausgedreht. Hierbei bestimmen die Amplitude und die Dauer des Pulses den Drehwinkel  $\varphi$ . Wird ein  $\pi$ -Puls (180°-Puls) angelegt, wird die Magnetisierung um 180°, beispielsweise von  $M_{+z}$  zu  $M_{-z}$  gedreht. Bei einem  $\pi/2$ -Puls (90°-Puls) wird der Magnetisierungsvektor in die  $x'y'$ -Ebene ausgelenkt.

### 2.2.2 Relaxation

Ein HF-Puls ist gleichbedeutend mit der Störung des thermodynamischen Gleichgewichts der Magnetisierung. Nach Auslenkung der Längsmagnetisierung in die  $x'y'$ -Ebene ist das Spinsystem bestrebt, in den thermodynamischen Gleichgewichtszustand zurückzukehren. Die Rückkehr der Magnetisierung ins thermodynamische Gleichgewicht wird grob in zwei Phänomene untergliedert (vgl. Abbildung 2-13):

Die Rückkehr der Kernmagnetisierung in z-Richtung und damit die Rückkehr ins thermodynamische Gleichgewicht erfolgt aufgrund der **longitudinalen Relaxation** (Spin-Gitter-Relaxation,  $T_1$ ). Im Experiment zeigt sich dieser Vorgang in einem Magnetisierungsaufbau. Dagegen nehmen die transversale Magnetisierung  $M_{x'y'}$  und das damit verbundene NMR Signal nach einem HF-Puls ab. In z-Richtung baut sich das Signal wieder auf. Der  $T_1$ -Relaxationsmechanismus wird entsprechend durch Energieabgabe an das Gitter, d.h. die direkte Umgebung der Kernspins, verursacht und kann im rotierenden Koordinatensystem mathematisch mit den Bloch-Gleichungen, hier der z-Komponente, beschrieben werden.

$$\frac{dM_z(t)}{dt} = -\frac{M_z(t) - M_0}{T_1} \quad 16$$

$T_1$  bezeichnet die **longitudinale Relaxationszeit** und ist definiert als die benötigte Zeit nach einer Auslenkung der Magnetisierung, nach der sich 63% der longitudinalen Magnetisierung aufgebaut haben. Die Integration von Gl. 16 liefert einen exponentiellen Verlauf für die Sättigungserholung.

$$M_z(t) = M_0 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1}}\right) \quad 17$$

Das zweite Phänomen ist der Verlust der Phasenkohärenz durch probenspezifische Wechselwirkungen nach einer Anregung mit einem HF-Puls. Die transversale Magnetisierung in der  $x'y'$ -Ebene sinkt mit der Zeit aufgrund zunehmender Dephasierung.

$$\frac{dM_{x'y'}(t)}{dt} = -\frac{M_{x'y'}(t)}{T_2} \quad 18$$

$T_2$  ist die **transversale Relaxationszeit** und wird als die Zeit verstanden, in der 63% der transversalen Magnetisierung verloren gehen. Die Integration ergibt:

$$M_{x',y'}(t) = M_{x',y'}(0) \cdot e^{-\frac{t}{T_2}} \quad 19$$

Die Phasenkohärenz geht hauptsächlich auf zwei Wegen verloren. Zum einen tragen Fluktuationen des lokalen Magnetfeldes aufgrund molekularer Wechselwirkungen zur **transversalen Relaxation** (Spin-Spin-Relaxation,  $T_2$ ) bei. Aber auch zeitlich unabhängige Inhomogenitäten  $\Delta B_0$  des am Ort des Kernspins vorhandenen Magnetfeldes  $B_0$  führen zu einer Dephasierung der Kernmagnetisierung. Diese können entweder durch technische Imperfektionen im ppm-Bereich oder aber auch durch interne Magnetfelder verursacht sein. Dieser Verlust der Phasenkohärenz wird in der  $T_2^*$  Magnetisierungsrelaxation zusammengefasst.  $T_2^*$  kann durch Gleichung 20 ausgedrückt werden:

$$\frac{1}{T_2^*} = \frac{1}{T_2} + \gamma \Delta B_0 \quad 20$$

$T_2$  ist somit die probenspezifische Größe und daher von  $T_2^*$  zu trennen, dies kann durch die Wahl geeigneter NMR Sequenzen erfolgen.

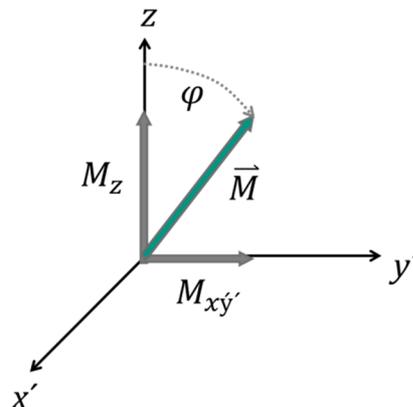


Abbildung 2-13 Der Magnetisierungsvektor  $\vec{M}$  in einem rotierenden Koordinatensystem kann nach einem  $\pi$ -Puls in transversale und longitudinale Komponenten zerlegt werden, die mit  $T_2^*$  bzw.  $T_1$  relaxieren (nach [76]).

### 2.2.3 Bilderzeugung in der MRI

Die Kontrastbildung im MRI-Bild ist u.a. darauf zurückzuführen, dass unterschiedliche Materialien verschiedene  $T_1$  und  $T_2$  Relaxationszeiten aufweisen und sich somit in ihrer Signalstärke zu einem gegebenen Zeitpunkt unterscheiden können. Dieser Mechanismus ist vor allem dann von Bedeutung, wenn Materialien mit sehr ähnlicher  $^1\text{H}$ -Dichte in einem MRI-Bild differenziert werden sollen. In der technischen Umsetzung sind daher meist die **Repetitionszeit**  $T_R$  (Zeit zwischen zwei Anregungspulsen) und die **Echozeit**  $\tau_E$  (Zeitintervall zwischen Anregung und Detektion des Signals) die für die Kontrastgebung relevantesten Parameter. Durch dedizierte Wahl dieser Parameter kann der Bildkontrast gezielt eingestellt werden.

Zur Erzeugung eines MRI-Bildes ist neben dem Kontrast, eine Ortskodierung der Magnetisierung notwendig. Diese wird meist durch zeitlich veränderliche Magnetfeldgradienten  $G$  realisiert. Die Gradienten erzeugen ein zusätzliches linear ortsabhängiges Magnetfeld. Da die Larmorfrequenz proportional zum Magnetfeld ist, erlauben die Gradienten eine orts aufgelöste Messung:

$$\vec{\omega}_0(\vec{r}) = \gamma \cdot \vec{B}_0 + \gamma \cdot \vec{G} \cdot \vec{r} \quad 21$$

Die Position  $\vec{r}$  bezieht sich in der obenstehenden Gleichung auf alle Raumrichtungen. Es werden drei Arten von Gradienten unterschieden, die unterschiedliche Aufgaben besitzen:

- Der Schichtgradient (Slice Gradient) wirkt während der HF-Pulse und führt zur Schichtselektion, indem es im selektierten Probenbereich zwischen Schichtgradient und HF-Puls zu einer Resonanz entsprechend Gl. 21 kommt.
- Beim Phasengradient (Phase Gradient) liegt ein kurzzeitiges, ortabhängiges Magnetfeld entlang einer Achse an, das für die Phasenkodierung genutzt wird. Von Experiment zu Experiment wird die Amplitude des Phasengradienten inkrementiert. Diese Art der Ortskodierung bestimmt die Experimentdauer maßgeblich mit.
- Der Lesegradient (Read-Gradient) ist während der Datenaufnahme eingeschaltet und gibt die Ortinformation, die über die Frequenz entsprechend Gl. 21 kodiert ist.

Die Definition der räumlichen Dimensionen, in denen die Gradienten wirken, kann in drei Körperebenen (Axial-, Koronal- und Sagittalebene) eingeteilt werden. Die zeitliche Koordination der Feldgradienten, der Magnetisierungsmanipulation durch HF-Pulse und der Datenaufnahme erfolgt mittels Pulssequenzen. Es gibt eine Vielzahl unterschiedlicher Pulssequenzen, die je nach zu untersuchendem Materialsystem, Prozess und Anwendungsfall aufgrund ihrer spezifischen Vor- und Nachteile angewendet und hinsichtlich ihrer Pulssequenzparameter optimiert werden müssen.

Die *Multi-Slice-Multi-Echo* (MSME) Pulssequenz bspw. zählt zu den Spinecho-Methoden und wird häufig zur Abbildung von heterogenen Strukturen eingesetzt (Abbildung 2-14). Mittels MSME können Schnittbilder in allen Raumrichtungen aufgenommen werden. Ein Vorteil der MSME Pulssequenz ist die zeitliche verschachtelte Akquisition der verschiedenen, parallelen

Schnitte, was zu einer verkürzten Messdauer führt. Neben strukturellem Imaging können auf diese Weise auch Strömungsgeschwindigkeiten durch die Deformation von Sättigungstreifen gemessen werden [77].

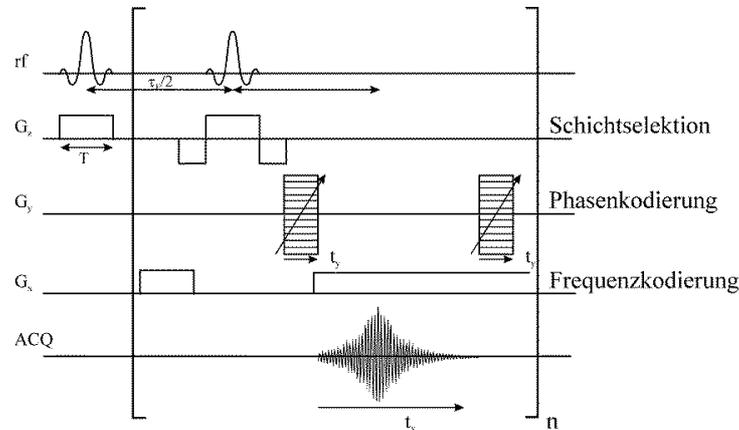


Abbildung 2-14 MSME Pulssequenz: Nach einem frequenzselektiven Anregungspuls von  $90^\circ$  wird durch einen  $180^\circ$ -Puls ein Spinecho erzeugt (ACQ). Gradienten werden zu bestimmten Zeitpunkten zu- und wieder abgeschaltet, was der Ortskodierung im Raum dient (nach [72, 73]).

Neben MSME Sequenzen wurden in dieser Arbeit auch *Rapid Acquisition with Relaxation Enhancement* (RARE) und *Flow Phase Contrast* (FLOW-PC) Sequenzen für die MRI Messungen verwendet. Für eine detaillierte Beschreibung dieser Sequenzen sei auf die Fachliteratur von Callaghan [72] und Kimmich [73] verwiesen.

#### 2.2.4 Kontrasterzeugung und -manipulation durch Kontrastmittel

Um in einem MRI-Bild Strukturen und Effekte erkennen zu können, ist Kontrast zwischen den Bildpunkten notwendig. Dies wird durch die Unterschiede in der Intensität des gemessenen Signals gewährleistet. Kontrast kann zum einen durch unterschiedliche Relaxationszeiten verschiedener Stoffe entstehen. Zum anderen unterscheiden sich Stoffe auch in ihrer Protonendichte: Intensitätsunterschiede entstehen aufgrund unterschiedlicher Kernspindichten in den Materialien. Je nach Anzahl der  $^1\text{H}$ -Kerne in einem Volumenelement resultiert eine hohe oder niedrige Signalintensität.

Durch die Wahl geeigneter Repetitions- und Echozeiten kann also der Bildkontrast beeinflusst werden. Bei einem  $T_2$ -gewichteten Bild hängt der Kontrast vor allem von der Echozeit  $\tau_E$  ab, bei einem  $T_1$ -gewichteten Bild von der Repetitionszeit  $T_R$ . Beide sind zusätzlich  $^1\text{H}$  gewichtet. Bei einer  $^1\text{H}$ -gewichteten Kontrastgebung sollte die Beeinflussung der Intensitäten durch Relaxationsvorgänge minimiert werden, daher sollte eine lange Repetitionszeit und eine kurze Echozeit gewählt werden. Typische Größenordnungen der Repetitions- und Echozeiten zur Wahl der Gewichtung in dieser Arbeit sind Tabelle 1 entnehmen.

Tabelle 1 Zusammenfassung der Pulssequenzparameter der verschiedenen gewichteten Bilder bei der Filtration mit Natriumalginatlösungen

Gewichtungsart	$T_R$	$\tau_E$
Protonendichte	lang: > 2000 ms	kurz: < 10 ms
$T_1$ -Gewichtung	kurz: 300 – 800 ms	kurz: < 10 ms
$T_2$ - Gewichtung	lang: >> 2000 ms	ca. 30 ms

Ist der Kontrast im MRI-Bild bei einem heterogenen Stoffsystem nicht ausreichend hoch, besteht die Möglichkeit, Kontrastmittel (KM) zu verwenden. Sie beeinflussen die Relaxationszeiten und haben damit Auswirkungen auf die Signalintensität im relaxationsgewichteten Imaging [78]. Die Verkürzung der longitudinalen und transversalen Relaxationszeiten in Gegenwart paramagnetischer Stoffe wird als **Paramagnetic Relaxation Enhancement** (PRE) bezeichnet [79]. Zur Beschreibung der Leistungsfähigkeit eines Kontrastmittels wird die Relaxivität  $r_i$  verwendet. Sie ist definiert als die auf die Kontrastmittelkonzentration  $c_{KM}$  bezogene Relaxationsrate  $R_i$  mit  $i = 1, 2$ .

$$r_i = \frac{R_i}{c_{KM}} \quad 22$$

Der Kehrwert der Relaxationszeit wird dabei als Relaxationsrate bezeichnet.

$$R_i = \frac{1}{T_i} \quad 23$$

Bei den paramagnetischen Stoffen, die als Kontrastmittel eingesetzt werden, kann es sich um Ionen, Moleküle, Cluster oder Partikel handeln. PRE wird durch die ungepaarten Elektronen der paramagnetischen Substanzen verursacht. Dieses elektronische magnetische Moment verursacht lokale Magnetfeldfluktuationen, die in der Größenordnung der Larmorfrequenz der umgebenden Protonen liegen können ( $R_1$ ) bzw. zur Dephasierung der transversalen Magnetisierung beitragen ( $R_2$ ). Sie tragen damit zu einer Beschleunigung der Relaxation bei [80, 81].

### 2.2.5 MRI bei der Membranfiltration

MRI wurde bereits erfolgreich zur Visualisierung von Fouling- und Deckschichten in der Membranfiltration eingesetzt [4, 82-84]. Auch das Strömungsverhalten wurde bei der Filtration mit Hohlfaser- und Kapillarmembranen [82, 85-88] sowie Spiralwickelmodulen [89-91] gemessen.

Meist wurde mittels MRI die Filtration von partikulären Suspensionen bestehend aus Silica- [4, 82, 83] bzw. Bentonit-Partikeln [92] untersucht, eine Arbeitsgruppe beschäftigte sich mit der Filtration von Öl-Wasser-Emulsionen [84, 85]. In diesen partikulären und kolloidalen Systemen kann die Deckschichtbildung orts aufgelöst gemessen werden, in dem der Kontrast über den Relaxationszeitunterschied generiert wird. Airey et al. [4] verwendeten beispielsweise kolloidale Silica-Partikel, die selbst nicht zum  $^1\text{H-NMR}$  Signal beitragen, und untersuchten den Aufbau einer Fouling- bzw. Deckschicht sowie die Geschwindigkeitsverteilung im Lumen der verwendeten Polypropylen-Hohlfasermembran bei der Crossflow-Filtration und bei maximalen Reynoldszahlen von  $Re = 215$ . Sie stellten fest, dass sich eine ungleichmäßige Schicht ausbildet und führten dies auf den horizontalen Einbau des Moduls, d. h. auf die Sedimentation zurück.

Bütehorn et al. [82] und Çulfaz et al. [83] nutzten für ihre Untersuchungen zur Messung des lokalen Deckschichtwachstums und des Einflusses der Membranmikrostruktur auf das Foulingverhalten polymerer Hohlfasermembranen ebenfalls kolloidale Silica-Partikel unterschiedlicher Größe. Sie stellten eine Abhängigkeit des Anlagerungsverhaltens von Partikelgröße und Ionenstärke der Silica-Partikel fest, die sie auf unterschiedliche Rückdiffusion der Partikel und somit auf unterschiedliche Widerstände der Schicht zurückführten. Zusätzlich führten Çulfaz et al. [83] auch Versuche mit Natriumalginat als Modellsubstanz durch, zu denen jedoch keine MRI Ergebnisse gezeigt wurden. Die Autoren nahmen an, dass es bei der Alginatfiltration aufgrund der breiten Molekülgrößenverteilung zu Überlagerungseffekten kommt und die größeren Moleküle in den Rillen der untersuchten mikrostrukturierten Membran anlagern, wohingegen kleinere Moleküle sich näher an der Bulklösung befinden.

Pope et al. [84] betrachteten die Filtration von Öl-Wasser Emulsionen und bestimmten die Dicke der Öl-Konzentrationspolarisationsschicht, die sich während der Crossflow Filtration ausgebildet hat, mittels chemical shift imaging. Zu diesem Zweck verwendeten sie bereits im Vorfeld gefoulte Membranen, um einen Einfluss des Foulings auf den Permeatflussrückgang auszuschließen und diesen einzig auf die Konzentrationspolarisation zurückführen zu können. Im Fall der Öl-Wasser-Emulsionen wurde chemical shift imaging angewandt, das bei den hohen Ölkonzentrationen in den Emulsionen möglich ist, bei den geringen Konzentrationen im Feed bei der Wasseraufbereitung bislang jedoch kaum praktikabel ist.

Zusätzlich zur Abbildung der Foulingschicht wurde von unterschiedlichen Arbeitsgruppen auch die Strömung während der Filtration betrachtet. Es ist bekannt, dass Strömung und Fouling sich wechselseitig beeinflussen. In einer frühen Arbeit zu diesem Thema fokussierten sich Pangrle et al. [88] auf das Verständnis der lokalen Strömung in Hohlfasermembranenmodulen als Ausgangspunkt für die Modellierung von

Hohlfasermembranreaktoren. Sie konnten zeigen, dass es zu einer mangelhaften Durchströmung im betrachteten Modul kommt, was bei einer nachfolgenden Modellierung zu berücksichtigen ist. Auch der Einfluss der Deckschicht auf das Strömungsprofil konnte bereits nachgewiesen werden. So arbeiteten Yao et al. [85] mit Öl-Wasser Emulsionen und betrachteten Strömungsprofile bei der OUT/IN Filtration dieser Emulsionen mit Hohlfasermembranen. Die Ergebnisse der Arbeitsgruppe deuten darauf hin, dass die ausgebildete Öl-Deckschicht unter den gewählten Betriebsbedingungen (geringe Strömungsgeschwindigkeiten) stationär ist und sich somit nicht mit der Strömung mitbewegt. Allerdings sind diese Ergebnisse laut Autoren noch unter höheren Scherbedingungen zu validieren.

In diesem Zusammenhang muss erwähnt werden, dass obwohl die Autoren einiger der betrachteten Studien den Begriff Konzentrationspolarisation verwenden, die Eigenschaften der beobachteten Schicht eher denen einer dicht gepackten Deckschicht entsprechen und nicht der klassischen Definition einer ungeordneten fluiden Schicht („solute layer“) [3], die eher über einen stetigen Viskositäts- bzw. Konzentrationsverlauf beschrieben werden kann.

In der Wasseraufbereitung tragen allerdings nicht nur partikuläre Stoffe, sondern insbesondere die makromolekularen extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) wesentlich zum Fouling der Membranen bei, für die das Polysaccharid Natriumalginat eine etablierte Modellsubstanz ist [2, 34] (vgl. Kapitel 2.1.6). Dieses, durch EPS hervorgerufene Fouling, wurde in den betrachteten Studien bislang nicht untersucht, da eine Nutzung unterschiedlicher Relaxations- und Diffusionseigenschaften zur Kontrasterzeugung bei einer Alginat/Wasser Lösung nicht möglich ist. Eine Zugabe zweiwertiger Ionen zur Feedlösung führt bei der Filtration von Natriumalginatlösungen zu einer Änderung der Filtrations- und Foulingeigenschaften des Systems. Die Korrelation von Filtrationsdaten und MRI Ergebnissen erlaubt somit eine Charakterisierung der strukturellen Unterschiede der entstehenden Alginatschichten und somit eine Differenzierung zwischen Konzentrationspolarisationsschicht und stabiler Gelschicht in Abhängigkeit der Feedeigenschaften. Die Auswirkungen dieser unterschiedlichen Strukturen auf die Strömungsprofile in der Hohlfasermembran wie auch die Längenabhängigkeit der Foulingschichtbildung während der Dead-End Filtration sind ebenfalls in der bekannten Literatur nicht experimentell mittels MRI untersucht worden und werden daher im Rahmen dieser Arbeit genauer betrachtet.



## 3 Material und Methoden

In diesem Kapitel wird auf die verwendeten Materialien sowie die Durchführung der entsprechenden Versuche eingegangen. Zunächst werden die Methoden zur Membrancharakterisierung erklärt. Im Anschluss daran werden die verwendeten Modellsubstanzen sowie die MRI Kontrastmittel vorgestellt.

### 3.1 Membrancharakterisierung

Grundlage für einen Vergleich und die Bewertung verschiedener Membranen und Membranwerkstoffe ist die Charakterisierung der verwendeten Membranen. In der Membrantechnik etablierte Charakterisierungsmethoden sind [93]:

- Reinstwasserflux/ -permeabilität
- Bubble Point bzw. Porengrößenmessungen mittels Kapillardurchflussporometrie
- REM Aufnahmen der Membranoberfläche

#### 3.1.1 Reinstwasserflux/-Permeabilität

Zur Überprüfung der Integrität der untersuchten Membranen und für einen Vergleich von Membranen unterschiedlicher Porengröße und Beschichtungsmaterialien, wird vor jedem Filtrationsversuch der Reinstwasserflux  $J_0$  (l/m<sup>2</sup>/h) bzw. die Reinstwasserpermeabilität  $L_0$  (l/m<sup>2</sup>/h/bar) gemessen. Die Messung des Reinstwasserfluxes erfolgt im Dead-End Betrieb für 30 min bei einem TMP von 1 bar. Daher gibt der resultierende Fluxwert auch direkt die Reinstwasserpermeabilität an. Für diese Filtrationsversuche wurde Reinstwasser mit einer Leitfähigkeit < 0,055 µS/cm verwendet. In den nachfolgenden Filtrationsversuchen wurden nur Membranen verwendet, die über die 30 min Filtrationszeit einen konstanten Reinstwasserflux aufwiesen.

#### 3.1.2 Kapillarflussporometrie

Eine der wichtigsten Charakterisierungsgrößen bei der Auswahl einer geeigneten Membran für ein spezifisches Trennproblem ist die Porengröße beziehungsweise die Porengrößenverteilung. Für Mikro- und Ultrafiltrationsmembranen mit Porengrößen zwischen 20 nm und 10 µm eignet sich die Kapillarflussporometrie (engl. Capillary Flow Porometry - CFP) zur Detektion des größten Porendurchmessers (Bubble-Point) sowie der Porengrößenverteilung. Bei diesem Verfahren wird ein Inertgas zur Verdrängung eines in den Poren befindlichen Fluids genutzt. Der Durchmesser des engsten Teils der jeweiligen Pore korrespondiert mit dem Druck, der zur Entfeuchtung der Pore notwendig ist (vgl. Abbildung 3-1 und Gleichung 24).

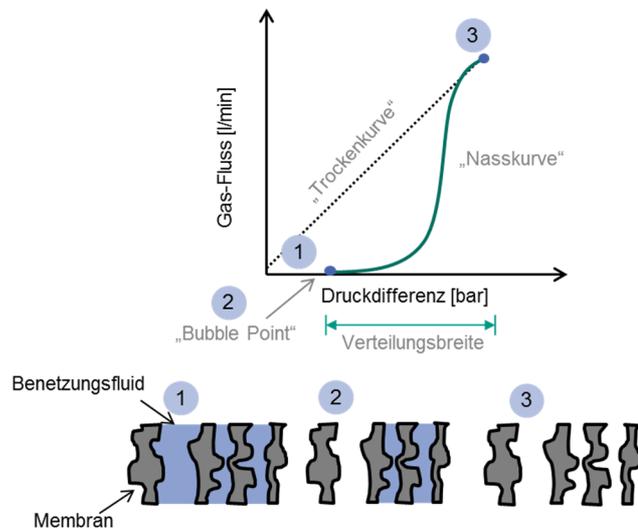


Abbildung 3-1 Bubble-Point Prinzip: Zusammenhang zwischen Druckdifferenz, Gas-Fluss und Porengröße

Bei bekannter Oberflächenspannung  $\gamma$  sowie unter Kenntnis des Kontaktwinkels des Benetzungsfluids mit dem Membranwerkstoff  $\theta$  und des anliegenden Differenzdrucks  $\Delta p$ , kann mit der Young-Laplace Gleichung der Porendurchmesser berechnet werden.

$$\Delta p = \frac{4 \gamma \cos(\theta)}{D} \quad 24$$

Bei der Kapillarflussporometrie werden Flüssigkeiten mit sehr guten Benetzungseigenschaften (beispielsweise Galwick;  $\gamma = 15,9 \text{ dyn/cm}$ ) verwendet, so dass unter Annahme einer vollständigen Benetzung der Kontaktwinkel  $\theta$  zu Null gesetzt werden kann und dementsprechend  $\cos(\theta) = 1$  wird.

Bei der Interpretation der Daten ist zu beachten, dass die Tortuosität der Poren bei dieser Art von Auswertung nicht berücksichtigt wird und dass somit Poren mit einer höheren Gewundenheit und dementsprechend längerem Porenpfad im Rahmen der Messung ein geringerer Porendurchmesser zugeordnet wird.

Die Messungen wurden mit einem Capillary Flow Porometer (CFP AEX 35000, Porous Materials, Inc. NY, USA) durchgeführt. Der für die Messungen erforderliche Druck von 35 bar übersteigt die durch die Hausdruckluftleitung bereitgestellten 16 bar. Aus diesem Grund wurden die Versuche mit Stickstoff als Inertgas durchgeführt. Für die Hohlfasermembranen wurde eine spezielle Probenhalterung konstruiert, die die Vermessung von zylindrischen Geometrien erlaubt (Abbildung 3-2).

Zu Beginn der Versuche wird die „Trockenkurve“ erstellt, das bedeutet, dass die unbefeuchtete Probe in das Porometer eingeschraubt und danach der Gasdifferenzdruck schrittweise erhöht wird. Der zugehörige Gasfluss wird aufgezeichnet. Nach Erreichen des

maximalen Drucks steuert das Porometer den Druck komplett ab. Die Probe wird ausgebaut, mit dem Benetzungsmittel Galwick gleichmäßig befeuchtet, wieder eingebaut und die „Nasskurve“ bestimmt.



Abbildung 3-2 Probenhalterung für Porometermessungen

Aus der Differenz des Gasvolumenstroms zur „Trockenkurve“ kann die zugehörige Porengröße für den jeweils anliegenden Druck berechnet werden. Die Daten werden vom Gerät automatisch ausgegeben und in einer Excel-Tabelle abgespeichert.

### 3.1.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die Rasterelektronenmikroskopie ist eine geeignete Methode zur Erfassung der Membranoberfläche oder von Querschnitten. Die technischen Einzelheiten dieser Methodik sollen hier nicht genauer erläutert werden. Es ist notwendig die zu untersuchende trockene Probe im Hochvakuum mit einer dünnen Goldschicht zu sputtern. Danach wird die Probe mit einem energiereichen Elektronenstrahl beschossen, so dass aus den primären (einfallenden) sekundäre Elektronen entstehen, die die Bildgebung bestimmen. Mittels REM können Strukturen der Größe 5 bis 10 nm aufgelöst werden. [94]

## 3.2 Modelllösung Natriumalginat

Die Filtrationsversuche wurden mit Alginatkonzentrationen von 10 mg/l bis 200 mg/l durchgeführt. Das verwendete Natriumalginat (Alginic acid sodium salt from brown alga „medium viscosity“; A2033 von Sigma Aldrich) besitzt laut Hersteller ein Molekulargewicht zwischen 80 und 120 kDa. Für die Versuche wurde jeweils eine Stammlösung von 1 g/l Natriumalginat in Reinstwasser angesetzt. Zur Überprüfung des Einflusses von  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen auf das Filtrationsverhalten wurden zusätzlich Versuche mit 2 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$  durchgeführt. Die Zugabe der benötigten Menge an  $\text{Ca}^{2+}$  zur Alginatlösung erfolgte während kontinuierlichen Rührens ebenfalls aus einer Stammlösung heraus, um eine lokale Konzentrationsüberhöhung und damit ein Ausfallen von  $\text{Ca}^{2+}$ /Alginatgelstrukturen zu vermeiden.

### 3.3 Eisenoxid Nanokristallite (MIONs) als MRI Kontrastmittel

MIONs (engl.: Magnetic Iron Oxide Nanocrystallites) sind spezifisch funktionalisierte Eisenoxid (Magnetit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) Nanokristallite, die im medizinischen Bereich beispielsweise als MRI-Kontrastmittel und zur magnetischen Hypertemie eingesetzt werden [80, 95, 96]. Die hier verwendeten MIONs sind bei sehr moderaten Synthesebedingungen mit Alginat beschichtet, um für pharmazeutische Anwendungen die Möglichkeit der Bindung von Wirkstoffen (bspw. Doxorubizin für die Krebstherapie) an die Alginatketten zu ermöglichen [97]. Diese speziellen MIONs werden im Folgenden als „Magnetite Alginate“ oder „MagAlg“ bezeichnet. Aufgrund der Alginatbeschichtung ist anzunehmen, dass die MagAlg Kontrastmittel chemisch nicht mit der durch die Alginatfiltration gebildeten Foulingschicht wechselwirken und somit ein potentiell geeignetes Kontrastmittel für die Visualisierung der Alginatschichten mittels MRI darstellen. Des Weiteren wurden auch MIONs untersucht, die außer den geclusterten Magnetitzentren und den Alginatketten zusätzlich mit nach außen ragenden Polyethylenglykol-Ketten versehen sind (MagAlgPEG). Durch das PEG verbessern sich die kolloidale Stabilität und die Dispersionseigenschaften der Partikel, z.B. um in blutähnlichen Medien dispergiert werden zu können [97].

Im Rahmen der Arbeit wurden unterschiedliche MIONs mit unterschiedlichen Ausgangskonzentrationen charakterisiert. Die Partikelgrößen und die zugehörigen Eisenoxidkonzentrationen sind Tabelle 2 zu entnehmen.

Tabelle 2 Eigenschaften der MIONs-Nanokristallite

Probenname	$D_h^{z-av}$ [nm]	Konzentration [g $\text{Fe}_2\text{O}_3$ /100ml]	Konzentration [mM $\text{Fe}$ ]
MagAlg50	50	1,21	151
MagAlg90	93	0,31	39
MagAlg140	138	0,55	69
MagAlg190	186	0,25	31
MagAlg100*	103	0,83	104
MagAlgPEG*	90	0,57	71

Zur Bestimmung der von der Magnetfeldstärke abhängigen Relaxivitäten  $r_{1/2}$  der MIONS wurden die longitudinalen und transversalen Relaxationsraten  $R_{1/2}$  von Proben unterschiedlicher MION Konzentrationen bei Larmorfrequenzen von 20 MHz, 200 MHz, 400 MHz und für MagAlg100\* und MagAlgPEG\* zusätzlich auch 600 MHz bestimmt. Die Auftragung der Relaxationsrate  $R_{1/2}$  über der MION-Konzentration ergibt eine Gerade, mit der Steigung der Relaxivitäten  $r_{1/2}$ .

Zur Bestimmung der longitudinalen und transversalen Relaxationsraten  $R_1$  und  $R_2$  wurden die Relaxationszeiten  $T_1$  und  $T_2$  bei verschiedenen MION-Konzentrationen gemessen. Für die Messung der Relaxationszeiten wurden abhängig vom verwendeten Gerät die in Tabelle 3 aufgeführten Pulssequenzen verwendet.

Tabelle 3 Verwendete Geräte und Pulssequenzen zur Kontrastmittelcharakterisierung

$^1\text{H}$ -Larmorfrequenz	Gerät	$T_1$	$T_2$
Niederfeld (20 MHz)	20 MHz Bruker MiniSpec	Saturation Recovery	CPMG
Hochfeld (200, 400, 600 MHz)	200 MHz Tomograph Bruker Avance 200 SWB	Inversion Recovery	CPMG
	400 MHz Spektrometer Bruker Avance 400 WB		
	600 MHz Spektrometer Bruker Avance 600 WB		



## 4 Aufbau der Filtrationsanlagen

Die Filtrationsversuche wurden an drei verschiedenen Filtrationsanlagen unterschiedlichen Automatisierungsgrades durchgeführt, die in diesem Abschnitt erläutert werden. Ein Großteil der Filtrationsversuche (insbesondere in Kapitel 6 und 7) wurde an dem Einzelfaserfiltrationsversuchsstand durchgeführt. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde ein zweiter Filtrationsversuchsstand konzipiert, der die Untersuchung größerer Module erlaubt.

Für die *in situ* Filtrationsversuche im 200 MHz Tomographen wurde eine Filtrationsvorrichtung mit eingeschränkter Messtechnik verwendet. Bei allen Filtrationsversuchsständen erfolgte die Förderung des Feedmediums und der Druckaufbau über den Einsatz von Druckbehältern, sodass eine pulsationsarme Strömung des Feedmediums gewährleistet werden konnte und zudem eine unabhängige Regelung von *TMP* und Cross-Flow-Geschwindigkeit möglich war.

### 4.1 Einzelfaserversuchsstand

Dieser Versuchsstand (Abbildung 4-1) besteht aus zwei Druckbehältern, wobei einer als Vorlage für das Feedmedium und der andere als Vorlage für das Rückspülmedium dient, den Ventilen V-1 bis V-6, Druck-, Differenzdruck- und Temperatursensoren sowie einem Durchflussmesser zur Messung des Retentatstroms und einer Waage zur Erfassung der Filtratmasse. Die Messdatenerfassung und -speicherung mit Excel sowie die Steuerung der Ventile erfolgt mit der Software LabVIEW. Die Ventilsteuerung kann hierbei zeitgesteuert bestimmte Routinen (Filtration, Rückspülung, Austrag) in vorher festgelegten Zeitintervallen ablaufen lassen oder manuell angesteuert werden. In Abbildung 4-1 sind neben den Bezeichnungen der Messstellen auch die Kennbuchstaben sowie die Belegungspoints in LabVIEW angegeben. Der *TMP* und der Rückspüldruck sowie die Cross-Flow-Geschwindigkeit können manuell über Druckminderer bzw. eine Drossel in der Retentatleitung eingestellt werden. Durch Schließen des Ventils V-6 wird der Prozess von einer Cross-Flow Filtration auf eine Dead-End Filtration umgestellt. Das Einzelfasermodule wird pneumatisch durch zwei Innomatec Schnellanschlüsse (Typ KA 11-13/02) horizontal eingespannt (vgl. Abbildung 4-2 ). Die für die Einstellung des *TMP* und die pneumatische Einspannung der Module benötigte Druckluft wird vor der Anlage filtriert und ist somit öl- und partikelfrei.

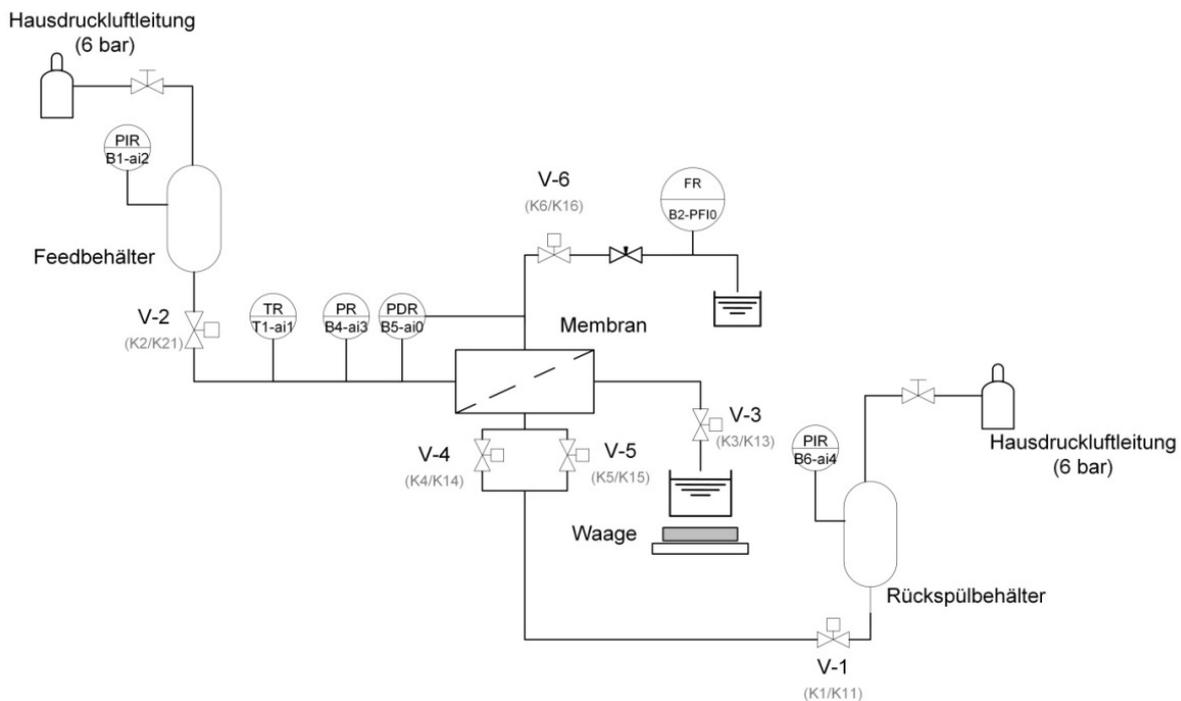


Abbildung 4-1 Aufbau des Versuchsstandes zur Filtration mit Einzelfasern mit Bezeichnungen der Messstellen.

Um die Verfälschung der Messergebnisse durch Verunreinigungsrückstände aus vorangegangenen Versuchen ausschließen zu können, wird für jeden Versuch am Einzelaserversuchsstand eine neue keramische Hohlfasermembran verwendet. Die Membranen werden mit Hilfe von Zentrierkappen mit neutralvernetztem Silikon in die Modulgehäuse eingeklebt. Zur Gewährleistung der vollständigen Aushärtung des Silikons ist zwischen Einkleben und Versuch eine Trocknungsdauer von mindestens 48 h einzuhalten. Nach Ende des Versuchs können die Membranen mit Hilfe eines Skalpellens aus dem Modulgehäuse entfernt werden, so dass eine Wiederverwendung des Gehäuses für weitere Versuche möglich ist. Die Konstruktionszeichnung des Moduls und der zugehörigen Einspannhalterung für die Versuche am Einzelaserversuchsstand ist in Abbildung 4-2 dargestellt. Direkt auf dem Modul sind die drei 2/2-Wege direktgesteuerten Mini-Magnetventile (V-3: Filtrat und V-4, V-5: Rückspülung) befestigt. Als Modul für die *ex situ* MRI Versuche wurde ein Glaskörper in Anlehnung an das von Pope et al. [84] verwendete Modul konstruiert.

Bei einer Out/In Filtration wird ein anderes Modul als das in Abbildung 4-2 dargestellte verwendet. Dieses wird mit Hilfe von Bypassschläuchen an die Schnellanschlüsse gekoppelt. So kann für die Out/In Filtration die gleiche Peripherie wie für die In/Out Filtration genutzt werden.

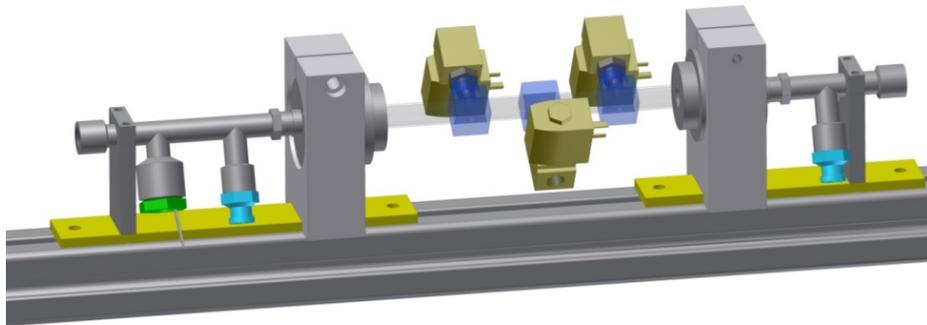


Abbildung 4-2 Eingespanntes Einzelfasermodul mit drei Mini-Magnetventilen für eine In/Out Filtration. Die verwendeten Membranen haben einen mittleren Innendurchmesser von 1,8 mm und eine mittlere aktive Faserlänge von 182 mm. Auf der linken und rechten Seite der Halterung sind die jeweiligen Anschlüsse für die Drucksensoren.

## 4.2 Technikumsversuchsstand

Der Technikumsversuchsstand wurde basierend auf den Erfahrungen des Einzelfaserversuchsstandes konzipiert und aufgebaut. Im Gegensatz zum Versuchsaufbau in Kapitel 4.1 können an diesem Versuchsstand Mehrfasermodule getestet werden. Kernstück der Anlage ist das Hohlfasermodul von MANN+HUMMEL (vgl. Abbildung 4-3). Dieses besitzt einen zentralen 2“ Auslass, in den eine Einheit mit drei Magnetventilen für den Permeatauslass und die Rückspülungen eingeschraubt wird. Das Modul ist schwenkbar gelagert, um eine Entlüftung des Moduls zu erleichtern. Die Erfassung des Filtratvolumenstroms erfolgt bei dieser Anlage aufgrund des höheren Durchsatzes nicht gravimetrisch, sondern über einen Durchflussmesser (Biotech).

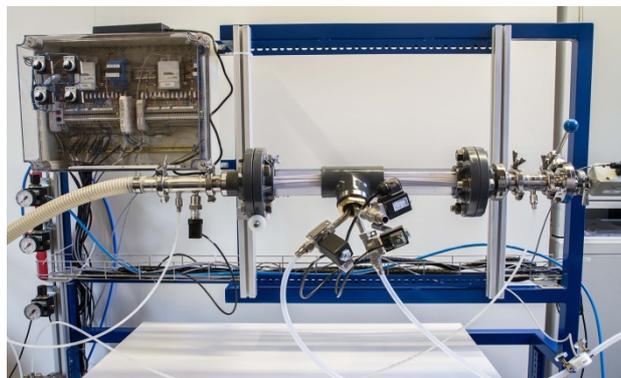


Abbildung 4-3 2“-Hohlfasermembranmodul mit Magnetventilen (Firma Bürkert) für den Filtratauslass und die Rückspülungen sowie Druck- und Durchflusssensorik.

Die Anlage ist analog zum Einzelfaserversuchsstand mit ähnlicher Messtechnik ausgestattet, als Vorlage und Rückspülbehälter dienen auch hier Druckbehälter (Abbildung 4-4). Im Gegensatz zum Einzelfaserversuchsstand ist hier jedoch eine Kreislaufführung des Feedmediums möglich, diese wurde mittels einer frequenzgeregelten Impellerpumpe realisiert, was wiederum eine relativ pulsationsfreie Förderung des Feedmediums erlaubt.

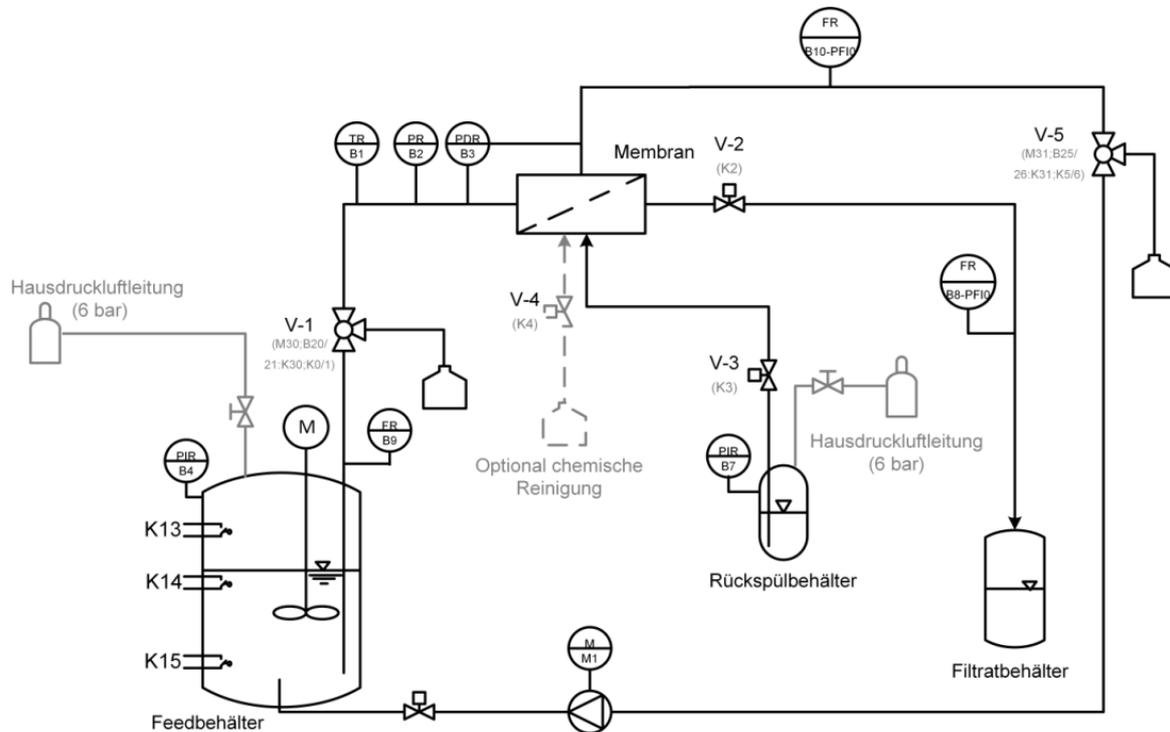


Abbildung 4-4 Anlagenschema des Versuchsstandes zum Test von Mehrfasermodulen

Die einzelnen Komponenten der Anlage sind über Tri-Clamp Verbindungen miteinander gekoppelt, so dass dieser modulare Aufbau eine einfache Änderung der Versuchskonfiguration erlaubt. Aufgrund der Modulanordnung sind hier jedoch ausschließlich In/Out Filtrationen möglich. Die Steuerung der Ventile und der Pumpendrehzahl sowie die Messdatenerfassung und -speicherung in Excel erfolgt mittels LabVIEW. Das Programm wurde hier so weiterentwickelt, dass es im Störfall (z.B. Vorlagetank leer) zu einem Herunterfahren der gesamten Anlage kommt.

### 4.3 MRI *in situ* Filtrationsaufbau

Zur zeitlich und örtlich aufgelösten Detektion des Deckschichtaufbaus findet im „MRI *in situ* Filtrationsaufbau“ die Filtration direkt im 200 MHz Tomographen statt. Da zur Vermeidung von Artefakten in den Bildern bei der MRI eine pulsationsfreie Förderung des Feedmediums von entscheidender Bedeutung ist, dient auch hier ein Druckbehälter als Feedvorlage. Im Gegensatz zu den beiden anderen Filtrationsanlagen verfügt der *in situ* Filtrationsaufbau über eine relativ eingeschränkte und rein manuelle Erfassung der Messdaten (Druck, Volumenstrom Feed und Permeatvolumen) und nicht über eine automatisierte Messdatenerfassung und -speicherung. Das zugehörige Prozessfließbild ist in Abbildung 4-5 dargestellt.

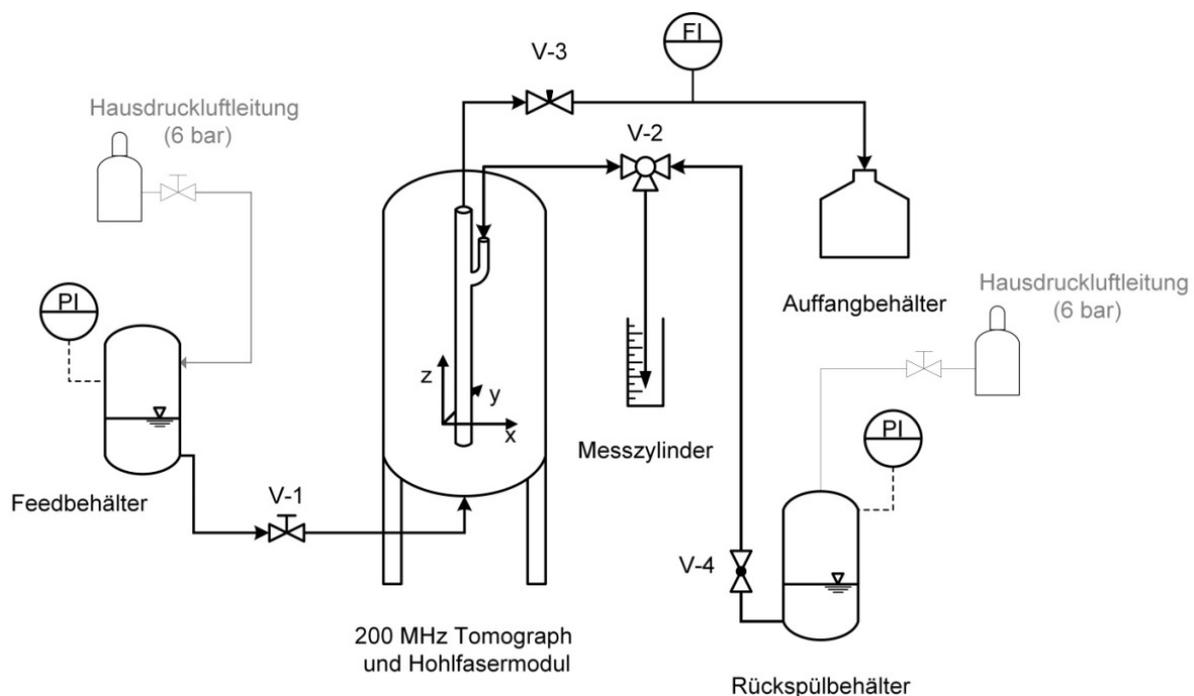


Abbildung 4-5 MRI *In situ* Filtrationsaufbau mit Druckbehältern, Ventilen und der Messwerterfassung. Dieser Versuchsaufbau verfügt im Gegensatz zu den anderen Versuchsständen nicht über eine Messwerterfassung und Steuerung der Ventile mittels LabVIEW.

Bei den *in situ* Filtrationsversuchen wurde das Kontrastmittel direkt zum Feedmedium in den Druckbehälter gegeben. Mit Hilfe des Nadelventils (V-3) kann analog zum Einzelfaserfiltrationsversuchsstand die geforderte Überströmgeschwindigkeit eingestellt und vom Dead-End Modus in den Cross-Flow-Modus gewechselt werden. Der Filtratfluss kann bei diesem Aufbau durch manuelles Ablesen des Permeatvolumens im Messzylinder bestimmt werden.



## 5 Charakterisierung der Membran

In den folgenden Abschnitten werden die Ergebnisse der in Kapitel 3.1 vorgestellten Methoden zur Charakterisierung der verwendeten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und SiC beschichteten Membranen zusammengestellt. Die Membrancharakterisierung bildet die Grundlage für die Interpretation der in Kapitel 6 diskutierten Filtrationsergebnisse. Die asymmetrisch aufgebauten keramischen Hohlfasermembranen bestehen aus einer grobporösen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Stützschiicht, die entweder auf der Innenseite der Membran (In/Out Filtration) oder auf der Außenseite der Hohlfaser (Out/In Filtration) mit einer feinporigen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oder SiC Beschichtung versehen ist. In diesem Kapitel wird untersucht, inwieweit die Beschichtungsmaterialien und die Position der Beschichtung (In/Out oder Out/In Filtration) die Membraneigenschaften beeinflussen.

### 5.1 Reinstwasserpermeabilität

Vor der Durchführung der Filtrationsversuche erfolgte für jede Membran zuerst die Bestimmung der Reinstwasserpermeabilität. Auf diese Art und Weise konnten beschädigte Membranen einfach identifiziert und aussortiert werden, da eine Fehlstelle in der Membran unweigerlich zu einer deutlich erhöhten Reinstwasserpermeabilität führt. Für die Bestimmung der Reinstwasserpermeabilität ist die genaue Kenntnis der Membranfläche notwendig. Daher wurde jede der verwendeten Hohlfasermembranen vor Versuchsbeginn vermessen. Die Membranfläche wurde dann aus dem mittleren Durchmesser der Membran und der aktiven Membranlänge bestimmt. Die gemittelten Reinstwasserpermeabilitäten für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und SiC beschichtete Membranen sind Abbildung 5-1 zu entnehmen.

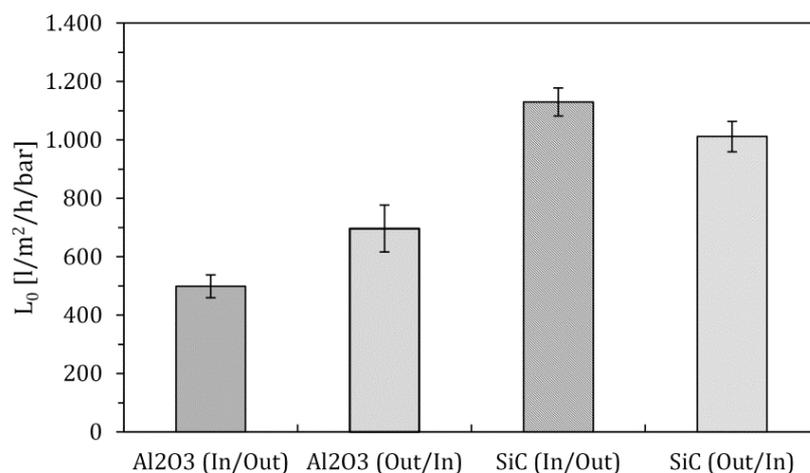


Abbildung 5-1 Reinstwasserpermeabilitäten für innen (In/Out) und außen (Out/In) beschichtete

### Membranen

Beim Vergleich der beiden Membranmaterialien fällt auf, dass die Reinstwasserpermeabilitäten für die SiC beschichtete Membran unabhängig von der Position der Beschichtung mit über  $1.000 \text{ l/m}^2/\text{h}/\text{bar}$  deutlich höher liegen als diejenigen für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Membranen. Dies resultiert aus einem geringeren Widerstand der SiC Membranen. Hinsichtlich der Beschichtungsposition ist zu erkennen, dass die außen beschichtete  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Membran eine höhere Reinstwasserpermeabilität als die innenbeschichtete Membran aufweist. Bei der SiC Beschichtung ist der Unterschied der Reinstwasserpermeabilitäten bei den beiden Beschichtungspositionen nicht so signifikant, jedoch weist die außen beschichtete Membran hier eine leicht geringere Permeabilität auf. Der Widerstand der Membran und damit die Permeabilität werden, wie in Gleichung 4 ersichtlich, zum einen durch die Porengrößenverteilung und zum anderen durch die Porosität der Membran beeinflusst. Dabei ist die Permeabilität umso höher, je größer die Anzahl der Poren pro Fläche oder je größer die Poren selbst sind [93]. Inwieweit die Porengröße sich bei den untersuchten Membranen unterscheidet, wird im nächsten Kapitelabschnitt betrachtet, sodass danach ein Rückschluss gezogen werden kann, welche der beiden Faktoren (Porosität oder Porengröße) hier einen maßgeblichen Einfluss haben.

## 5.2 Porengrößenbestimmung

Abbildung 5-2 zeigt die Messergebnisse aus den Porometermessungen für jeweils eine ausgewählte Membran der unterschiedlichen Beschichtungen. Der kumulierte Filterdurchsatz entspricht dabei dem prozentualen Gasstrom im benetzten Zustand der Probe bezogen auf den trockenen Zustand und korrespondiert über die Young-Laplace Gleichung mit einer bestimmten Porengröße (vgl. Kapitel 3.1.2). Es ist zu erkennen, dass in allen Fällen die Porengrößenverteilungen vergleichsweise eng sind, wobei die innenbeschichteten Membranen sowohl für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als auch für die SiC Beschichtungen in allen untersuchten Proben einen breiteren Verlauf der Porengrößenverteilung aufweisen und es mehr kleinere Poren gibt. Mit der Benetzungsflüssigkeit Galwick ( $\gamma=15,9 \text{ dyn/cm}$ ) und einem Druck von 35 bar liegen die kleinsten detektierbaren Poren bei 20 nm. Kleinere Poren können nicht mehr entfeuchtet und dementsprechend nicht detektiert werden. Da bei der Messung zuerst die „Trockenkurve“ und danach die „Nasskurve“ (vgl. Kapitel 3.1.2) bestimmt wird, lässt sich aus einem kumulativen Filterdurchsatz  $<100\%$  am Ende der Messung ableiten, dass bei dem anliegenden Druck nicht alle vorhandenen Poren entfeuchtet werden konnten und dementsprechend Poren, die kleiner als 20 nm sind, in der Probe vorliegen müssen. Dies ist beispielsweise für die in Abbildung 5-2 dargestellte innenbeschichtete  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Membran der Fall.

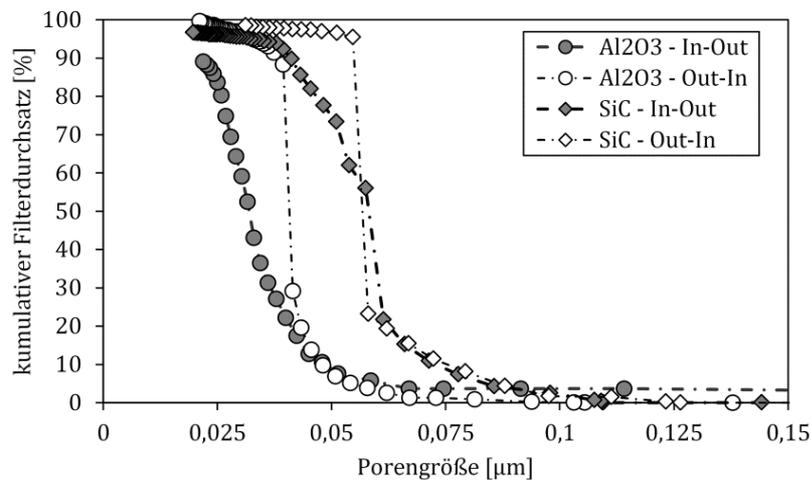


Abbildung 5-2 Exemplarische Messwerte der Porengrößenverteilungen von innen und außen beschichteten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (○/●) und SiC (◇/◆) Membranen.

Der *Mean Flow Pore Diameter* bezeichnet die Porengröße, bei der 50 % des kumulierten Filterdurchsatzes erreicht sind. Für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Membranen betragen die Mean Flow Pore Diameter der innenbeschichteten Membranen  $31 \pm 2$  nm und  $40 \pm 2$  nm für die außenbeschichteten Membranen. Die untersuchten SiC Membranen weisen unabhängig von der Position der aktiven Schicht einen Mean Flow Pore Diameter von  $55 \pm 2$  nm auf. Die Ergebnisse der Porengrößenmessungen stimmen für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschichteten Membranen gut mit den Ergebnissen der Reinstwasserpermeabilitäten überein und lassen den Schluss zu, dass die geringeren Porengrößen bei der innenbeschichteten Membran Ursache für die geringere Reinstwasserpermeabilität sein könnten. Im Fall der SiC Membranen ist dieser Zusammenhang nicht erkennbar. Die Porengrößenverteilung der außenbeschichteten Membranen ist zwar auch hier enger, allerdings ist der mittlere Reinstwasserfluss verglichen mit den innenbeschichteten SiC Membranen leicht geringer. Dieses Ergebnis deutet darauf hin, dass die innenbeschichteten SiC Membranen ggf. fertigungsbedingt eine dünnere aktive Schicht besitzen könnten und dementsprechend der Gesamtwiderstand der Membran geringer sein könnte.

### 5.3 Untersuchung der Membranstruktur mittels REM Aufnahmen

Die Struktur einer Membran beeinflusst maßgeblich ihre Eignung für unterschiedliche Verwendungszwecke. Die Oberflächenstruktur wirkt sich hierbei insbesondere auf die Selektivität und Permeabilität aus, die Stützstruktur bei asymmetrischen Membranen beeinflusst vor allem das mechanische Verhalten [98]. REM Aufnahmen der Querschnitte einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschichteten keramischen Hohlfasermembran (Abbildung 5-3) zeigen die asymmetrische Struktur der Membran. Die Poren der Stützschicht sind deutlich größer als

die der aktiven Schicht und besitzen eine Fingerporenstruktur. Die funktionelle Schicht ist bei dieser Membran auf der Innenseite aufgebracht und in Abbildung 5-3 rechts dargestellt. Die Primärpartikel dieser Schicht sind deutlich kleiner als die der aktiven Schicht und daher ergeben sich auch die Porengrößen im Bereich von 30-40 nm, die mittels Kapillarflussporometrie bestimmt wurden.

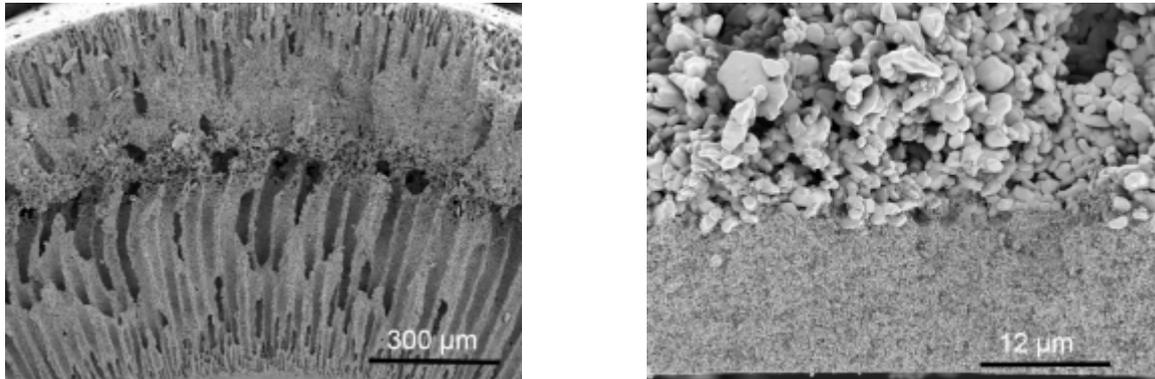


Abbildung 5-3: REM Aufnahmen der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschichteten Hohlfasermembran. Links: Ausschnitt eines Querschnitts der Membran, insbesondere die grobporöse Stützschiicht ist gut erkennbar. Rechts: Vergrößerung der aktiven Schicht der Membran.

Die  $\mu\text{CT}$ -Aufnahme verdeutlicht nochmals die Fingerporenstruktur der Stützschiicht. Ersichtlich wird jedoch auch, dass sich die Stützschiicht auch in zwei Regionen einteilen lässt (Abbildung 5-4). Während die Poren zum Membraninneren groß und langgezogen erscheinen, gibt es noch eine weitere Region zum äußeren Rand der Membran hin, in der die Poren deutlich kleiner und die Porosität geringer zu sein scheinen.

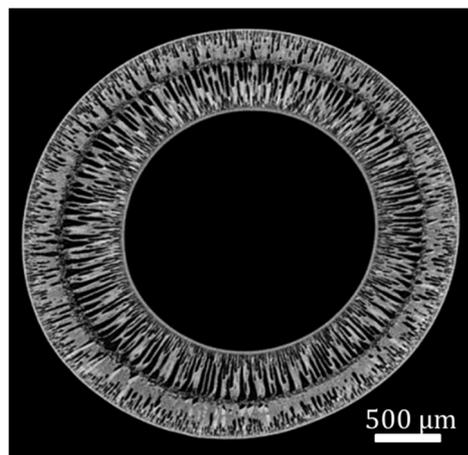


Abbildung 5-4  $\mu\text{CT}$ -Bild des Querschnitts einer keramischen Hohlfasermembran. (Aufnahme der Scanco Medical AG, M. Burkhart)

REM-Aufnahmen der Oberflächen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - und SiC beschichteten Membranen (Abbildung 5-5) veranschaulichen die unterschiedlichen Oberflächenstrukturen beider Membranmaterialien. Während die Oberfläche der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Membran aus nahezu runden Partikeln ähnlicher Größe besteht, sind die Ausgangspartikel der SiC Beschichtung deutlich inhomogener hinsichtlich ihrer Größe und Struktur. Dadurch könnte auch die größere Porengröße der SiC beschichteten Membranen sowie der höhere Reinstwasserfluss erklärt werden.

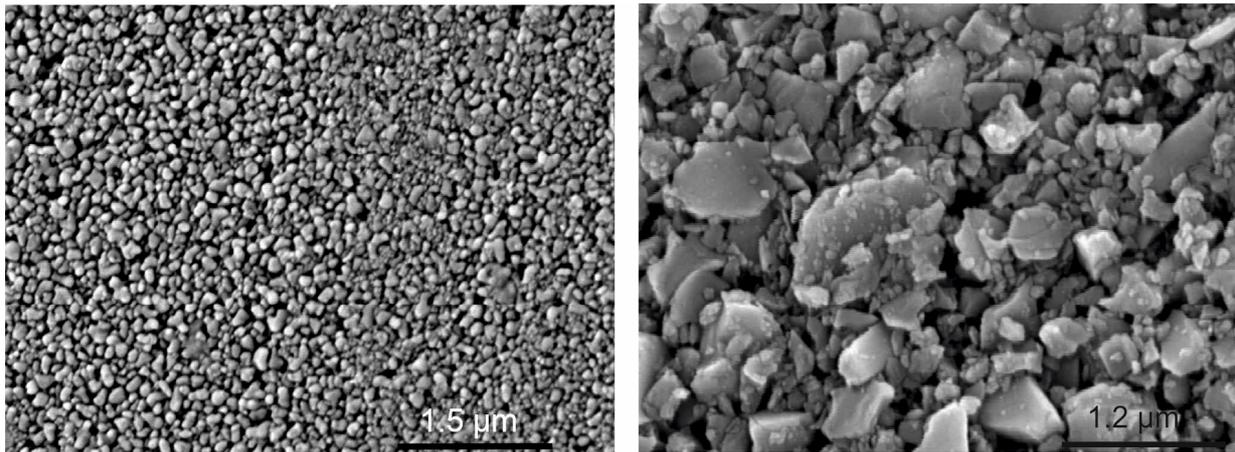


Abbildung 5-5: Aktive Schichten der untersuchten keramischen Hohlfasermembranen. Links:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und Rechts: SiC



## 6 Einfluss der Betriebsparameter und des Membranmaterials auf das Filtrationsverhalten keramischer Hohlfasermembranen

Fouling spielt in nahezu allen Membrantrennprozessen eine Rolle und führt zu einem Anstieg des Filtrationswiderstandes und somit zu einer Zunahme der Betriebs- und Instandhaltungskosten dieser Anlagen. EPS werden in der Fachliteratur zur Wasseraufbereitung häufig ein hohes Foulingpotential zugeschrieben (vgl. Kapitel 2.1.6).

Die Foulingneigung der Membran kann durch eine geeignete Gestaltung der Oberfläche und Materialauswahl beeinflusst werden. Keramische Membranen besitzen beispielsweise eine hohe chemische, thermische und mechanische Stabilität im Vergleich zu Polymermembranen. Die Hohlfasergeometrie erlaubt die Installation einer hohen spezifischen Membranfläche. Zur Untersuchung des Foulingverhaltens keramischer Hohlfasermembranen in Abhängigkeit der eingestellten Betriebsparameter wird in den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen Natriumalginat als Modellsubstanz für EPS verwendet.

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zum Einfluss unterschiedlicher Betriebsbedingungen (z.B.  $TMP$  und Cross-Flow-Geschwindigkeit  $v_{CF}$ ) sowie der Feedeigenschaften auf den resultierenden Filtratfluss vorgestellt. Die Versuche wurden im ersten Teil des Kapitels am Einzelfaserversuchsstand (vgl. Kapitel 4.1) durchgeführt. Hierbei wurden sowohl die Transmembrandrücke (0,25 - 2,5 bar) variiert, wie auch Dead-End und Crossflow- Versuche bei unterschiedlichen Geschwindigkeiten (1 - 3 m/s) durchgeführt. Die Konzentration der eingesetzten Natriumalginatlösung betrug in allen Fällen 50 mg/l. Die Filtrationen wurden mit und ohne Zugabe von 2 mmol/l  $Ca^{2+}$  durchgeführt, um den Einfluss der Ausbildung von Egg-Box-Strukturen auf das Filtrationsverhalten genauer zu betrachten. Die Ergebnisse der Untersuchungen zum Einfluss der Betriebsbedingungen und des Membranmaterials auf das Filtrationsverhalten keramischer Hohlfasermembranen am Einzelfaserversuchsstand sind in [99] veröffentlicht. Anschließend wird in diesem Kapitel die Übertragbarkeit der am Einzelfaserversuchsstand gewonnenen Versuchsergebnisse auf den Technikumsversuchsstand überprüft. Abschließend erfolgt eine Betrachtung der Wirtschaftlichkeit des Einsatzes der keramischen Hohlfasermembranen zur Abwasseraufbereitung. Zu Beginn des Kapitels werden die Ergebnisse der rheologischen Charakterisierung der verwendeten Modelllösung diskutiert.

## 6.1 Rheologische Charakterisierung der Natriumalginatlösung

Neben den Membraneigenschaften und den Betriebsbedingungen beeinflussen auch die Eigenschaften der verwendeten Feedlösung den Membranseparationsprozess entscheidend. Zur Gewährleistung reproduzierbarer Eingangsbedingungen ist in dieser Arbeit das negativ geladene Polysaccharid Natriumalginat als Modellsubstanz für EPS verwendet worden. Aufgrund seiner molekularen Struktur war zu erwarten, dass dieses Biopolymer kein newtonisches Fließverhalten aufweist. Daher wurde vor der Durchführung der Filtrationsversuche die Alginatlösung rheologisch charakterisiert und der Einfluss von  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen auf die Viskositätseigenschaften des Systems untersucht (Abbildung 6-1).

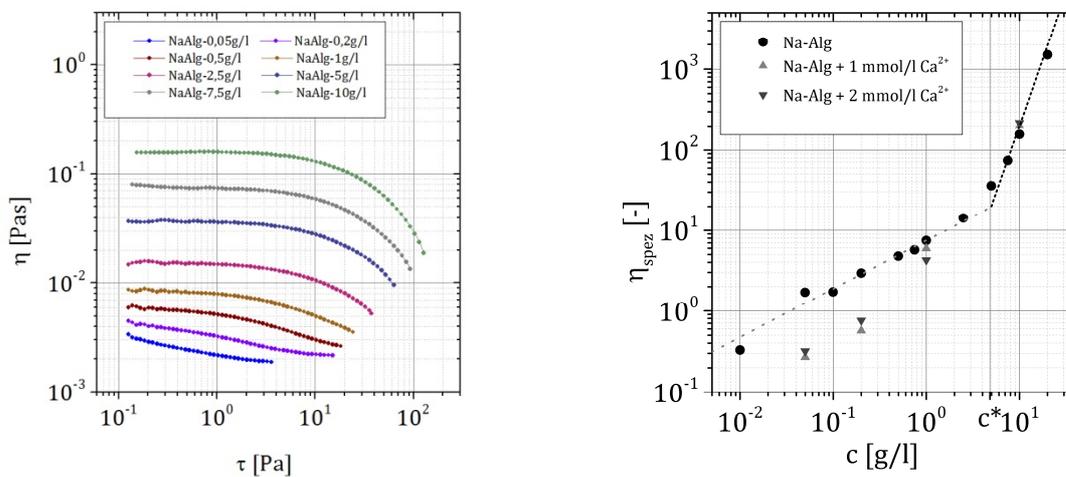


Abbildung 6-1 Links: Der Verlauf der Viskosität  $\eta$  über der Schubspannung  $\tau$  für unterschiedliche Alginatkonzentrationen zeigt strukturviskoses Verhalten insbesondere für höher konzentrierte Alginatlösungen (Rheometer: RO1 Haake). Rechts: Doppelt logarithmische Darstellung der spezifischen Viskosität in Abhängigkeit der Alginatkonzentration für Alginat ohne Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  (●) sowie für unterschiedliche  $\text{Ca}^{2+}$  Konzentrationen (▲ – 1 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$  und ▼ – 2 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$ ).

Erwartungsgemäß ist aus Abbildung 6-1 ersichtlich, dass die Viskosität der untersuchten Lösungen mit steigender Alginatkonzentration signifikant ansteigt. Bei geringeren Alginatkonzentrationen ist die scherverdünnende Eigenschaft des Systems noch nicht signifikant ausgeprägt. Bei höheren Alginatkonzentrationen stellt sich für die Viskosität bei geringen Schubspannungen ( $\tau < 10$  Pa) ein konstanter Wert ein.

Die Viskosität  $\eta_0$  bei sehr geringer Scherrate  $\dot{\gamma}$

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0}(\eta) \quad 25$$

wird als Nullviskosität bezeichnet. Erst ab höheren Schubspannungen nimmt die Viskosität stark ab.

Um eine allgemeine Aussage über den gelösten oder suspendierten Stoff treffen zu können, kann die spezifische Viskosität  $\eta_{spez}$  verwendet werden. Diese einheitenlose Stoffgröße setzt die Nullviskosität der untersuchten Probe mit derjenigen des Lösemittels (hier Wasser) ins Verhältnis:

$$\eta_{spez} = \frac{\eta_0 - \eta_L}{\eta_L} \quad 26$$

Die so erhaltenen Daten sind in Abbildung 6-1 rechts als Funktion der Alginatkonzentration aufgetragen. In dieser Darstellung werden zwei Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen für die Alginatlösung ohne  $\text{Ca}^{2+}$  Zugabe deutlich. Der erste Bereich gilt bis zu einer Konzentration von ca. 4 g/l und wird als „Dilute Regime“ bezeichnet. In diesem Bereich liegen die Polymerketten einzeln vor und bilden keine Verschlaufungen. Bei höheren Konzentrationen ändert sich die Steigung und es resultiert eine zweite Gerade mit deutlich höherer Steigung. Hierbei handelt es sich um das „Entaglement Regime“, in dem sich aufgrund der hohen Konzentrationen Verschlaufungen der einzelnen Polymerketten bilden. Dies führt zu einem signifikanten Anstieg der spezifischen Viskosität in diesem Regime. Die Polymere richten sich bei höheren Schubspannungen in Strömungsrichtung aus und die Verschlaufungen lösen sich, das führt zu einer Reduktion der Viskosität und dementsprechend zu einem ausgeprägteren scherverdünnenden Verhalten der Lösung bei höheren Konzentrationen.

Die Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  zur Alginatlösung führt im „Dilute Regime“ zu einer Verringerung der spezifischen Viskosität. Dies könnte darauf zurückzuführen sein, dass sich in der Lösung leichter umströmbare „Egg-Box-Aggregate“ ausbilden.

Die bei den Filtrationsversuchen verwendeten Alginatkonzentration liegen zwischen 10 mg/l und 200 mg/l und somit im „Dilute Regime“. Die Natriumalginatketten liegen dementsprechend einzeln verteilt und nicht verschlauft vor. Daher ist für diese Konzentrationen das scherverdünnende Verhalten auch nicht besonders ausgeprägt. Jedoch zeigt die Addition von  $\text{Ca}^{2+}$  in diesem Konzentrationsbereich einen großen Einfluss auf die Viskosität, was auf die Formation von „Egg-Box-Aggregaten“ bereits in der Feedlösung hindeutet.

## 6.2 Vorgehensweise bei der Filtration am Einzelfaserversuchsstand

Zu Beginn jeden Versuchs wird die Anlage entlüftet, indem die Schläuche der Vorlagebehälter mit Reinstwasser gefüllt werden. Ebenso wird der Filtratbereich des Membranmoduls mit Reinstwasser vorgefüllt. Dieses Vorgehen führt zur Vermeidung von Totvolumina und zu einer umgehenden Detektion des Filtratflusses nach Filtrationsstart. Beim Anfahren der Anlage wird die Membran zunächst mit hohen Cross-Flow-Geschwindigkeiten und geringen Drücken überströmt, um eventuelle Schmutzreste, die durch den Bau des Moduls in die Membran gelangt sein könnten, zu entfernen. Erst danach beginnt der Dead-End-Betrieb. Zunächst bei einem hohen TMP (ca. 2,5 bar), um ggf. in den Poren vorhandene Luft zu entfernen und die Integrität der Membran zu testen.

Zur Vergleichbarkeit und Charakterisierung der unterschiedlichen Hohlfasermembranen wird anschließend die Reinstwasserpermeabilität der verwendeten Membranen bestimmt (30 min Dead-End Filtration bei  $TMP = 1$  bar). Nach der Bestimmung der Reinstwasserpermeabilität kann der Versuch durchgeführt werden. Zu diesem Zweck sind die Betriebsparameter ( $TMP$  und Überströmgeschwindigkeit  $v_{CF}$ ) im Vorfeld mit Reinstwasser einzustellen, damit der betreffende Versuch mit Alginat ohne Zeitverzögerung direkt bei den gewünschten Konditionen gestartet werden kann.

Die transmembrane Druckdifferenz und die Cross-Flow-Geschwindigkeit müssen während des Versuches konstant gehalten werden. Weichen die Werte von den gewünschten ab, muss manuell nachgeregelt werden. Dabei ist darauf zu achten, dass durch den manuellen Eingriff keine Bedingungen entstehen, die der ursprünglichen Messung nicht mehr entsprechen. Nach Versuchsende wird das Membranmodul ausgebaut und die Anlage mit Reinstwasser durchgespült.

### 6.3 Dead-End Filtration

Zur Untersuchung des Einflusses des Materials der aktiven Schicht sind Dead-End Versuche für jeweils 120 min bei einem konstanten *TMP* von 0,5 bar durchgeführt worden (Abbildung 6-2).

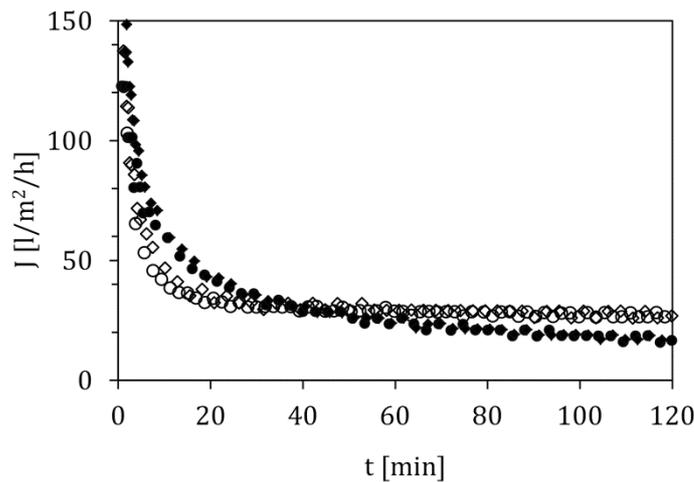


Abbildung 6-2 Filtratfluss als Funktion der Zeit für eine Dead-End Filtration einer Natriumalginatlösung (50 mg/l) mit Zugabe von 2 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$  (● -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und ◆ - SiC) und ohne Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  (○ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und ◇ - SiC) für unterschiedliche Materialien der aktiven Schichten der Membran

Während der Dead-End Versuche tritt zu Beginn der Filtration ein starker Filtratflussrückgang auf. Dieser weist auf eine ausgeprägte Erhöhung des Gesamtwiderstands des Systems hin. Wie in Abbildung 6-2 deutlich wird, wird der Verlauf des Filtratflusses von der Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen in der Feedlösung beeinflusst, nicht jedoch von vom Membranmaterial. In Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen ist der Filtratflussrückgang zu Beginn der Filtration nicht ganz so ausgeprägt wie ohne Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  zur Feedlösung. Dieser Effekt wurde bereits in anderen Studien beobachtet [37]. Der geringere Filtratflussrückgang bei der Filtration von Natriumalginat mit 2 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$  kann auf die Ausbildung von dreidimensionalen Strukturen und Alginatcluster (vgl. Kapitel 6.1) zurückzuführen sein. Dies führt zu einer Erhöhung der effektiven Größe der Alginatmoleküle und dazu, dass die Agglomerate zu groß sind, um in die Poren der Membran einzudringen. Ohne  $\text{Ca}^{2+}$  Zugabe können die kleinen, einzelnen Alginatmoleküle in die Membranporen eindringen und es könnte zu Porenverblockungen zu Beginn der Filtration kommen. Zur Überprüfung dieser Annahmen, werden die Filtrationsdaten entsprechend der Gleichung 11 (vgl. Kapitel 2.1.9) in einem  $t/V$  über  $V$  Diagramm dargestellt.

Diese Darstellung erlaubt einen tiefergehenden Einblick in die wirkenden Foulingmechanismen (Abbildung 6-3). Für die Filtrationen mit Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  resultiert für beide Membranbeschichtungen eine Gerade im  $t/V$  über  $V$  Diagramm. Die Filtrationsmechanismen können dementsprechend über die gesamte Filtrationsdauer mit dem Kuchenfiltrationsmodell beschrieben werden. Dies unterstützt die These, dass durch die Aggregatbildung bei der Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  die entstehenden Netzwerkstrukturen zu groß sind, um in die Poren einzudringen.

Ohne Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  sind insbesondere zu Beginn der Filtration (bei geringen Filtratvolumina) Abweichungen vom Kuchenfiltrationsmodell zu erkennen. Verglichen mit der Filtration mit  $\text{Ca}^{2+}$  Zugabe sind für beide untersuchten aktiven Schichten die Steigungen der Kurven im Bereich geringer Filtratvolumina deutlich größer für die Filtration von Natriumalginat ohne  $\text{Ca}^{2+}$ . Dies deutet darauf hin, dass Porenverblockungsphänomene in diesem Fall eine Rolle spielen, da Porenverblockungen zu Beginn der Filtration zu einer stärkeren Erhöhung des Foulingwiderstandes führen, als es bei einer Deckschicht- oder Kuchenbildung der Fall ist. Die Steigung der Geraden repräsentiert den Widerstand der durch Fouling hervorgerufenen Phänomene. Je größer die Steigung, desto höher der korrespondierende Widerstand. Der Schnittpunkt mit der Ordinate gibt den Membranwiderstand wider. Hier liegt eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kapitel 5.1 vor: Der aus dem Ordinatenabschnitt erhaltene Membranwiderstand (bei der Filtration mit Natriumalginatlösungen) der SiC beschichteten Membran ist geringer als derjenige der  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschichteten Membran. Dies spiegelt sich so auch in den Reinstwasserpermeabilitäten wider.

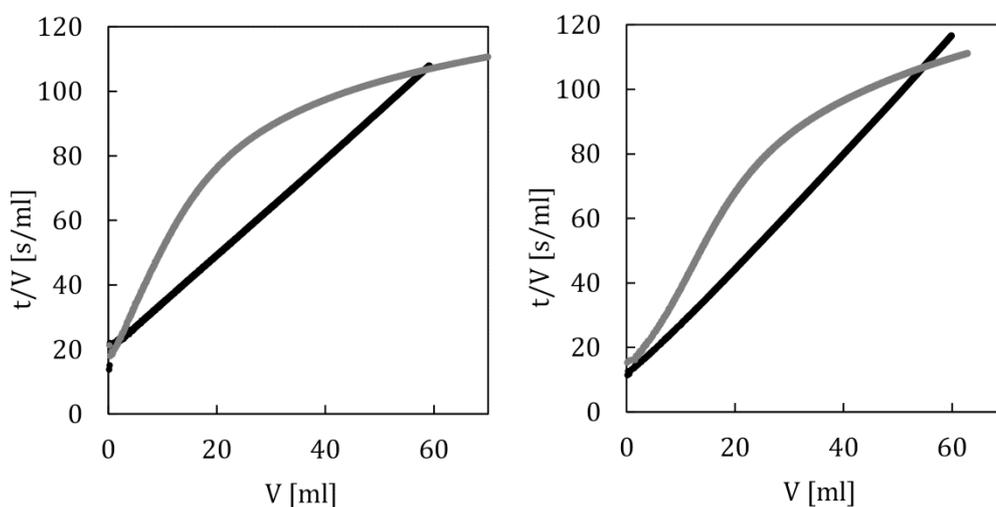


Abbildung 6-3 Daten von Dead-End Filtrationsversuchen (TMP 0,5 bar) dargestellt nach der Kuchenfiltrationstheorie. Natriumalginatlösung ( $c=50$  mg/l) wurde mit einer a)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und einer b) SiC beschichteten Membran filtriert — ohne  $\text{Ca}^{2+}$  Zugabe und — mit  $\text{Ca}^{2+}$  Zugabe filtriert.

Im Vergleich zur  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Membran ergibt sich für die Werte der SiC Membran (Abbildung 6-3 rechts) bei sehr geringen Filtratvolumina und dementsprechend ganz zu Beginn der Filtration eine leicht geringere Steigung. Diese geringere Steigung und der somit niedrigere Widerstand zu Beginn des Filtrationsexperiments könnte zum einen durch die größeren Poren der SiC-Membran erklärt werden, die nicht direkt durch das Alginatmolekül blockiert werden. Andererseits könnte auch das negative Zetapotential sowohl der Alginat- als auch der SiC-Schicht - zu repulsiven Wechselwirkungen führen. Nach einer kurzen Zeitspanne nimmt die Steigung signifikant zu, was auf die fortschreitende Porenverblockung zurückzuführen ist, nachdem eine ausreichende Menge an Alginatmolekülen die Membran erreicht hat. Nach dieser kurzen Einlaufphase ist der Verlauf des Graphen im  $t/V$  über  $V$  Diagramm für beide Membranmaterialien auch in Abwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen nahezu identisch.

Es ist zu überprüfen, ob eine Änderung des Betriebsmodus von der Dead-End- zur Cross-Flow Filtration zu Unterschieden im Foulingverhalten für die betrachteten Membranen bei der Filtration mit Natriumalginatlösungen führt.

## 6.4 Cross-Flow Filtration

Es ist in einem nächsten Schritt zu überprüfen, ob eine Änderung des Betriebsmodus von der Dead-End- zur Cross-Flow Filtration zu Unterschieden im Foulingverhalten für die betrachteten Membranen bei der Filtration mit Natriumalginatlösungen führt. Daher wird im folgenden Abschnitt der Einfluss unterschiedlicher Betriebsparameter ( $TMP$  und  $v_{CF}$ ) bei der Cross-Flow Filtration diskutiert.

### 6.4.1 Einfluss der Alginatkonzentration

Die Auswirkungen der Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  auf die Filtratflussentwicklung bei der Cross-Flow Filtration von Natriumalginatlösungen sind Abbildung 6-4 zu entnehmen. Die Daten wurden bei der Filtration mit einem konstanten Transmembrandruck von 1 bar und einer Cross-Flow-Geschwindigkeit von 1 m/s erhalten. Während für die Filtration von Alginatlösungen ohne Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  stabile Filtratflüsse erzielt werden können, sinkt der Filtratfluss in Gegenwart von  $\text{Ca}^{2+}$  nach Filtrationsstart rapide ab. Hierbei hat die Variation der Natriumalginatkonzentration im Vergleich zur Variation der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration einen deutlich geringeren Einfluss auf die resultierenden Filtratflüsse. Bei den gewählten Betriebsparametern kann für die Filtration ohne Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  für alle untersuchten Alginatkonzentrationen ein stabiler Filtratfluss im Bereich von ca. 90% des anfänglichen Reinstwasserflusses erreicht werden. Dementsprechend sind die durch die membranparallele Überströmung induzierten Scherkräfte in allen Fällen ausreichend, um die Ablagerung auf der Alginatmoleküle zu verhindern.

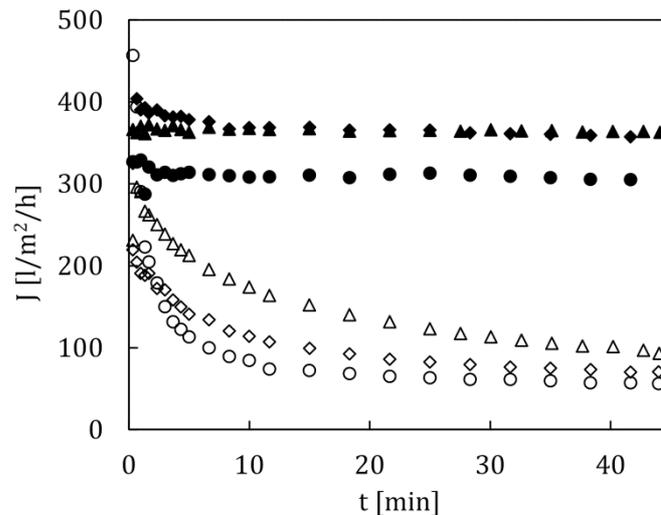


Abbildung 6-4 Filtratflussentwicklung über die Filtrationszeit für die Zugabe von 2 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$  und ohne  $\text{Ca}^{2+}$  Zugabe für drei Natriumalginatkonzentrationen bei einem konstanten TMP von 1 bar und  $v_{CF}$  von 1 m/s. Ohne  $\text{Ca}^{2+}$ : ▲ - 10 mg/l, ◆ - 25 mg/l und ● - 50 mg/l und mit  $\text{Ca}^{2+}$ : △ - 10 mg/l, ◇ - 25 mg/l und ○ - 50 mg/l. Die Versuche wurden mit einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschichteten Membran durchgeführt.

In Gegenwart von  $\text{Ca}^{2+}$  führen die bivalenten Ionen zu einer Aggregation der Alginatmoleküle [43]. Dies führt trotz der vorherrschenden Cross-Flow-Geschwindigkeit und der damit induzierten Scherkräfte zu der Entwicklung einer Alginatfoulingschicht auf der Membranoberfläche. Die resultierenden Scherkräfte bei einer Cross-Flow-Geschwindigkeit von 1 m/s reichen nicht aus, um die Alginatschichtbildung zu kontrollieren bzw. die resultierende Foulingschicht zu entfernen. Für diese Filtrationsbedingungen geht der Filtratfluss innerhalb kurzer Zeit auf 10% des anfänglichen Reinstwasserflusses zurück.

Neben den verstärkten intermolekularen Wechselwirkungen der Alginatmoleküle scheint die Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen auch die Wechselwirkungen zwischen der Membranoberfläche und den Alginatmolekülen zu fördern. Dies könnte zu einer stärkeren Bindung der Alginatschicht an die Membranoberfläche führen. Es ist zu bedenken, dass die Ausbildung einer dünnen Alginatschicht auf der Membranoberfläche direkt zu Beginn der Filtration stattfindet und kaum vermeidbar ist, da zu Beginn der Filtration die Filtratflüsse und damit einhergehend der konvektive Antransport von Stoffen an die Membran sehr hoch ist. Nach dieser kurzen Einlaufzeit werden die Geschwindigkeit und das Ausmaß der organischen Verschmutzung hauptsächlich durch die Alginat-Alginat-Wechselwirkungen bestimmt [36, 100].

#### 6.4.2 Einfluss des TMP und Cross-Flow Geschwindigkeit

Der Einfluss unterschiedlicher Transmembrandrücke und Cross-Flow Geschwindigkeiten bei der Filtration von 50 mg/l Natriumalginat mit und ohne Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen ist Abbildung 6-5 zu entnehmen. Zu diesem Zweck ist der stationäre Filtrationsfluss nach 40 min Filtration über den jeweils anliegenden Transmembrandruck aufgetragen. Die Experimente wurden ebenfalls mit einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -beschichteten Membran durchgeführt.

Für die Filtrationsexperimente ohne Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  hat die Variation der Betriebsparameter einen signifikanten Einfluss auf den resultierenden Filtratfluss. Je höher der gewählte *TMP* ist, desto höher sind die benötigten Cross-Flow Geschwindigkeiten für die Entfernung der resultierenden Alginatschicht. Die Verläufe sind in sehr guter Übereinstimmung mit denjenigen aus Abbildung 2-8. Bei *TMP* < 1 bar kann der TMP-kontrollierte Bereich identifiziert werden. Danach nähern sich die Kurven einem Plateau an, dieses Verhalten deutet auf den Stofftransferkontrollierten Bereich in dieser Region hin. Da durch eine Erhöhung der Cross-Flow-Geschwindigkeit eine deutliche Steigerung des Filtratflusses erzielt werden kann, deutet dies auf die Ausbildung einer reversiblen Konzentrationspolarisationsschicht bei der Filtration ohne Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  hin. Insbesondere für geringe TMP im Bereich von 0,5 bar, kann die entstehende Konzentrationspolarisationsschicht bei allen gewählten Cross-Flow-Geschwindigkeiten leicht kontrolliert werden.

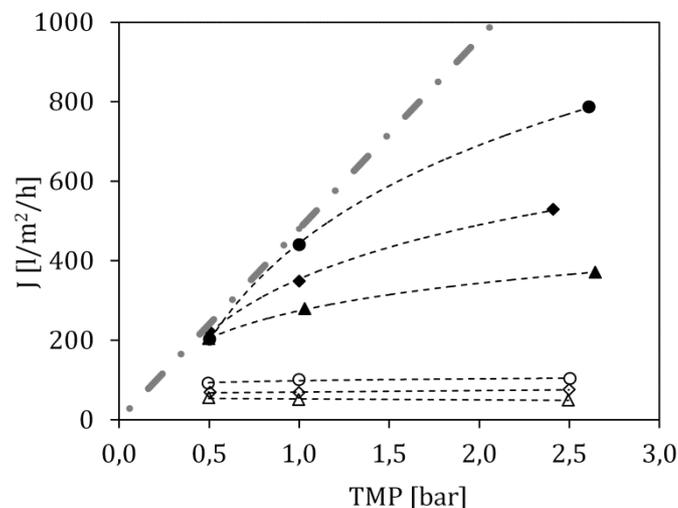


Abbildung 6-5 Filtratflüsse bei der Filtration von Natriumalginatlösungen ( $c=50\text{ mg/l}$ ) als Funktion des TMP für unterschiedliche Cross-Flow Geschwindigkeiten. ( $\blacktriangle$ -1 m/s,  $\blacklozenge$  - 2 m/s,  $\bullet$  - 3 m/s) ohne Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  und ( $\triangle$ -1 m/s,  $\diamond$  - 2 m/s,  $\circ$  - 3 m/s) mit  $\text{Ca}^{2+}$  Zugabe. Die graue strichpunktierte Linie stellt den mittleren Reinstwasserfluss der verwendeten Membranen dar.

In dieser Darstellung wird der Einfluss der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen auf das Filtrations- und Foulingverhalten des Systems noch deutlicher als bei den zuvor diskutierten Ergebnissen. Die resultierenden Filtratflüsse sind im Vergleich zu denjenigen ohne  $\text{Ca}^{2+}$  Addition sehr gering. In Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  haben weder die Variation des Transmembrandrucks (zwischen 0,5 bar – 2,50 bar) noch die Veränderung der Cross-Flow Geschwindigkeit einen signifikanten Einfluss auf die resultierenden Filtratflüsse. In allen Fällen reichen die durch die Cross-Flow-Geschwindigkeiten induzierten Scherkräfte nicht aus, um die Alginatfoulingsschicht zu kontrollieren und von der Membranoberfläche abzutragen.

In Abwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  führt die Zunahme von TMP sowie der Cross-Flow Geschwindigkeit zu einer signifikanten Erhöhung des Filtratflusses. Insbesondere bei niedrigem TMP liegt der Filtratfluss im Bereich des Reinstwasserflusses. Folglich wird die Foulingsschicht fast vollständig entfernt. Dies wird auch in Abbildung 6-6 bei der Betrachtung der jeweiligen Foulingwiderstände (berechnet auf Basis von Gleichung 9) deutlich.

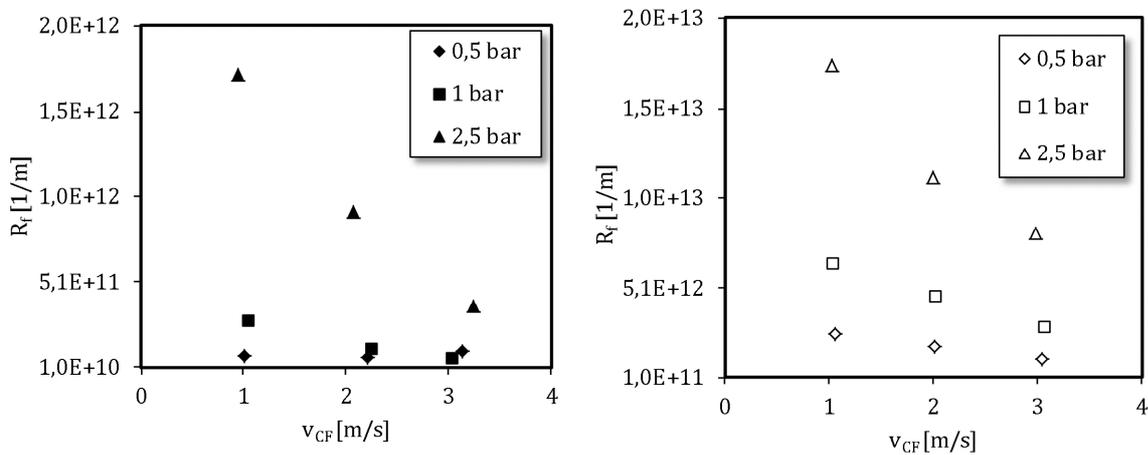


Abbildung 6-6 Foulingwiderstände für Cross-Flow Filtrationsversuche als Funktion der Cross-Flow-Geschwindigkeit  $v_{CF}$  für unterschiedliche TMP ( $\blacktriangle/\triangle$  - 0,5 bar,  $\blacksquare/\square$  - 1 bar,  $\blacklozenge/\lozenge$  - 2,5 bar) a) ohne und b) mit Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$

Je höher der aufgebrachte Transmembrandruck ist, desto höher sind die resultierenden Foulingwiderstände. Zu erkennen ist auch die Abhängigkeit der Foulingwiderstände von der Cross-Flow-Geschwindigkeit. Mit steigender Überströmgeschwindigkeit nehmen die Foulingwiderstände aufgrund der höheren Scherkräfte ab. Weiterhin steigt der Widerstand der Foulingsschicht mit der Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  signifikant an. Für Alginatfiltrationsexperimente bei einem TMP von 0,5 bar ohne  $\text{Ca}^{2+}$ -Zugabe hat die Erhöhung der Cross-Flow Geschwindigkeit keinen Einfluss auf den Foulingwiderstand  $R_f$ . Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Scherkräfte ausreichend hoch sind, um die Entwicklung der Alginatschicht unter diesen Bedingungen zu kontrollieren. Der normalisierte Filtratfluss  $J/J_0$  für diese Bedingungen ist  $0,91 \pm 0,01$ . Um die Korrelation zwischen TMP und  $v_{CF}$  genauer zu untersuchen, können die Filtrationsdaten bei stationären Bedingungen dimensionslos anhand zweier Kennzahlen ausgedrückt werden:

Der Schubspannungszahl  $N_S$  und der Widerstandszahl  $N_f$  [101-104].  $N_S$  setzt die an der Membranwand wirkende Scherspannung und den  $TMP$  ins Verhältnis [104]:

$$N_S = \frac{\rho \cdot v_{CF}^2}{TMP} \quad 27$$

Dabei ist  $\rho$  die Dichte der Feedlösung.  $N_f$  bezieht den konvektiven Cross-Flow-Transport in der Hohlfasermembran auf den Permeatfluss durch die Foulingschicht, die als Gesamtwiderstand aller durch Foulingprozesse induzierten Einzelwiderstände betrachtet wird [104].  $N_f$  wird aus Gleichung 28 erhalten.

$$N_f = \frac{\eta \cdot R_f \cdot v_{CF}}{TMP} \quad 28$$

In Abbildung 6-7 sind die Filtrationsdaten basierend auf Gleichung 27 und 28 dargestellt.

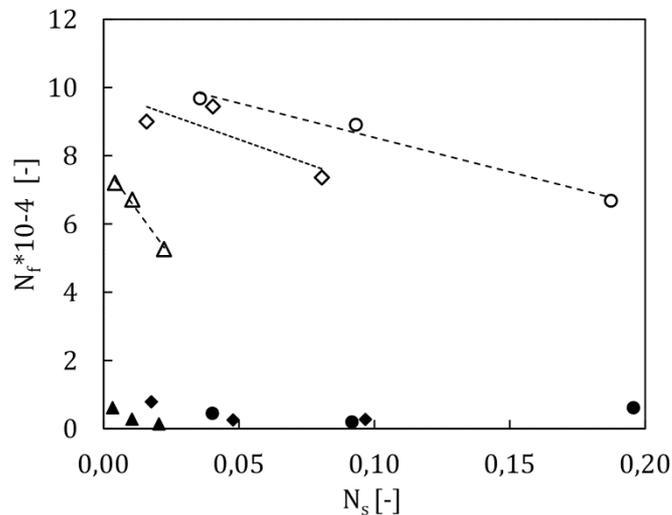


Abbildung 6-7 Schubspannungszahl  $N_S$  als Funktion der Widerstandszahl  $N_f$  ( $\blacktriangle$ -1 m/s,  $\blacklozenge$  - 2 m/s,  $\bullet$  - 3 m/s) ohne  $Ca^{2+}$  und ( $\triangle$  -1 m/s,  $\diamond$  - 2 m/s,  $\circ$  - 3 m/s) mit  $Ca^{2+}$  Zugabe.

Für Cross-Flow Filtrationsversuche mit  $Ca^{2+}$  ergibt die Auftragung von  $N_S$  gegen  $N_f$  Geraden für die unterschiedlichen Cross-Flow-Geschwindigkeiten:

$$N_f = a + b \cdot N_S \quad 29$$

Die Steigung "b" ist bei den gewählten Filtrationsbedingungen negativ. Die negative Steigung "b" zeigt, dass der Flux eine monoton zunehmende Funktion von  $v_{CF}$  ist. Das bedeutet, dass das Fouling bei ausreichend hohen Crossflow Geschwindigkeiten kontrolliert werden kann. Es können  $N_S$ -Werte existieren, für die  $R_f$  gleich Null und dementsprechend auch  $N_f$  zu null werden [101]. Für Filtrationsexperimente ohne  $Ca^{2+}$  Zugabe sind die  $N_f$ - und  $R_f$ -Werte um eine Größenordnung niedriger als die entsprechenden Werte, die erhalten werden, wenn

$\text{Ca}^{2+}$  zugegeben wird. Unter diesen Betriebsbedingungen scheint das Fouling deutlich reversibler und besser kontrollierbar zu sein. Dies steht im Einklang mit den bisherigen Befunden und unterstützt auch die bisherige Beobachtung, dass die Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  zur Bildung einer stabilen Foulingschicht auf der Membran führt.

## 6.5 Einfluss des Membranmaterials

Um die Wirkung verschiedener aktiver Schichten unter Cross-Flow-Bedingungen zu untersuchen, wurden Filtrationsversuche bei einem *TMP* von 1 bar und einer Cross-Flow-Geschwindigkeit von 1 m/s durchgeführt (Abbildung 6-8). Die Alginatkonzentration betrug 10 mg/l.

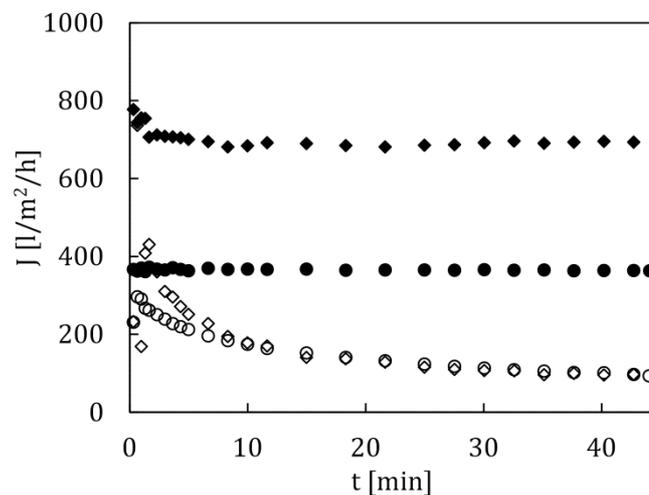


Abbildung 6-8 Variation des Permeatflusses  $J$  mit der Zeit für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\circ/\bullet$ ) und SiC ( $\diamond/\blacklozenge$ ) beschichtete Membranen mit ( $\circ/\diamond$ ) und ohne ( $\bullet/\blacklozenge$ ) Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  für eine Alginatkonzentration von 10 mg/l, einem *TMP* von 1 bar und  $v_{CF}=2$  m/s.

In Filtrationsexperimenten ohne  $\text{Ca}^{2+}$ -Zugabe können für die SiC-Aktivschichten bei den gewählten Filtrationsbedingungen deutlich höhere Filtratflüsse ( $690 \text{ l}/(\text{m}^2\text{h})$ ) als für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschichteten Membranen erzielt werden. Diese sind nahezu doppelt so hoch sind wie für die Membran mit der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Aktivschicht ( $370 \text{ l}/(\text{m}^2\text{h})$ ). Bei Filtrationsexperimenten mit  $\text{Ca}^{2+}$ -Zugabe sinkt allerdings auch hier der Filtratfluss zu Beginn der Filtration rapide. Nach einer Filtrationszeit von 10 min erreichen die Filtratflüsse für beide Beschichtungsmaterialien etwa den gleichen Wert von  $175 \text{ l}/(\text{m}^2\text{h})$ . Innerhalb der nächsten 30 min nehmen die Filtratflüsse nur geringfügig ab und erreichen stationäre Bedingungen bei  $95 \text{ l}/(\text{m}^2\text{h})$ . Die Filtratflüsse liegen beide bei demselben Wert, dies zeigt, dass im vorliegenden Fall die Filtration deckschichtkontrolliert abläuft und dass der Widerstand der Alginatfoulingschicht den Filtrationsprozess dominiert.

Aufgrund des starken Flussrückgangs für die Filtrationsbedingungen mit  $\text{Ca}^{2+}$  kann angenommen werden, dass das Fouling höchstwahrscheinlich durch die verstärkten intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Alginatmolekülen verursacht wird. Andernfalls hätte eine Änderung des Membran-Zeta-Potentials einen größeren Einfluss auf das Foulingverhalten des Systems. Um den Einfluss der Betriebsbedingungen auf den Filtratfluss ohne Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  zu untersuchen, wurden weitere Filtrationsversuche bei unterschiedlichen *TMP* und Cross-Flow-Geschwindigkeiten mit den SiC-Membranen durchgeführt und mit denen für die  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschichteten Membranen verglichen (Abbildung 6-9).

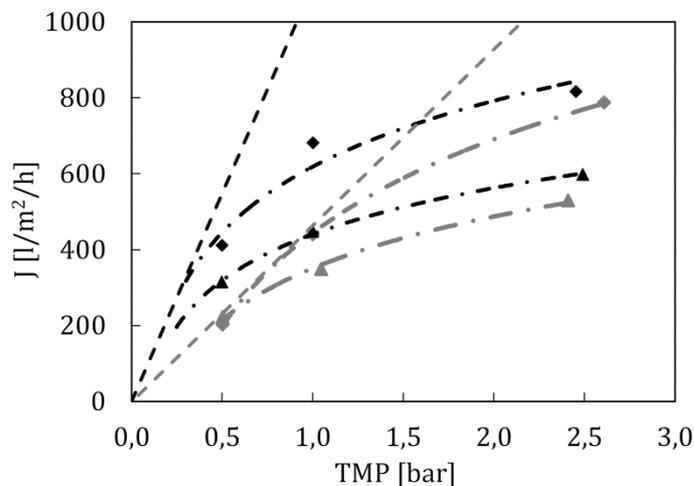


Abbildung 6-9 Permeatflüsse bei der Filtration von 50 mg / l Alginatlösungen als Funktion des Transmembrandrucks bei unterschiedlichen Crossflowgeschwindigkeiten (▲/▲ – 2 m/s und ◆/◆ – 3 m/s) für SiC-beschichtete Membranen (schwarze Datenpunkte) und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -beschichtete Membranen (graue Datenpunkte). Schwarze und graue gestrichelte Geraden stellen die korrespondierenden Reinstwasserflüsse dar.

Für niedrige *TMP* zeigen die SiC beschichteten Membranen im Vergleich zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -beschichteten keramischen Hohlfasern signifikant höhere Filtratflüsse. Eine Erklärung dieses Phänomens könnte die höhere Reinstwasserpermeabilität der SiC-beschichteten Membran sein. Bei einem *TMP* von 0,5 bar liegt der Filtratfluss der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -beschichteten Membran im *TMP*-kontrollierten Bereich. Folglich könnte eine höhere Reinstwasserpermeabilität (vgl. Kapitel 5.2) und damit ein geringerer Membranwiderstand auch zu höheren Filtratflüssen für diese Membran führen. Bei einem *TMP* von 1 bar und einer Cross-Flow-Geschwindigkeit von 2 m/s spielt die Reinstwasserpermeabilität eine untergeordnete Rolle, allerdings sind die Filtratflüsse der SiC-beschichteten Membran bei diesem *TMP* ebenfalls höher als die der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -beschichteten Membran. Aus diesem Grund kann angenommen werden, dass sich abstoßende Kräfte zwischen der negativ geladenen SiC-Membran und dem negativ geladenen Alginat-Molekül positiv auf die Foulingreduktion

auswirken. Für höhere TMP ist dagegen der Unterschied zwischen den für die beiden Beschichtungsmaterialien entstehenden stationären Flüssen wesentlich geringer. Dies könnte durch die höheren treibenden Kräfte (*TMP*) erklärt werden, die die Abstoßungskräfte unter bestimmten Betriebsbedingungen überwinden werden.

### 6.6 Übertragbarkeit der Ergebnisse auf den Technikumsversuchstand

In diesem Kapitel wird der Frage nachgegangen inwieweit die Ergebnisse, die am Einzelfaserversuchstand erhalten wurden, auf den Technikumsversuchsstand übertragen werden können. Die hier eingesetzten 2" Module der MANN+HUMMEL GmbH bestehen aus 30 parallel angeordneten Fasern (Abbildung 6-10) mit einer Länge von ca. 450 mm.



Abbildung 6-10 2" Mehrfasermodule mit 30 Fasern.

Die gemessenen Reinstwasserpermeabilitäten der Mehrfasermodule waren mit durchschnittlich  $330 \text{ l/m}^2/\text{h}$  etwas niedriger als die korrespondierenden Werte der Einzelfasern. Dies könnte zum einen darauf zurückzuführen sein, dass der mittlere Durchmesser der Membranen bei den Mehrfasermodulen zu  $1,8 \text{ mm}$  angenommen und nicht, wie bei den Einzelfasern, für jedes Modul einzeln bestimmt wurde. Eine weitere Unsicherheit bei der Bestimmung der Membranfläche ist das Potting der Hohlfasern im Mehrfasermodule. Das Epoxidharz zieht sich aufgrund der Kapillarwirkung an den Einpottstellen zwischen den Fasern hoch, so dass weniger Filtrationsfläche zur Verfügung stehen könnte als angenommen. Dadurch könnten die resultierenden Filtratflüsse geringer erscheinen, als sie tatsächlich sind.

Am Technikumsversuchsstand erfolgten ausschließlich Cross-Flow-Versuche. Hierbei wurde ebenfalls eine Variation des *TMP* und der Cross-Flow-Geschwindigkeit zur Überprüfung des Einflusses der Betriebsparameter auf das Filtrationsverhalten der Mehrfasermodule durchgeführt (Abbildung 6-11).

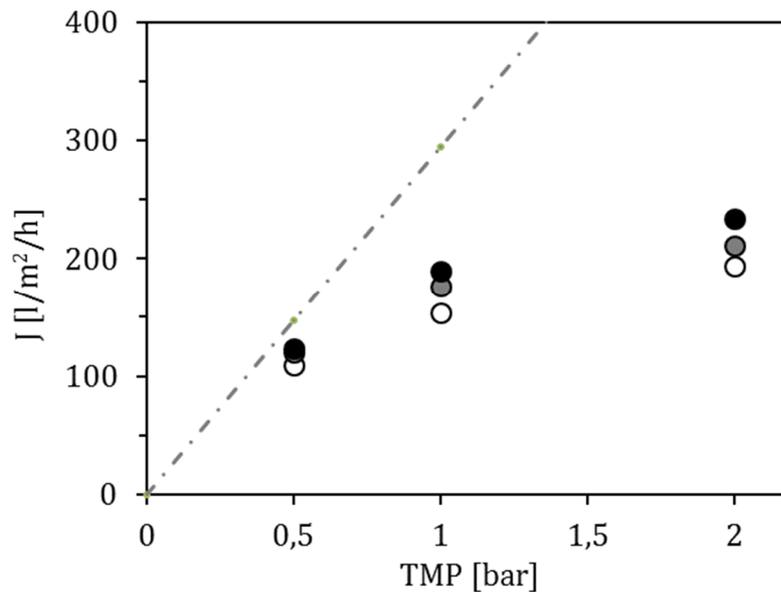


Abbildung 6-11 Filtratfluss  $J$  in Abhängigkeit des TMP für unterschiedliche Cross-Flow-Geschwindigkeiten ( $\circ$  - 1 m/s,  $\bullet$  - 2 m/s,  $\bullet$  - 3 m/s) bei der Filtration von Lösungen mit 50 mg/l Natriumalginat mit 30 Fasermodulen. Im Gegensatz zu den Versuchen mit Einzelfasern wurde nicht für jeden Versuch ein neues Modul verwendet. Die Versuche bei gleichem TMP wurden jeweils mit dem gleichen Modul durchgeführt.

Beim Vergleich der Daten aus Abbildung 6-11 mit den Ergebnissen des Einzelfaserversuchsstandes (vgl. Kapitel 6.4) wird ersichtlich, dass nicht nur die Reinstwasserpermeabilitäten des 30-Fasermoduls geringer sind, sondern auch die Filtratflüsse bei der Filtration von Natriumalginat ohne Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$ . Zwar zeigen die erhaltenen Ergebnisse für den Technikumsversuchsstand verglichen mit denjenigen am Einzelfaserversuchsstand qualitativ einen ähnlichen Verlauf, die absoluten Werte für die Filtratflüsse sind jedoch deutlich geringer. Dies ist nicht nur durch eine möglicherweise geringere Membranfläche zu erklären, da auch die spezifischen Filtratflüsse bezogen auf den Reinstwasserwert  $J/J_0$  im Vergleich zu den Einzelfaserversuchen deutlich niedriger sind. Die Ursachen hierfür könnten zum einen in der wiederholten Verwendung der Module begründet sein, zum anderen wurde für diese Versuche aufgrund der großen Volumina VE-Wasser und nicht Reinstwasser zur Herstellung der Natriumalginat-Feedlösung verwendet. Das VE-Wasser unterliegt allerdings erheblichen Schwankungen bezüglich der Leitfähigkeit (von 0,1-120  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ). Da das Alginat in seiner Foulingcharakteristik sehr stark auf die Anwesenheit bivalenter Ionen reagiert, könnte dies die Ergebnisse beeinflusst haben und zu einem ausgeprägterem Fouling der Membran führen.

Ein weiterer Punkt ist die unterschiedliche Länge der verwendeten Module. Dies führt zu einem deutlich höheren Differenzdruck zwischen Moduleinlass und -auslass während der Cross-Flow Filtration. Um nun den gleichen mittleren TMP am Technikumsversuchsstand und am Einzelfaserversuchsstand einzustellen, muss der feedseitige Eingangsdruck am

Technikumsversuchsstand höher sein, als am Einzelfaserversuchsstand. Dieser erhöhte Eingangsdruck könnte zu einer ausgeprägteren Foulingsschicht am Moduleinlass führen. Diese Problematik ist jedoch ohne geeignete Analytik anhand der integral gewonnenen Filtratflussdaten nicht weiter zu beurteilen.

Für die Filtration von Lösungen mit 50 mg/l Alginat mit Zugabe von 2 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$  gibt es eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Filtrationsdaten am Einzelfaserversuchsstand und am Technikumsversuchsstand (Abbildung 6-12). In diesem Fall werden die Schwankungen in der VE Wasserqualität allerdings auch von der  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen Zugabe überlagert und wirken sich daher nicht so stark aus.

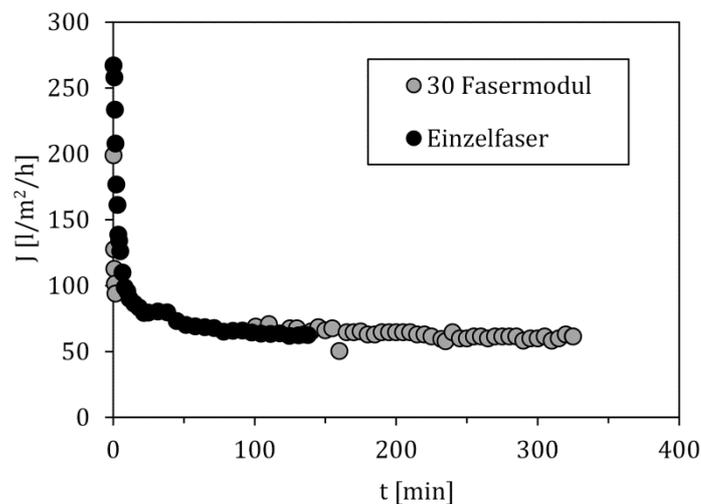


Abbildung 6-12 Vergleich der Filtratflüsse bei der Filtration von 50 mg/l Alginatlösung mit 2 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$  am Einzelfaserversuchsstand (●) und an der Technikumsanlage (● - 30 Fasermodul) bei einem TMP von 1 bar und einer Cross-Flow-Geschwindigkeit von 2 m/s.

Der Filtratfluss für die Filtration von Natriumalginat mit Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  erreicht für beide Anlagen nach kurzer Einlaufzeit einen stabilen Wert (ca. 60  $\text{l/m}^2/\text{h}$ ). Dass in diesem Fall die Übertragbarkeit deutlich besser ist, deutet darauf hin, dass die Unsicherheiten hinsichtlich der genauen Bestimmung der Membranfläche im Vergleich zu der Problematik der Leitfähigkeit des VE-Wassers vernachlässigbar sind. Dass die unterschiedlichen Modullängen einen Einfluss auf den resultierenden Filtratfluss besitzen, kann durch diese Ergebnisse nicht beurteilt werden, da diese Problematik auch sehr Feed spezifisch sein könnte.

## 7 Entwicklung einer MRI Methodik zur Visualisierung der Alginatfoulingschicht

Im voran gegangenen Kapitel ist die Beurteilung des Membranfoulings unter anderem mit Hilfe von Widerstandsmodellen erfolgt. Über die „Widerstände-in-Reihe“-Modelle ist eine systematische Analyse der wirkenden Foulingmechanismen möglich [38]. Jedoch hat diese Methode den Nachteil, dass die Filtrationsdaten über die gesamte Länge des Moduls gemittelt, also integral, betrachtet werden. Mit dieser Methodik ist somit kein Einblick in die lokalen Foulingphänomene möglich. Aufgrund von Reibungsverlusten der Strömung in der Membran und folglich einem abnehmenden TMP entlang der Längsachse der Membran ist jedoch anzunehmen, dass auch der Filtratfluss entlang dieser Richtung variiert und sich somit zudem die Struktur und Ausprägung der Foulingschicht lokal ändert [43]. Aus diesem Grund ist es wünschenswert, komplementäre Techniken zu nutzen, um ein tieferes Verständnis für diese lokalen Foulingphänomene zu erlangen. Bei üblicherweise verwendeten Techniken wie z. B. REM sind die benötigten Trocknungs- und Beschichtungsschritte von Nachteil, da sie die Charakteristik der Foulingschichtstruktur stark beeinflussen und zudem auf mikroskopischen Längenskalen arbeiten, die der mesoskopischen Längenskala in der Filtration kaum Rechnung tragen [107]. Methoden, die zur Messung einer Alginatfoulingschicht in natürlichem Zustand eingesetzt wurden, wie beispielsweise die konfokale Laserscanning-Mikroskopie, Direkt-Beobachtungstechniken oder Environmental-Rasterelektronenmikroskopie [107] besitzen alle den Nachteil, dass sie nur auf zugänglichen Oberflächen angewendet werden können und nicht durch opake Materialien hindurch anwendbar sind. MRI hingegen wurde bereits erfolgreich bei der nichtinvasiven Beobachtung von Membranfiltrationsprozessen eingesetzt [3, 82, 108]. Jüngste Beispiele für die Anwendung der MRI in der Membranfiltrationsforschung sind die Untersuchung des Foulingverhaltens von Spiralwickelmodulen, der Einfluss von Feedspacern auf die Geschwindigkeitsverteilung und das Biofouling in diesen Modulen [89-91, 109, 110]. Auch zur Abbildung der Strömung und der Deckschichtbildung in Hohlfasermembranen wurde MRI bereits eingesetzt [4, 82, 84, 86, 87] [4, 83, 111] [84, 85] (vergl. Abschnitt 2.2.5). Anders als bei diesen Arbeiten, bei denen als Kontrastmechanismus der konventionelle Relaxationskontrast genutzt wurde, zeigen Alginatlösung im verwendeten Konzentrationsbereich und Wasser jedoch weder ausreichenden stoffspezifischen NMR-Relaxationskontrast noch hinreichend unterschiedliche Diffusionseigenschaften, sodass konventionelle MRI über Nutzung dieser Bildkontraste kaum zielführend ist. Daher wurde auf Relaxationsverstärkung durch paramagnetische Kontrastmittel („paramagnetic relaxation enhancement“, PRE) zurückgegriffen. Die Ergebnisse der *ex situ* Filtrationsversuche sind in [112] veröffentlicht, erste *in situ* Ergebnisse finden sich in [113]. Die in den nachfolgenden Kapiteln erläuterten Ergebnisse zu den MRI Untersuchungen sind im Rahmen der Abschlussarbeiten von U. Roth, S. Schuhmann, F. Strobel, N. Schork und K. Beller in Kooperation mit Frau Prof. Guthausen am DFG Gerätezentrum Pro<sup>2</sup>NMR in Karlsruhe entstanden.

Im Folgenden werden im ersten Schritt die Ergebnisse für die Relaxivitätseigenschaften der verwendeten Kontrastmittel gezeigt, bevor die Auswirkungen der Kontrastmittelzugabe auf die Visualisierung der Alginatschichten nach einer Dead-End Filtration am Einzelfaserversuchsstand diskutiert werden. Im Gegensatz zum vorangegangenen Kapitel bei dem zusätzlich der Einfluss des Membranmaterials untersucht wurde, werden in den folgenden Kapiteln ausschließlich  $\text{Al}_2\text{O}_3$  beschichtete Membranen verwendet.

### 7.1 Kontrastmittelcharakterisierung

Im Bereich der Materialwissenschaften erfolgt die Kontrasterzeugung der MRI Bilder häufig mittels Relaxationsunterschieden, um Strukturen in heterogenen Proben zu visualisieren. Im Rahmen der MRI bei Filtrationsprozessen enthält die Feedlösung oft Partikel mit ihren inhärenten kleinen transversalen Relaxationszeiten, die zu einem negativen Bildkontrast führen. Im Falle der Alginatfiltration sind die Relaxationszeiten von Wasser und Alginatlösung jedoch sehr ähnlich, gleiches gilt für Diffusionseigenschaften. Dies führt zu einem verschwindenden Bildkontrast unter den gegebenen Bedingungen. Aus diesem Grund wurden spezielle Kontrastmittel für die nachfolgenden Versuche verwendet, um dieser Problematik Rechnung zu tragen. Die in dieser Arbeit verwendeten MIONs weisen unterschiedliche Partikelgrößen und zwei verschiedene Beschichtungen (MagAlg und MagAlg PEG) auf, die paramagnetischen Zentren der MIONs sind dabei in allen Fällen  $\text{Fe}^{3+}$ -Ionen. Abbildung 7-1 zeigt die Abhängigkeit der Relaxivitäten von der  $^1\text{H}$ -Larmorfrequenz für die verschiedenen Partikelgrößen der MIONs. Mit der Kenntnis der Relaxivität lässt sich das NMR-Verhalten der MIONs bei unterschiedlichen Magnetfeldstärken voraussagen, ihre Anwendungsmöglichkeiten besser bewerten und Einstellungen für zielgerichtete MRI Experimente schneller finden. Für die MION Proben lässt sich ein Rückgang der longitudinalen Relaxivität mit zunehmender Feldstärke feststellen (Abbildung 7-1, links).

Die longitudinalen Relaxivitäten des kleinsten MIONs mit einem mittleren Partikeldurchmesser von etwa 50 nm erreichen die höchsten Werte. Die niedrigsten longitudinalen Relaxivitäten weist das MION mit einem Durchmesser von 190 nm auf. Mit zunehmendem Partikeldurchmesser nimmt die longitudinalen Relaxivitäten bei gleichbleibender Larmorfrequenz ab. Eine Erklärung dafür ist, dass die Kontaktfläche, die für die Wassermoleküle zur Verfügung stehen, kleiner wird und zudem die Rotationskorrelationszeit der MIONs im Wasser sich verändert. Die Werte für die Relaxivitäten von MagAlg100\* und MagAlgPEG\* liegen deutlich höher, als es aufgrund der Partikelgrößen zu erwarten gewesen wäre. Hier ist zu berücksichtigen, dass diese Proben zu einem früheren Zeitpunkt synthetisiert wurden und damit aus einer anderen Charge stammen. Es ist nicht bekannt, inwieweit die Herstellungsprozedur einen Einfluss auf die resultierende Struktur und Beschaffenheit der MIONs hat. Bei den Proben MagAlg50-190 konnten im Gegensatz zu MIONs MagAlg100\* und MagAlgPEG die Lösungen insbesondere in den hohen Konzentrationsbereichen nicht stabil hergestellt werden. Es war bereits nach kurzer Standzeit eine Sedimentation der MIONs zu beobachten, die auf eine Agglomeration zurückgeführt werden konnte. Durch die Agglomeration der Partikel ändert sich deren Oberfläche, und die gesamte Oberfläche der Agglomerate ist kleiner als die Oberfläche der einzelnen Partikel. Dementsprechend steht

weniger Fläche für die die umgebenden, diffundierenden Wassermoleküle zur Verfügung, was zu einer Verringerung der Relaxivitäten führt. Dies könnte eine Begründung für die im Vergleich zu den anderen Proben unerwartet hohen Relaxivitäten von MagAlg100\* und MagAlgPEG sein.

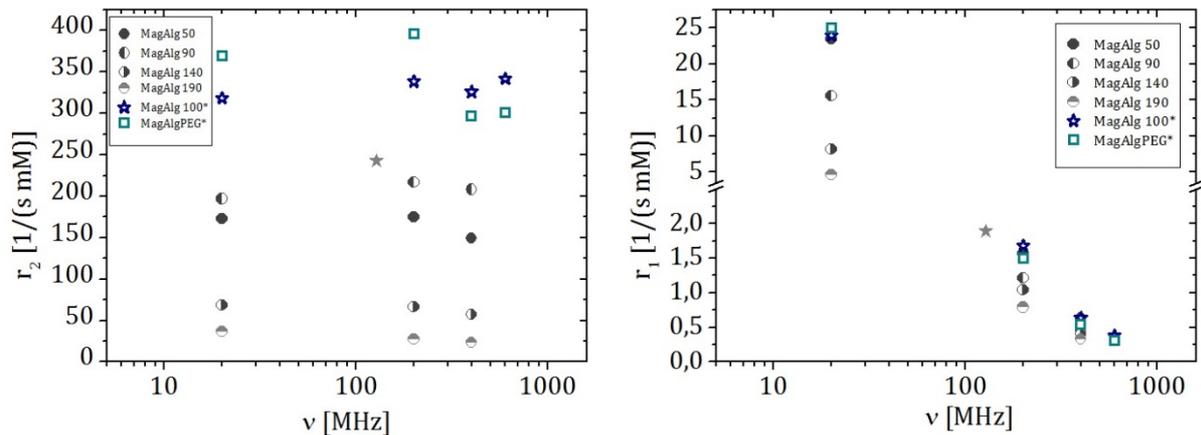


Abbildung 7-1 Vergleich der Relaxivitäten verschiedener MIONs in H<sub>2</sub>O als Funktion der <sup>1</sup>H-Larmorfrequenz. Links: longitudinale Relaxivität  $r_1$ , rechts: transversale Relaxivität  $r_2$ . Mit \* gekennzeichnete MIONs sind die im weiteren Verlauf der Arbeit verwendeten Kontrastmittel. Für MagAlg 100\* wurden zusätzlich die Relaxivitäten bei 100 MHz von der Gruppe um Aristidis Bakandritsos gemessen.

Mit zunehmender Larmor-Frequenz nehmen die Größe und der Unterschied in der longitudinalen Relaxivität zwischen den einzelnen Partikelgrößen ab. Die longitudinalen Relaxivitäten im Hochfeld bei 400 MHz liegen alle in einem sehr engen Wertebereich und unterscheiden sich nur noch geringfügig voneinander. Die  $r_1$ -Relaxivitäten bei 200 MHz und 400 MHz führen zu dem Schluss, dass diese MIONs im Hochfeld für  $T_1$ -gewichtete Bild- und Kontrastgebung eher ungeeignet sind.

Im Vergleich zu longitudinalen erreichen die transversalen Relaxivitäten (Abbildung 7-1, links) der MIONs auch bei höheren Larmorfrequenzen deutlich höhere Werte. Sie sind daher gut als  $T_2$ -Kontrastmittel geeignet und können schon in sehr geringen Konzentrationen eine große Wirkung auf den Bildkontrast haben. Des Weiteren sind die transversalen Relaxivitäten weniger feldabhängig. Bei einer Partikelgröße von 50 nm und 90 nm steigt  $r_2$  bei 200 MHz geringfügig an, sinkt jedoch bei 400 MHz wieder. Die  $r_2$  Relaxivitäten für einen Partikeldurchmesser 140 nm und 190 nm sinken leicht mit zunehmender Feldstärke. Dieses Verhalten kann durch die unterschiedlichen Mechanismen der paramagnetischen Relaxation und deren komplexes Zusammenspiel erklärt werden. Nach den bisherigen Beobachtungen ist weder dem dipolaren Beitrag noch dem Curie-Beitrag die größere Dominanz zu zuschreiben. Dennoch existieren kleine Differenzen zwischen den Beiträgen, die zu kleinen Abweichungen der Relaxivitäten führen. Des Weiteren ist im Vergleich zu  $r_1$  (Abbildung 7-1, rechts) auffällig, dass  $r_2$  bei jeweiliger Larmor-Frequenz nicht mit steigendem

Partikeldurchmesser abnimmt. Die höchste transversale Relaxivität weisen wie auch bei den longitudinalen Relaxivitäten MagAlg100\* und MagAlgPEG\* auf, danach besitzt das MION mit einer Größe von 90 nm die höchste Relaxivität von den neu synthetisierten MIONs. Etwas geringer sind die Relaxivitäten der MagAlg-Probe mit einem Durchmesser von 50 nm. Auch dies könnte unter anderem auch auf die Agglomerationsneigung dieser MIONs zurückzuführen sein. Für die folgenden Versuche wurden MagAlg100\* und MagAlgPEG\* als Kontrastmittel eingesetzt. Diese weisen das stabilste Verhalten in Lösung sowie die höchsten Relaxivitäten und dementsprechend die besten Kontrasteigenschaften auf.

### 7.2 Vorgehensweise bei den *ex situ* Filtrationsversuchen

Erste MRI-Messungen wurden zur Klärung der Anwendbarkeit des Kontrastmechanismus und der Durchführbarkeit der MRI-Untersuchungen unter *ex situ* Filtrationsbedingungen durchgeführt. Nach der Filtration am Einzelfaserfiltrationsversuchsstand wurden die betreffenden Membranen vorsichtig ausgebaut und in den <sup>1</sup>H-NMR-Probenkopf (MIC WB 40, Buker BioSpin GmbH) eingebaut und angeschlossen (Abbildung 7-2). Da sich in Vorversuchen gezeigt hat, dass Alginat und Wasser keinen ausreichenden Relaxationskontrast aufweisen, war die Verwendung von Kontrastmitteln notwendig. Die Kontrastmittelsuspension wurde nach dem Einbau der gefaulten Membran in den Tomographen über die Fließstrecke injiziert. Die Fließstrecke verfügt über keinerlei Messwerterfassung, aus diesem Grund konnte ein *in situ* Filtration mit dem Aufbau in Abbildung 7-2 nicht durchgeführt werden.

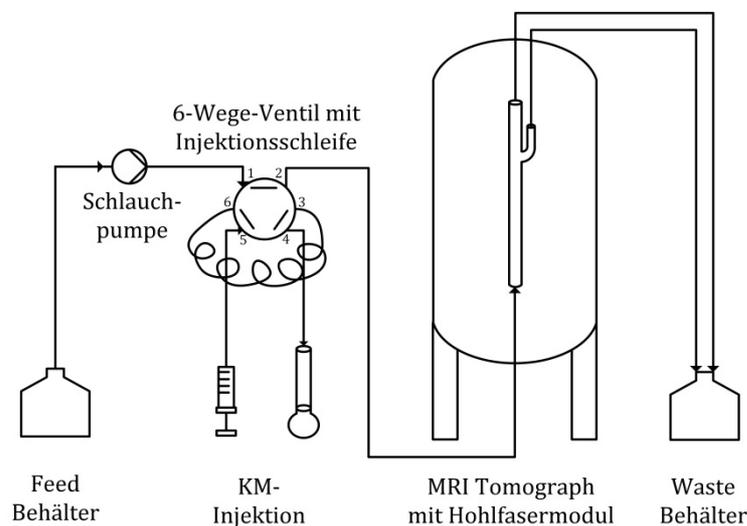


Abbildung 7-2 Aufbau der *ex situ* MRI-Fließstrecke. Die Kontrastmittelinjektion wurde mit Hilfe des 6-Wege Ventils durchgeführt, die Förderung des Feedmediums erfolgte mittels Schlauchpumpe.

Zur Injektion des KMs in die Hohlfasermembran wurde eine Schlauchpumpe (Ismatec Reglo Digital, IDEX Health & Science GmbH, Wertheim) mit einem Drehzahlbereich von 1,6 U/min bis 160 U/min verwendet.

Die Injektion der KM wurde über das 6-Wege-Ventil und eine daran angeschlossene Probenschleife ( $V_{\text{Probenschleife}} = 100 \mu\text{l}$ ) durchgeführt. In der Lade-Stellung des 6-Wege-Ventils ist der Befüllungsteil des 6-Wege-Ventils von der Pumpe entkoppelt. Somit konnte mit Hilfe einer Spritze und einer dünnen Kanüle die gewünschte Menge an KM in die Probenschleife (Anschluss Nr. 5 am 6-Wege Ventil, Abbildung 7-2) eingefüllt werden. Dabei ist darauf zu achten, dass die Kanüle luftdicht in dem Schlauchstück steckt und keine Luftblasen in die Probenschleife injiziert werden. Sobald ein Flüssigkeitsspiegel am Ausgang des Befüllungsteils (Anschluss Nr. 4 am 6-Wege-Ventil, Abbildung 7-2) sichtbar wurde, war die Probenschleife mit KM gefüllt. Durch Umstellen des 6-Wege-Ventils von der Lade-Stellung auf die Injektions-Stellung erfolgte die Injektion des KM. Der Befüllungsteil war nun wieder mit der Pumpe gekoppelt. Der Inhalt der Probenschleife wurde durch die Schläuche in die Hohlfasermembran gefördert. Zur Messung der Deckschichtstruktur wurde eine MSME Pulssequenz verwendet. Um weiteren Aufschluss über das hydrodynamische Verhalten der Alginatschichten nach Ende der Filtration zu erhalten, wurden zusätzlich Strömungsmessungen über die FLOW-PC Pulssequenz durchgeführt. Die jeweiligen Pulssequenzparameter sind in Tabelle 4 zusammengefasst.

Tabelle 4 Pulssequenzparameter für *ex situ* MRI Filtrationsversuche

Parameter	Pulssequenz	
	MSME	FLOW-PC
Matrix	256 x 256 pixel	128 x 128 pixel
$\tau_E$	7.7 / 20 ms	15.8 ms
$T_R$	2 s	2 s
Anzahl an Mittelungen	8	8
Messzeit	1 h 8 min	1 h 8 min
Field of View (FOV)	8 /10 mm	8 mm
Field of Flow (FOF)	-	20 - 120
Pixelgröße	31.3 $\mu\text{m}$	31.3 $\mu\text{m}$
Schichtdicke	0.75 - 1 mm	1 mm
Schichtzwischenraum	0 - 0.25 mm	0 mm
Schichtanzahl	8	1

### 7.3 Auswirkungen der Kontrastmittelzugabe

Die MIONs reduzieren wie im vorangegangenen Kapitel erläutert die Relaxationszeiten von Molekülen in ihrer Nachbarschaft durch paramagnetische Relaxationsverstärkung (PRE), was abhängig von ihren Relaxivitäten  $r_1$  und  $r_2$  entweder zu einem positiven Bildkontrast in  $T_1$ -gewichteten Bildern oder einem negativen Kontrast in  $T_2$ -gewichteten Bildern führt. Abbildung 7-3 verdeutlicht den Einfluss des Kontrastmittels auf die Lokalisierbarkeit der Alginatschicht:

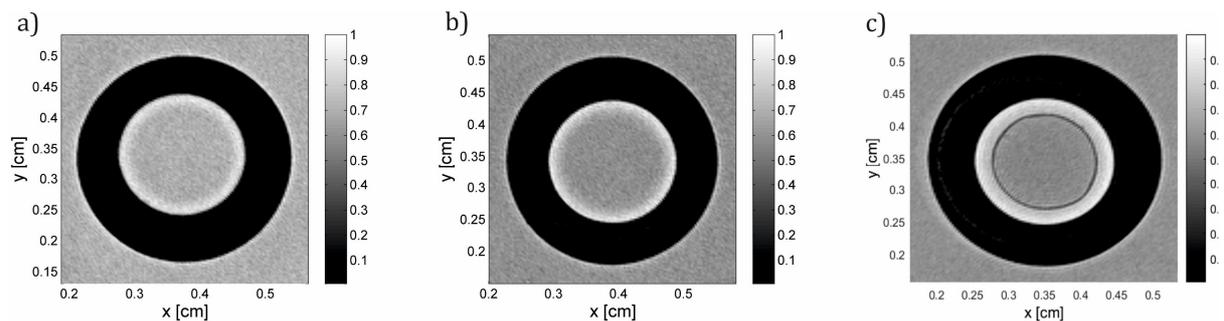


Abbildung 7-3 Axiale MSME-Aufnahmen bei einer Echozeit von 7,7 ms a) vor und b) und c) nach Dead-End Filtration bei einem TMP von 100 kPa mit 200 mg/l Alginatlösung und Zugabe von 2 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$  ohne (b) und mit (c) Zugabe des MION MagAlgPEG.

In einer axialen MSME Aufnahme einer sauberen keramischen Hohlfasermembran in Wasser (Abbildung 7-3 a)) erscheint die Hohlfaser schwarz, das Wasser innerhalb und außerhalb der Faser hell. Die Abbildung der Faser als schwarzer Kreisring beruht auf den eher kurzen transversalen Relaxationszeiten von Wasser in der Keramik und ist nicht komplett auf die Abwesenheit von Wassermolekülen in den Poren, d.h. eine reduzierte Protonendichte, zurückzuführen. Diese Tatsache wird durch die Beobachtung eines Kreises sehr geringer Intensität, etwa in der Mitte der Membran, bestätigt. In diesem Bereich befinden sich die größeren Poren der Trägerschicht (vgl. Abbildung 5-4). Die Porenstruktur ist über den Querschnitt der Hohlfasermembran nicht gleichmäßig. Dies wird dem Herstellungsprozess zugeschrieben und stimmt gut mit Beobachtungen in der  $\mu\text{CT}$  (Abbildung 5-4) überein. In Abbildung 7-3a kann ein hellerer Ring an der inneren Oberfläche der keramischen Hohlfasermembran identifiziert werden. Dieses Phänomen könnte durch magnetische Suszeptibilitätsunterschiede zwischen keramischem Hohlfasermaterial und Wasser bedingt sein. Dieser Effekt erschwert den Nachweis einer Alginatschicht auf der Membranoberfläche zusätzlich. Nach der Dead-End Filtration von 200 mg/l Alginat unter Zugabe von 2 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$  änderten sich die Bilder nur geringfügig (vergl. Abbildung 7-3 a) und b)): Im Inneren der Membran befindet sich ein heller Ring mit diffusem Übergang zur Alginatlösung in der Mitte der Hohlfaser. Die Bilder werden individuell auf die maximale Intensität des jeweiligen Bildes skaliert; die Skala wird durch die entsprechende Farbleiste angezeigt. Der helle Bereich auf der Innenfläche der Hohlfaser konnte auf eine höhere Alginatkonzentration zurückgeführt werden, die Struktur konnte

jedoch nicht quantifiziert werden. Bei Zugabe von 100  $\mu$ l Kontrastmittel MagAlgPEG ( $c_{Fe}=0,52$  mM) unter Verwendung der Injektionsschleife des Sechs-Wege-Ventils ändert sich das Bild drastisch (Abbildung 7-3 c)). Aufgrund der gewählten MSME Parameter (Tabelle 3) dominiert die transversale Relaxation, die durch das relativ große  $r_2$  der MIONs verursacht wird, den Bildkontrast. Die Pixel mit einer nicht vernachlässigbaren Konzentration von MIONs erscheinen folglich dunkel, die Grauskala erlaubt eine Schätzung der Konzentration. Die MIONs sammeln sich an der Oberfläche der Alginatgelschicht an. Da PRE stets konzentrationsabhängig ist und die Konzentration der MIONs an der Oberfläche der Alginatschicht stark ansteigt, wird ein spezifischer Kontrast im Bild erzeugt. Als Ergebnis kann die Struktur der Gelschicht visualisiert werden (Abbildung 7-3 c)). Die MagAlgPEG-Partikel der MIONs hatten eine mittlere Größe von  $101,3 \pm 1,8$  nm und werden daher von der Membran zurückgehalten. Darüber hinaus dringen sie nicht in die Alginat-Gelschicht ein, was zu der Schlussfolgerung führt, dass die Gelschicht eine relativ dichte Struktur aufweist, die durch das „Egg-Box-Modell“ erklärt wird [30, 34, 42, 43].

## 7.4 Korrelation von Filtrationsdaten und MRI Ergebnissen

Zur näheren Untersuchung der Fouling-Mechanismen bei einer Dead-End Filtration mit konstantem Druck wurden - zusätzlich zur Auswertung der Filtrationsdaten nach dem Kuchenfiltrationsmodell - MRI-Messungen durchgeführt.

Bei Dead-End Filtrationsexperimenten konnte in der ersten Filtrationsstufe eine signifikante Reduktion des Flusses beobachtet werden. Dies stimmt gut mit den Ergebnissen aus Kapitel 6 überein. Der höhere Filtratfluss zu Beginn in Gegenwart von  $Ca^{2+}$  kann, wie bereits angesprochen, mit der Bildung von Aggregaten in Zusammenhang gebracht werden. Die effektive Größe der zu filtrierenden Substanz wird erhöht, so dass sich der Filtrationsmechanismus verändert. Die Aggregate werden zu groß, um die Membranporen zu passieren, und ein Filterkuchen wird mit der Zeit aufgebaut. In Abwesenheit von  $Ca^{2+}$ -Ionen dringen die Alginatmoleküle aufgrund ihrer geringeren Größe in die Poren ein, was zu einer raschen Flussabnahme aufgrund der Porenverblockung führt.

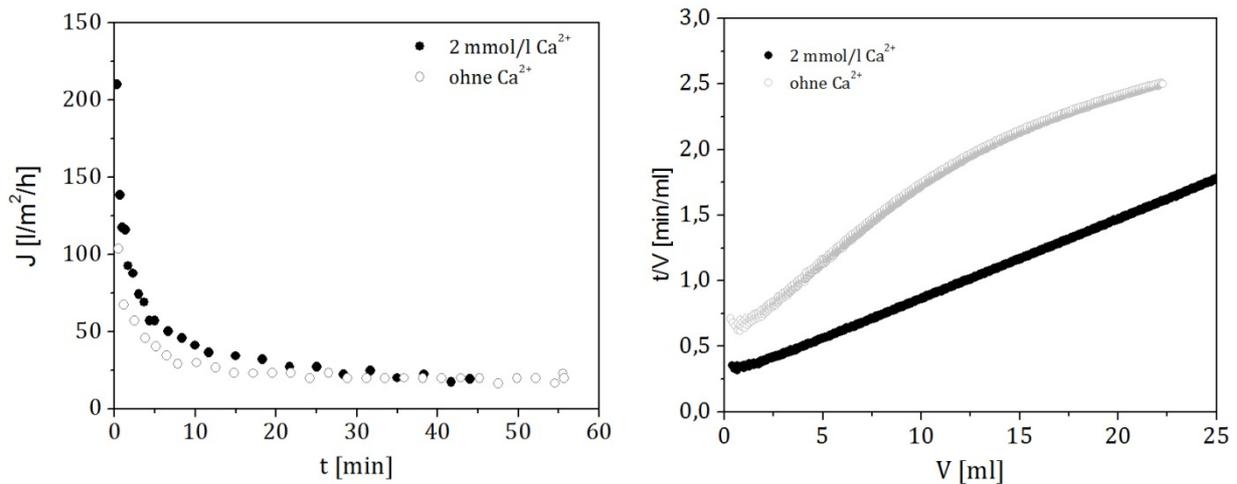


Abbildung 7-4 links: Filtratfluss als Funktion der Zeit für die Dead-End Filtration einer wässrigen Natriumalginatlösung (200 mg/l) ohne (○) und unter Zugabe von 2 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$  (●). Rechts: Die Flussdaten wurden nach dem Kuchenfiltrationsmodell aufgetragen, was deutlich den starken Einfluss der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen auf den Filtrationsmechanismus zeigt.

Die Filtrationsdaten aus Experimenten in Anwesenheit und Abwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  wurden nach dem Kuchenfiltrationsmodell (Gleichung 11) aufgetragen, um die Foulingmechanismen deutlicher zu identifizieren. Für Filtrationsexperimente mit Zugabe von 2 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$  zeigt Abbildung 7-4 die erwartete lineare Korrelation zwischen  $t/V$  und  $V$ . Das Kuchenfiltrationsmodell beschreibt die experimentellen Daten adäquat über die gesamte Filtrationszeit. Dies ist auch in guter Übereinstimmung mit der beobachteten langsameren Flussabnahme zu Beginn der Filtration (Abbildung 7-4 links).

In Abwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  beschreibt das Kuchenfiltrationsmodell die Daten nicht ausreichend. Besonders im frühen Filtrationsstadium sind Abweichungen vom Kuchenfiltrationsmodell offensichtlich. Die größere Steigung zu Beginn der Filtration unterstützt die Annahme, dass Porenverengung und Porenverblockung in Abwesenheit der  $\text{Ca}^{2+}$ -Zugabe möglich sind. Die Ergebnisse sind im Einklang mit den Erkenntnissen aus Kapitel 6 und Ergebnissen von anderen Arbeitsgruppen zur Alginatfiltration mit PES Membranen [38].

Zur Vertiefung der Erkenntnisse bezüglich der Foulingmechanismen und dem Filtrationsverhalten von Alginatlösungen mit und ohne Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  wurden MRI Experimente nach Beendigung der Dead-End Filtration durchgeführt. Zu diesem Zweck wurden die am Einzelfaserversuchsstand *ex situ* gefaulten Membranen in den Tomographen eingebaut. Anschließend wurde die wässrige MION-Lösung mit Hilfe des 6-Wege-Ventils injiziert (Abbildung 7-5).

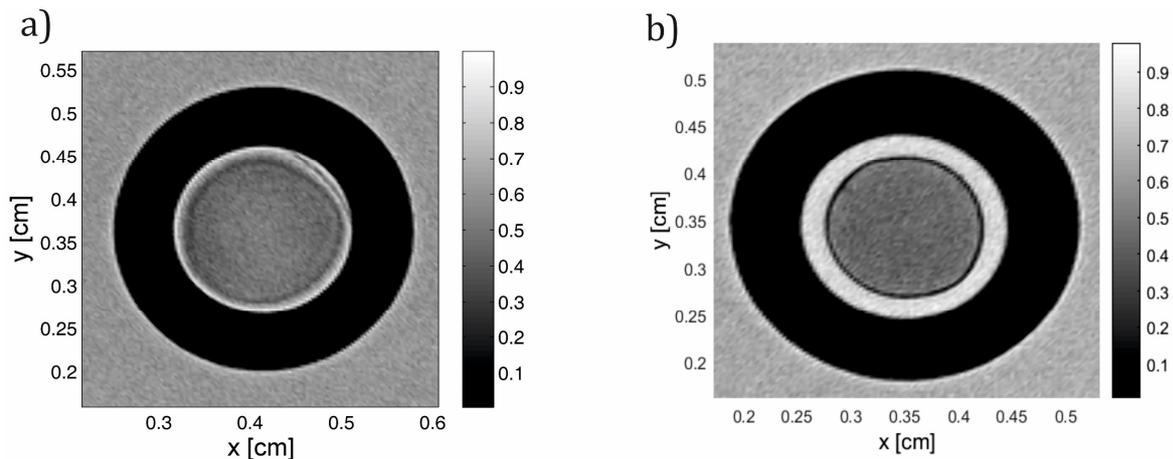


Abbildung 7-5 MSME Bilder bei Echozeiten von 20 ms nach der *ex situ* Dead-End Filtration bei einem TMP von 100 kPa und 200 mg/l Alginat ohne (links) und mit (rechts) Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$ . Der Vergleich der Aufnahmen bestätigt die aus klassischen Filtrationsexperimenten (Abbildung 7-4) gewonnen Erkenntnisse.

Bei der Filtration einer Lösung mit 200 mg/l Alginat ohne Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  zeigt sich in Abb. 7-5, links nur ein sehr dünner heller Ring an der inneren Oberfläche der Membran, der nur sichtbar und identifizierbar ist, wenn MIONs zugegeben werden, dessen Interpretation zu diesem Zeitpunkt nicht eindeutig ist: Dieser Ring könnte einerseits auf eine sehr dünne Alginatschicht auf der Membranoberfläche zurückzuführen sein, andererseits auf die in der sauberen Membran wahrscheinlich auch aufgrund der Suszeptibilitätsunterschiede vorhandene Signalverschiebung. Darüber hinaus scheint die Alginatschicht ohne  $\text{Ca}^{2+}$ -Zusatz eher eine fluide Struktur zu sein, weshalb sie bei Zugabe des Kontrastmittels auch bei relativ geringen Crossflow-Geschwindigkeiten ausgewaschen werden kann [37, 65, 114] und zudem durch die in Abschnitt 7.2 beschriebene Vorgehensweise bei der *ex situ* Filtration beeinflusst ist. In diesem Fall handelt es sich nicht um eine stabile Foulingschicht, sondern eher um eine reversible Konzentrationspolarisationsschicht, wie auch mittels weiterer in den nachfolgenden Kapiteln diskutierten MRI-Experimenten bestätigt wird.

Das MRI-Bild (Abb. 7-5 rechts) nach der Dead-End Filtration mit  $\text{Ca}^{2+}$  zeigt eine deutlich größere und gut definierte Alginatschicht, die mit dem „Egg-Box-Modell“ beschrieben werden kann [30, 34, 42, 43]. Aufgrund des akkumulierten Kontrastmittels an der Grenzfläche zwischen Alginatschicht und Feed ist die Differenzierung der Alginatschicht und der Feedlösung möglich, was die Quantifizierung der Schicht zu ca. 230  $\mu\text{m}$  erlaubt.

Die Ergebnisse der MRI bestätigen somit die Interpretation der klassischen Filtrationsexperimente und erlauben zusätzliche Schlussfolgerungen zur Struktur und zum Verhalten der Foulingschicht.

## 7.5 Foulingstruktur in Überströmversuchen: Messung der Geschwindigkeitsprofile in einer Hohlfasermembran

Auch die Strömungsverhältnisse in einer Membran werden von der Art und Ausprägung der Foulingschicht beeinflusst. Sie können mittels MRI-Flussbildgebung abgebildet werden, wobei auch hier der Parameterraum zu definieren ist. Die Effekte der durch die Cross-Flow-Geschwindigkeiten induzierten Scherkräfte auf die während der *ex situ* Dead-End Filtration gebildete Alginat-Foulingschicht wurden in einem ersten Ansatz in Überströmversuchen im Tomographen untersucht. Bei dieser Überströmung wurde im Gegensatz zur Cross-Flow Filtration nicht filtriert, sondern die bereits gefoulten Membranen wurden mit Wasser überströmt. Da der Volumenstrom während der Messung konstant gehalten wurde, unterscheiden sich die Strömungsgeschwindigkeiten und die zugehörigen Strömungsprofile je nach Zustand der Membran (Abbildung 7-6).

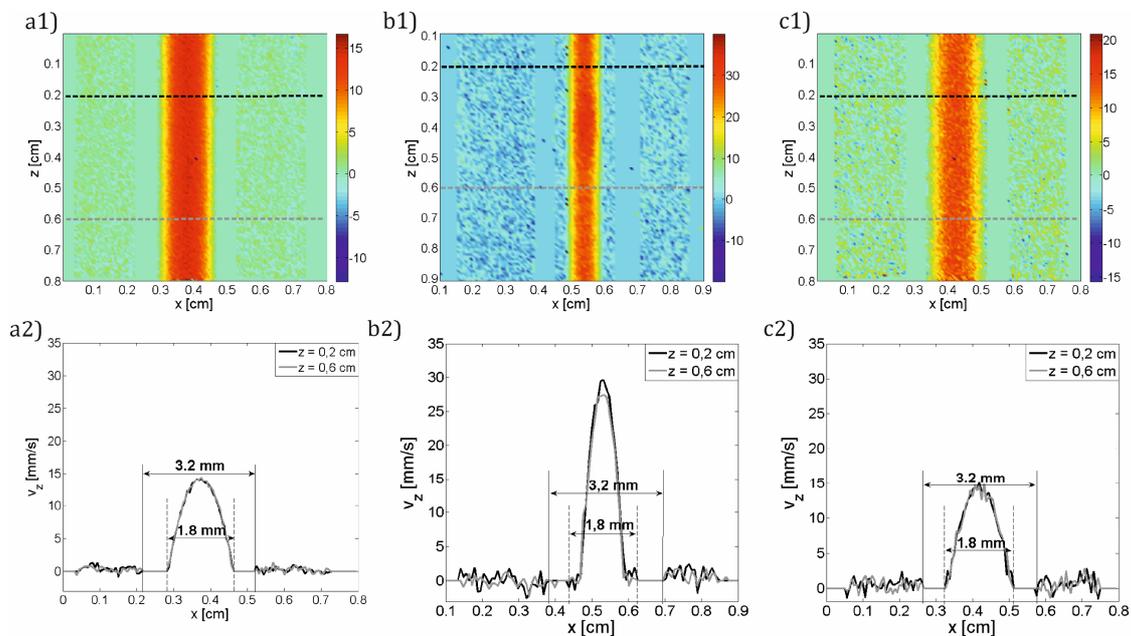


Abbildung 7-6 Geschwindigkeitsmessungen mit der Pulssequenz FLOW-PC: Oben: Sagittale Schnitte zeigen farbcodiert die 2D-räumlich aufgelösten Geschwindigkeiten entlang der Membranlängsachse. Unten: Zu den eingezeichneten Höhenlinien gehörige Strömungsprofile zur Cross-Flow-Überströmung mit Reinstwasser von einer sauberen Membran (links), einer Alginat/ $\text{Ca}^{2+}$  gefoulten Membran (Mitte) und einer Alginat-gefoulten Membran ohne  $\text{Ca}^{2+}$ . Der Volumenstrom wurde mit einer HPLC-Pumpe auf einen konstanten Wert von 1,1 ml/min eingestellt. Zudem ist die Geometrie der Faser angedeutet.

Die vorhergehende *ex situ* Dead End-Filtration erfolgte in beiden Fällen 40 min bei einem Transmembrandruck von 1 bar. Aufgrund des geringen Volumenstroms bei der Überströmung sind Strömungsprofile in allen drei Fällen laminar, was sich in der parabolischen Form zeigt. Die Strömungsprofile wurden an unterschiedlichen z-Positionen

aus den Strömungsgeschwindigkeitsbildern berechnet. Diese sind entsprechend in den Strömungsgeschwindigkeitsbildern (Abbildung 7-6 oben) markiert. Die aus dem vorgegebenen Volumenstrom berechnete mittlere Geschwindigkeit in z-Richtung  $\bar{v}_z$  für die neue, ungefoulte Membran mit einem Innendurchmesser von 1,8 mm ist  $\bar{v}_z = 7,2$  mm/s. Dies ist in guter Übereinstimmung mit den MRI-Strömungsmessungen, aus denen sich eine maximale Geschwindigkeit von  $v_{max} = 2\bar{v}_z = 14,4$  mm/s ergibt, wie es im Falle einer laminaren Strömung unter Vernachlässigung der Permeabilität zu erwarten ist. Da in der keramischen Hohlfasermembran kein Signal detektierbar ist, lassen sich aus diesen MRI-Bildern auch keine Informationen über die Geschwindigkeit innerhalb der Membranwand ableiten. Die inneren bzw. äußeren Abmessungen der Membran sind mit Linien mit 1,8 und 3,2 mm markiert. Das Strömungsgeschwindigkeitsfeld und die zugehörigen Strömungsprofile in der Membran nach Dead-End Filtration ohne  $Ca^{2+}$  (Abbildung 7-6 rechts) ändern sich im Vergleich zu den Ergebnissen der neuen Membran bei der Überströmung mit Wasser nicht signifikant (Abbildung 7-6 links). Es werden nur geringfügige Abweichungen für das Strömungsprofil an der inneren Membranoberfläche beobachtet. Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass die Alginatschicht die Strömung nicht wesentlich beeinflusst, da die Schicht stark fluidisiert und somit leicht zu entfernen beziehungsweise gut kontrollierbar ist. Die Ergebnisse der Cross-Flow Versuche in Kapitel 6.4 bestätigen diese Beobachtung. In dem aktuellen Datensatz können die Unterschiede zwischen den Strömungsprofilen der neuen und der mit Alginat ohne  $Ca^{2+}$  gefoulten Membran aufgrund des begrenzten Signal-Rausch-Verhältnisses nicht weiter quantifiziert werden. Dagegen ist für die Filtrationsbedingungen von Alginat mit  $Ca^{2+}$  eine deutliche Änderung der Strömungsprofile zu erkennen. Dies ist darauf zurückzuführen, dass sich während der vorangegangenen Dead-End Filtration eine stabile Gelschicht auf der Membranoberfläche ausgebildet hat (vgl. Abbildung 7-5), die durch die Scherkräfte der in diesem Experiment realisierten Strömung nicht entfernt wird. Innerhalb dieser Gelschicht ist die Geschwindigkeit in Membranlängsrichtung nahezu null, und die Schicht führt zu einer Verringerung des durchströmten Durchmessers. Aus diesem Grund ist bei konstantem Volumenstrom die maximale Geschwindigkeit in diesem Fall deutlich höher. Diese Ergebnisse zeigen zum einen, dass Strömungsmessung mittels MRI einen weiteren experimentell gut durchführbaren Ansatz darstellen, detaillierte Information über das Fouling zu erhalten. Sie deuten wie auch die Resultate aus Abbildung 7-5 darauf hin, dass sich bei der Filtration ohne  $Ca^{2+}$  eine reversible Konzentrationspolarisationsschicht auf der Membranoberfläche bildet – schon der Eintrag geringer Scherkräfte ist ausreichend, um diese Alginatschicht von der Membran zu entfernen (vgl. Kapitel 6.4). In diesem Fall trägt insbesondere die Porenverblockung zu Beginn der Filtration dazu bei, dass sich der Gesamtwiderstand des Systems signifikant erhöht. Im Fall der Filtration einer Alginat/ $Ca^{2+}$  Lösung entsteht eine stabile, nicht reversible Gelschicht, die weder durch den Aus- und Umbau des Moduls von der Einzelfasertfiltrationsanlage in den Tomographen noch durch die durch Überströmung eingetragenen Scherkräfte signifikant verändert wird. Aufgrund der ausgeprägten Reversibilität der Konzentrationspolarisationsschicht und, um weitere Erkenntnisse und Einflussparameter mittels MRI zu erhalten, wurden im weiteren Verlauf der Arbeit Filtrationen *in situ* im Tomographen durchgeführt.



## 8 Alginatdeckschichtbildung und Strömung während der Filtration *in situ* im MRI

Die in Kapitel 7 erläuterte MRI-Methodik zur Charakterisierung von Alginatschichten muss im nächsten Schritt für die Durchführung der *in situ* Filtration im Tomographen angepasst werden. Auf der einen Seite ist - für eine zeitlich aufgelöste Abbildung der Alginatgel- und Konzentrationspolarisationsschichten die Messdauer von über einer Stunde signifikant zu reduzieren, was über die Verwendung der RARE-Sequenz gelingt (vergl. Kapitel 0). Auf der anderen Seite muss das Vorgehen bei der *in situ* Filtration (Kapitel 8.1) angepasst werden, da nun zum Teil auch andere Kontrastmechanismen genutzt werden. In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der MRI Messungen bezüglich der Alginatschichtstruktur und Strömungsprofile während der Filtration im Hohlfaserlumen sowie die Schlussfolgerungen vorgestellt [113].

### 8.1 Vorgehen bei der *in situ* Filtration

Bei der *in situ* Filtration findet die Filtration direkt im Tomographen statt und wird mit dem Aufbau in Abbildung 4-5 realisiert. Je nach Filtrationsmodus (Dead-End oder Cross-Flow Filtration) werden bei der *in situ* Filtration unterschiedliche Kontrastmechanismen zur strukturellen Abbildung der Deckschicht genutzt. Bei der Dead-End Filtration wurden wie bei der *ex situ* Filtration Kontrastmittel, die direkt zur Feedlösung hinzugegeben wurden, verwendet. Bei Cross-Flow Filtrationsversuchen wird ein anderer Mechanismus genutzt: Die höheren tangentialen Strömungsgeschwindigkeiten während der Cross-Flow Filtration führen dazu, dass im MRI-Bild Outflow-Effekte zur Kontrastbildung genutzt werden können. Die Zeit zwischen Anregung und Detektion in der MRI-Pulssequenz ist hier so groß, dass Signalanteile des schnell fließenden Wassers im Innenkanal nicht detektiert werden können (Outflow-Effekt, vgl. Abbildung 8-1). Dadurch erscheinen Bereiche, in denen das Wasser schneller fließt, im Bild dunkel. Da die Magnetisierungsanteile aus der Deckschicht und des eingelagerten Wassers statisch sind, sind diese im MRI-Bild gut sichtbar. Diese Stellen erscheinen im Bild mit höherer Intensität (symbolisiert durch den grünen Kreisring in Abbildung 8-1, rechts).

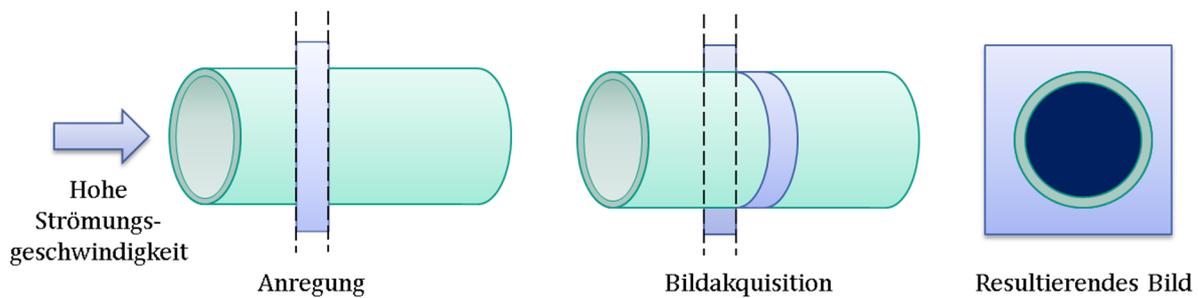


Abbildung 8-1 Out-Flow-Effekt: Im Zeitfenster zwischen MRI Anregung und Detektion fließt die Flüssigkeit im Hohlraum weiter, so dass zum Zeitpunkt der Detektion kein Signal gemessen werden kann. Lediglich die stationären Signalanteile erscheinen hell.

Neben der Strukturänderung der Alginatschicht ist auch die Änderung der Strömungsgeschwindigkeit aufgrund der sich bildenden Fouling- oder Konzentrationspolarisationsschicht von Interesse. Für eine schnelle und unkomplizierte Messung der Geschwindigkeiten entlang des Kanals eignen sich Sättigungstreifen [115-117]. Dabei werden zunächst drei axiale Schnitte an verschiedenen  $z$ -Positionen ( $z \parallel B_0$ ) angeregt. Während der Relaxation dieser Schichten wird eine sagittale Aufnahme akquiriert. Durch die zuvor axial angeregten Schichten erscheinen Sättigungstreifen im sagittalen Bild. Liegt ein Strömungsfeld mit  $v_z \neq 0$  im Innenkanal der Hohlfaser vor, verschieben sich die Sättigungstreifen entsprechend der lokalen Geschwindigkeit und der Zeit zwischen der sagittalen und axialen Aufnahme. Für die Berechnung der Geschwindigkeiten sei auf Kapitel 8.1.2 verwiesen. Die verwendeten Pulssequenzparameter sind Tabelle 5 zu entnehmen.

Tabelle 5 Parameter der MRI-Pulssequenzen für *in situ* Dead-End und Cross-Flow Filtrationsversuche.

Pulssequenz	$T_R$ [s]	$\tau_E$ [ms]	Scans	RARE-Faktor	Slices	FOV [mm]	Matrixgröße	Messzeit [min]
RARE	2	8	4	8	1 axial	7.5	256 x 256	4 min
MSME	0.6	8	2	-	3 axial, 1 sagittal	7.5	256 x 256	5 min

### 8.1.1 Struktur der Foulinglayer

Für die zeitaufgelösten Messungen der Foulingschichten (Erfassungszeit ca. 2 min) wurde eine optimierte RARE-Pulssequenz verwendet (Tabelle 5). Da die transversalen Relaxationszeiten der Alginatlösung relativ lang sind, konnte die wiederholte Refokussierung der transversalen Magnetisierung für eine schnelle Bilderfassung genutzt werden. Verglichen mit der Multi-Slice-Multi-Echo-Sequenz (MSME) ist RARE um den RARE-Faktor schneller, gleichzeitig aber auch anfälliger in Hinblick auf Strömungsartefakte. Auch technische Unzulänglichkeiten und probenindividuelle Unterschiede in der Suszeptibilität

und in der transversalen Relaxation haben einen größeren Einfluss aufgrund der mehrfachen Refokussierung der Magnetisierung. Gradientenecho-basierte Bildgebungssequenzen sind für die hier durchgeführten Untersuchungen ebenfalls zu artefaktanfällig und zu kontrastarm. Obwohl sie viel schneller wären, konnten diese Sequenzen in den vorliegenden Untersuchungen aufgrund der großen Suszeptibilitätsunterschiede zwischen den wässrigen Lösungen und der keramischen Hohlfaser nicht genutzt werden.

Die RARE-Bilder wurden quantitativ als Funktion der Filtrationszeit ausgewertet; die Ausprägung der Fouling-Schicht wurde über ein MATLAB-Skript bestimmt, wobei die Symmetrie und die Homogenität der Schicht an der Innenseite der Hohlfasermembran berücksichtigt wurden (Abbildung 8-2). Zu diesem Zweck werden zwei Ellipsen, von denen eine die innere Membranoberfläche und die andere die Grenzfläche der Foulingsschicht zum Filtratkanal beschreibt, definiert. Die Ellipse an der inneren Membranoberfläche wurde im Vorfeld anhand des MRI Bildes vor Beginn der Filtration erstellt. Die Flexibilität dieses Verfahrens berücksichtigt die Abweichung der Membrangeometrie von einem perfekt runden Kreis sowie die Tatsache, dass eine automatisierte Segmentierung aufgrund der unterschiedlichen Bildkontraste und -intensitäten schwierig ist.

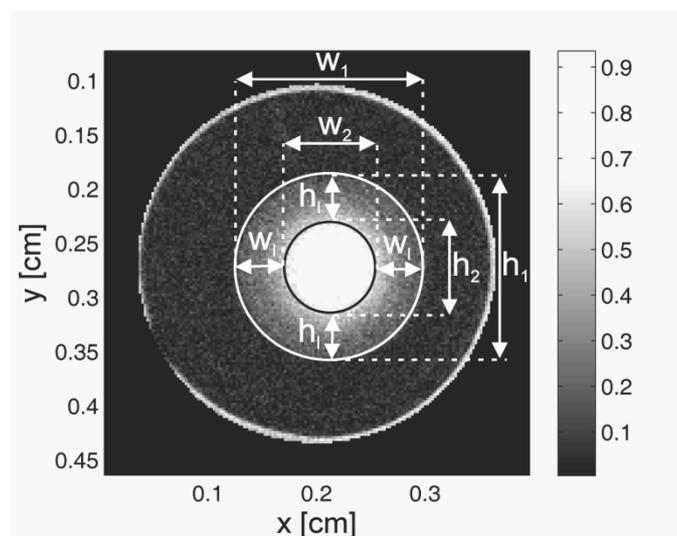


Abbildung 8-2 Zwei Ellipsen beschreiben die Form der Foulingsschicht in guter Näherung. Die Außenseite der Hohlfasermembran wurde zuvor im Bild ausgeschnitten und wird nur durch den hellen Lichtbogen angezeigt.

Die beiden Achsen der Ellipsen (Breite ( $w_1$  und  $w_2$ ) und Höhe ( $h_1$  und  $h_2$ )) können bezüglich der Geometrie der Foulingsschicht (Gleichung 30) umformuliert werden, so dass sich eine mittlere, den Filtrationsvorgang charakterisierende Foulingsschichthöhe  $h_{mean}$  ergibt.

$$w_l = \frac{w_1 - w_2}{2}; h_l = \frac{h_1 - h_2}{2} \quad 30$$

$$h_{mean} = \frac{w_l + h_l}{2} \quad 31$$

### 8.1.2 Strömungsgeschwindigkeiten entlang der Hohlfaserlängsachse

Für die Messung der Strömungsgeschwindigkeiten innerhalb des Hohlfasermoduls während der Dead-End Filtration wurden MSME-Sequenzen genutzt. Sättigungstreifen eignen sich sehr gut zur einfachen und effizienten Bestimmung von Strömungsgeschwindigkeiten innerhalb des Moduls. Anfänglich werden drei axiale Schichten an verschiedenen z-Positionen ( $z||B_0||$ ,  $z$  ist dabei auch die Hohlfaserlängsachse) gemessen. Während der longitudinalen Relaxation dieser Schichten wird eine sagittale Aufnahme des Moduls gemacht.

Die Strömungsgeschwindigkeit wird mit Hilfe eines MATLAB-Skripts über die Verformung der Sättigungstreifen quantifiziert. Zu diesem Zweck werden interaktiv zunächst Punkte entlang des Strömungsprofils definiert. Anschließend berechnet das Programm die Verschiebung des Punktes von der Ausgangsposition. Die Strömungsgeschwindigkeit folgt aus:

$$v_{z,n}(i) = \frac{\Delta l(i)}{T_{R,red,n}} \quad 32$$

$T_{R,red,n}$  ist die reduzierte Repetitionszeit, das ist die Zeit zwischen der Anregung der axialen Schicht  $n$  und der Aufnahme der sagittalen Schicht.  $\Delta l(i)$  bezeichnet die Verschiebung des  $i$ -ten Datenpunktes aus seinem Wert für  $v_{z,n}(i) = 0$ . Aufgrund des Nichtgleichgewichtszustandes der Magnetisierung und der von  $n$  abhängigen diskreten Werte für  $T_{R,red,n}$  ist die Intensität der Sättigungstreifen eine Funktion der verstrichenen Zeit zwischen der Anregung der jeweiligen axialen Schicht und der Aufnahme der sagittalen Schicht. Die Schichten wurden von oben nach unten gemessen, infolgedessen erscheint die erste Schicht heller als die dritte Schicht, bei der die Sättigung noch vergleichsweise hoch ist, was zu einem guten Kontrast führt. Entsprechend der zu analysierenden Schicht muss die Repetitionszeit durch die jeweilige Schichtzahl dividiert werden:

$$T_{R,red,n} = \frac{T_R}{n_{slice}} \text{ mit } n = 1,2,3 \quad 33$$

### 8.1.3 Cross-Flow Filtration

Zur Detektion der Foulingschicht während der Cross-Flow Filtration wurde eine RARE-Pulssequenz verwendet. Die RARE-Pulssequenz benötigt eine relativ kurze Bilderfassungszeit, im vorliegenden Fall beträgt diese wenige Minuten. Aufgrund der hohen Cross-Flow-Geschwindigkeit werden die Magnetisierungselemente so weit verschoben, dass sie vor der Detektion des Signals den empfindlichen Bereich des NMR-Probenkopfes verlassen haben (Outflow-Effekt). Somit können Signalanteile des schnell fließenden Feeds

im inneren Kanal der Hohlfasermembran nicht detektiert werden. Die Fouling-Schicht, bestehend aus Alginat und Wasser, bewegt sich nicht mit der Strömung mit. Diese Signal-komponenten können daher detektiert werden. Auf diese Weise erscheinen Bereiche, in denen die Cross-Flow-Geschwindigkeit relativ hoch ist, im Bild dunkel. Bereiche, in denen die Geschwindigkeit niedrig ist wie im Falle von Foulingsschichten, erscheinen hell. Dieser Mechanismus dient im Folgenden für die Cross-Flow Filtration als Kontrastmechanismus.

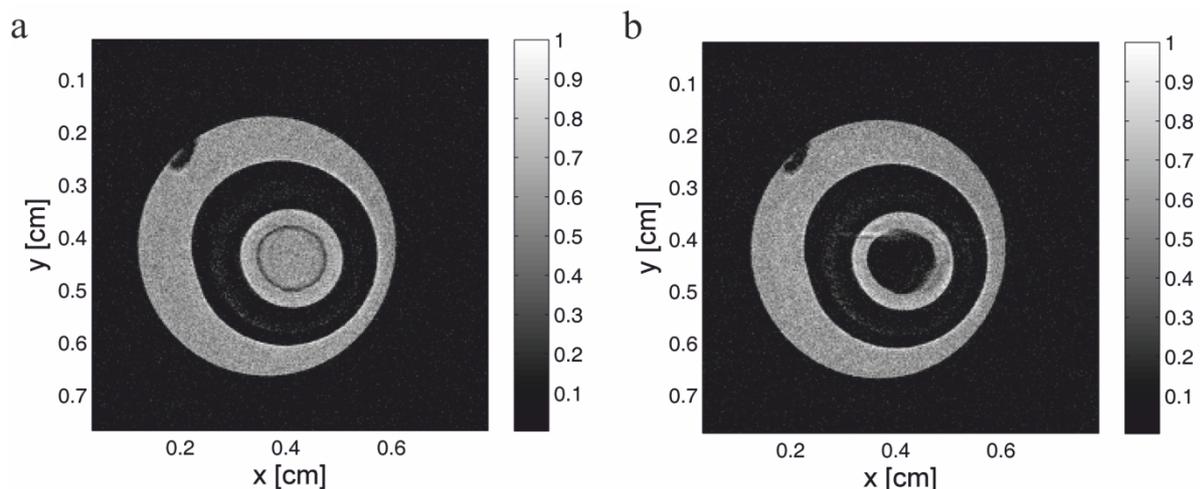


Abbildung 8-3 Kontrast in MRI-Bildern zur Detektion von Schichtgeometrie und Struktur nach *ex situ* Dead-End Filtration: a) PRE: Nach der Injektion lagern sich die MIONs an der Alginat-Feed-Schnittstelle an. Aufgrund des PRE ist die Alginatschicht deutlich von der Feedlösung im Innenkanal der Hohlfaser zu unterscheiden, dies bildet die Grundlage für die Quantifizierung der Schichthöhe. b) Outflow-Effekt: Die Membran wurde mit einer Cross-Flow-Geschwindigkeit von 0,25 m/s überströmt. Das sich schnell bewegende Feed im inneren Kanal erscheint dunkel, während die Alginatschicht aufgrund des Outflow-Effekts hell erscheint.

## 8.2 Korrelation von Filtrations- und MRI-Ergebnissen bei der Dead-End Filtration

Der Aufbau der Fouling-Schicht (Abbildung 8-4) wurde zeitlich aufgelöst durch die genannten MRI-Verfahren für Dead-End Filtrationen bei 100 kPa von zwei unterschiedlichen Feedlösungen (200 mg/l Natriumalginat ohne und mit Zugabe von 2 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$ ) gemessen. Die Foulingsschicht in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  erscheint kompakt und regelmäßig. Dies ist auf die Bildung einer Gelschicht durch die Wechselwirkungen zwischen Alginat (Polyanion) und  $\text{Ca}^{2+}$  (Kation) und die Entstehung einer "Egg-Box-Struktur" zurückzuführen (vgl. Kapitel 6 und 7).

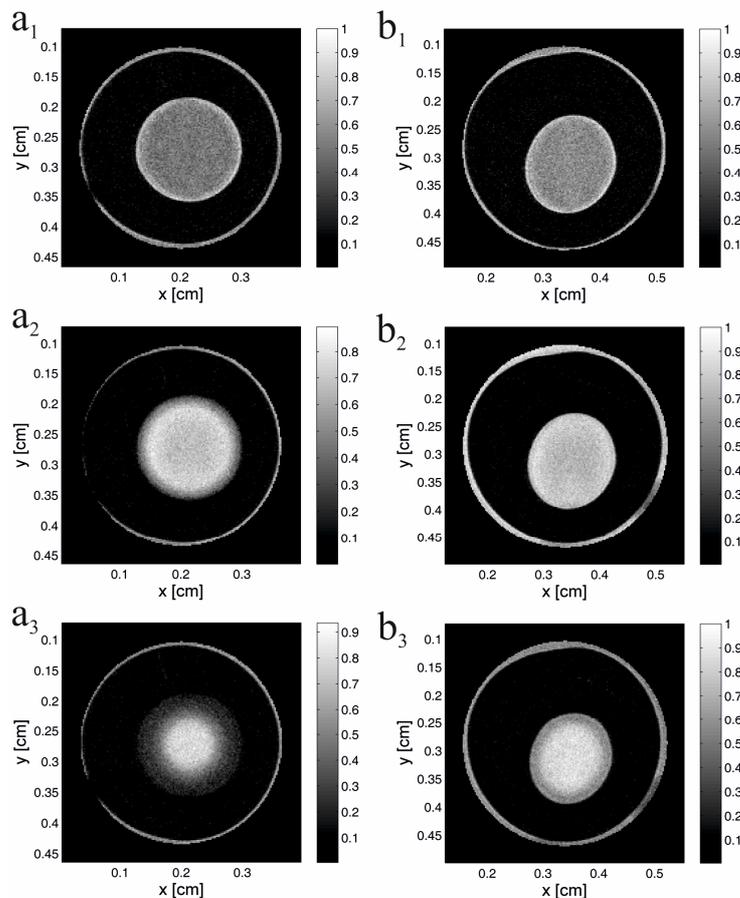


Abbildung 8-4 RARE-Aufnahmen der zeitlichen Entwicklung der Alginatschicht bei der Dead-End Filtration mit und ohne  $\text{Ca}^{2+}$  (a<sub>1</sub>/b<sub>1</sub>: Start, kein Fouling, a<sub>2</sub>/b<sub>2</sub>: nach 3 min, a<sub>3</sub>: nach 52 min, b<sub>3</sub>: nach 71 min Dead-End Filtration). a) Ohne Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  entwickelt sich mit zunehmender Filtrationszeit eine diffuse Schicht, die durch eine kontinuierliche Änderung der Intensitätsskala in den MRI-Bildern gekennzeichnet ist. b) Bei Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  zur Feedlösung ist die Foulingschicht kompakt und vergleichsweise dünn, was auf die Bildung einer Gelschicht hinweist. Hier ändert die Intensität eher stufenförmig.

Über das Auffangen des Permeats während der Filtration in einem Messzylinder konnte der zugehörige Filtratfluss als klassischer Charakterisierungsparameter der Filtration berechnet werden. Die Auftragung der Filtrationsdaten nach dem  $t/V$  über  $V$  Modell der kuchenbildenden Filtration erlaubt einen Vergleich der *in situ* Filtration im Tomographen mit den *ex situ* Filtrationen am Einzelfaserversuchsstand und eine Bewertung der beobachteten Filtrationsmechanismen. Die Kombination aus klassischer Auftragung der Filtratflussdaten und der Foulingschichtdicke durch quantitative MRI-Bildanalyse führt zu einem detaillierten Einblick und Verständnis der bei der Filtration stattfindenden Vorgänge. Die Korrelation zwischen Foulingschichtdicke und Flux zeigt auch den Einfluss der  $\text{Ca}^{2+}$  -Ionen und der damit geänderten molekularen Strukturierung des Alginats (Abbildung 8-5).

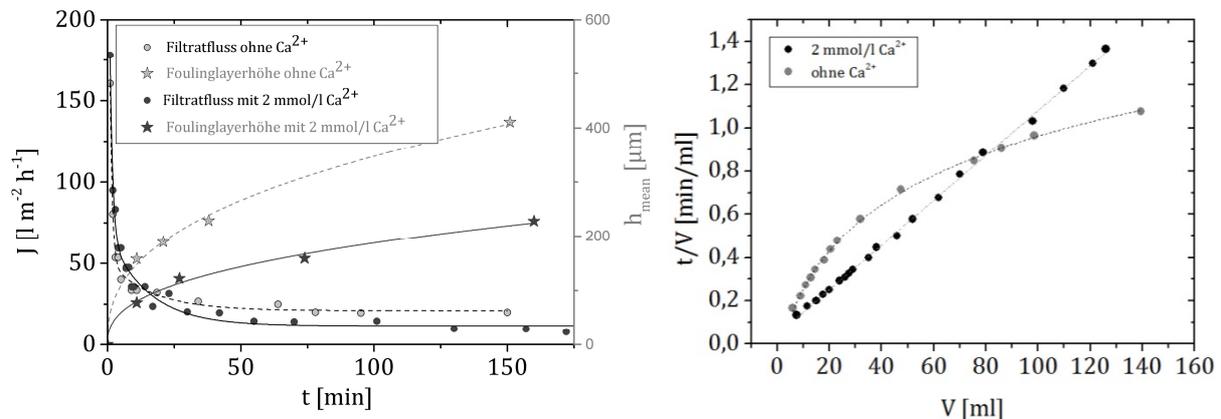


Abbildung 8-5 a) Permeatfluss  $J_p$  (●/●) aus Filtrationsversuchen und Foulingschichtdicke  $h_{mean}$  (★/★) aus der *in-situ* MRI als Funktion der Filtrationszeit  $t$  für eine Dead-End Filtration bei TMP = 1 bar. b) Messdaten im  $t/V$  über  $V$  Diagramm: Die Filtrationsmechanismen ändern sich von Porenverblockung, gefolgt von Kuchenfiltration (● - ohne  $\text{Ca}^{2+}$ ). Die Filtration ist durch reine Kuchenfiltration im Fall von Alginatlösung mit  $\text{Ca}^{2+}$  (●) zu beschreiben.

Die Höhe der Foulingschicht steigt zu Beginn der Dead-End Filtration in beiden Fällen stark an (Abbildung 8-5 a)). In diesem Zeitintervall sinkt der Permeatfluss rapide ab. Nach dieser Anfangsphase sind die Permeatflüsse nahezu konstant, wobei der Filtratfluss für die Filtration von Alginatlösungen ohne  $\text{Ca}^{2+}$  im Vergleich zu Filtration mit  $\text{Ca}^{2+}$  leicht höher ist. Auf der anderen Seite ist die Foulingschicht für die Alginatfiltration mit  $\text{Ca}^{2+}$  wesentlich dünner ausgeprägt als im Falle der Alginatfiltration ohne  $\text{Ca}^{2+}$ . Auf den ersten Blick scheint dies dem geringeren Permeatfluss entgegenzustehen, doch bei näherer Betrachtung der MRI-Bilder weist die Foulingschicht in Abwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  auch eine geringere Dichte und eine deutlich lockerere und diffusere Struktur auf. Dies führt zu einem signifikant niedrigeren Widerstand im Vergleich zur kompakten Gelschicht, die bei der Filtration von Alginat mit  $\text{Ca}^{2+}$  entstanden ist. Dieses Ergebnis ist auch im  $t/V$  über  $V$ -Diagramm offensichtlich: Im Fall der Alginatfiltration mit  $\text{Ca}^{2+}$  kann die Filtration – wie auch bei den *ex situ* Filtrationen beobachtet (vgl. Kapitel 6 und 7) – als Kuchenfiltration beschrieben werden. Bei der Alginatfiltration ohne  $\text{Ca}^{2+}$  ist aufgrund der höheren Steigung zu Beginn der Filtration anzunehmen, dass in dieser Filtrationsphase Porenverblockung stattfindet, gefolgt von einem Kuchenfiltrationsmechanismus. Auch dies entspricht den Erkenntnissen aus den vorangegangenen Kapiteln. Durch die *in situ* Filtration im Tomographen konnte nun zusätzlich die Struktur der zugehörigen Konzentrationspolarisationsschicht genauer erkundet und mit der deutlich geringeren Steigung der Kurve in der zweiten Filtrationsphase im  $t/V$  über  $V$  Diagramm korreliert werden. Einen tieferen Einblick in die Phänomene während der Filtration von Alginat mit keramischen Hohlfasermembranen kann zusätzlich durch die Betrachtung der Strömung im nächsten Kapitel gewonnen werden.

### 8.3 Charakterisierung der Filtration über die Strömung während der Dead-End Filtration

Nicht nur die Struktur der Foulingschicht wird durch die Anwesenheit oder Abwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  während der Filtration von Alginat beeinflusst, auch die Strömungsprofile sowie deren Form sind unterschiedlich und abhängig von der Filtrationsdauer. Während der Dead-End Filtrationen wurden zusätzlich zu den axialen Schnitten zur Beschreibung des Foulingschichtaufbaus und der Struktur der Schicht auch sagittale Aufnahmen der Membran gemacht. Die MSME-Pulssequenz wurde verwendet, um durch Sättigungsstreifen (Abbildung 8-6) 2D-orts aufgelöste Strömungsgeschwindigkeitsprofile  $v_z(x)$  im Modul zu messen.

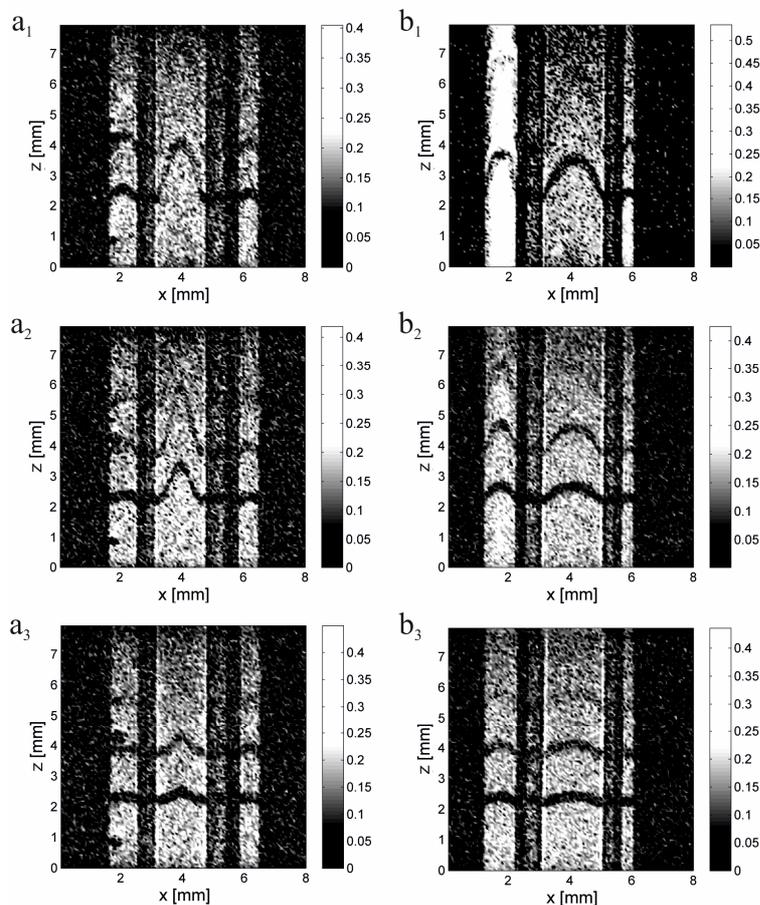


Abbildung 8-6 Die Sättigungsstreifen in MSME-Experimenten zeigen  $v_z(x)$  im Feed- und Permeatkanal des Moduls. a) *In situ* Dead-End Filtration einer Alginatlösung ohne  $\text{Ca}^{2+}$  bei Filtrationszeiten von  $a_1$ : 2 min,  $a_2$ : 22 min,  $a_3$ : 146 min. b) *In situ* Dead-End Filtration mit  $\text{Ca}^{2+}$   $b_1$ : 2 min,  $b_2$ : 21 min,  $b_3$ : 175 min. Die Form der Sättigungsstreifen und dementsprechend der Strömungsprofile hängt eindeutig von der  $\text{Ca}^{2+}$ -Konzentration ab.

Erwartungsgemäß nimmt die Strömungsgeschwindigkeit mit fortschreitender Filtration in beiden Fällen ohne und mit  $\text{Ca}^{2+}$  ab, da die Filtration bei konstantem Druck stattfindet und sich durch die Foulingschicht ein erhöhter Gesamtwiderstand und damit ein geringerer Filtratfluss einstellen. Für Filtrationsbedingungen von Alginate in Gegenwart von  $\text{Ca}^{2+}$  entspricht die Form der Sättigungsstreifen den Erwartungen einer laminaren Rohrströmung. Eine Abweichung der Strömungsprofilform vom laminaren Strömungsprofil im Rohr mit fortschreitender Filtrationszeit kann nicht beobachtet werden. Lediglich die Breite des Feedkanals scheint geringfügig abzunehmen, dies ist auf die Bildung der stabilen Gelschicht in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  zurückzuführen, in der die Strömungsgeschwindigkeit in z-Richtung nahezu null wird (vgl. Abbildung 7-6).

Für die Alginatefiltration ohne  $\text{Ca}^{2+}$  kann ein anderer Charakter des Strömungsprofils identifiziert werden:  $b_1$  zeigt das erwartete Verhalten einer Hagen-Poiseuille-Strömung zu Beginn der Filtration. Bei fortschreitender Filtrationsdauer tritt jedoch eine Änderung der Form der Sättigungsstreifen und damit auch der resultierenden Strömungsprofile auf. Diese weichen deutlich von der Hagen-Poiseuille-Strömung ab (Abb. 8-6 b2 und b3).

An der Membranwand ist die Strömungsgeschwindigkeit in z-Richtung aufgrund der Haftbedingung null. Radial aufgelöste Strömungsgeschwindigkeiten können gemäß Gleichung 34 berechnet werden. Die extrahierten Geschwindigkeitsprofile wurden durch die Hagen-Poiseuille-Gleichung (Abbildung 8-7) modelliert.

$$v_z(x) = v_{z,\max} \left(1 - \left(\frac{x}{X}\right)^2\right) \text{ mit } v_{z,\max} = \left(-\frac{dp}{dz}\right) \frac{x^2}{4\eta} \quad 34$$

Bei der Filtration von Alginate mit  $\text{Ca}^{2+}$  liegt wie erwartet eine gute Übereinstimmung zwischen Messung und Modellierung vor (Abbildung 8-7 a)). Dies ist in Übereinstimmung mit der Vorstellung einer relativ stabilen Gelschicht, die durch das  $\text{Ca}^{2+}$  erhöhten intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Alginatemolekülen zurückzuführen ist. Im Fall der Gelschichtbildung wird angenommen, dass keine signifikante Rückdiffusion von Alginatemolekülen auftritt. Da dem Hagen-Poiseuille-Gesetz die Annahme einer homogenen Flüssigkeit zugrunde liegt, ist der Rückschluss aus den Beobachtungen, dass die Feedviskosität im gesamten Feedkanal über den Querschnitt annähernd konstant ist. Bei der Betrachtung der berechneten Strömungsprofile für die Filtration ohne Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  (Abbildung 8-7 b)) wird eine sehr starke Abweichung vom - auf Basis der maximal gemessenen Geschwindigkeit - berechneten Hagen-Poiseuille-Profil deutlich. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass nicht nur die Struktur der Foulingschicht durch die Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen beeinflusst wird, sondern auch die der Geschwindigkeitsverteilung  $v_z(x)$ .

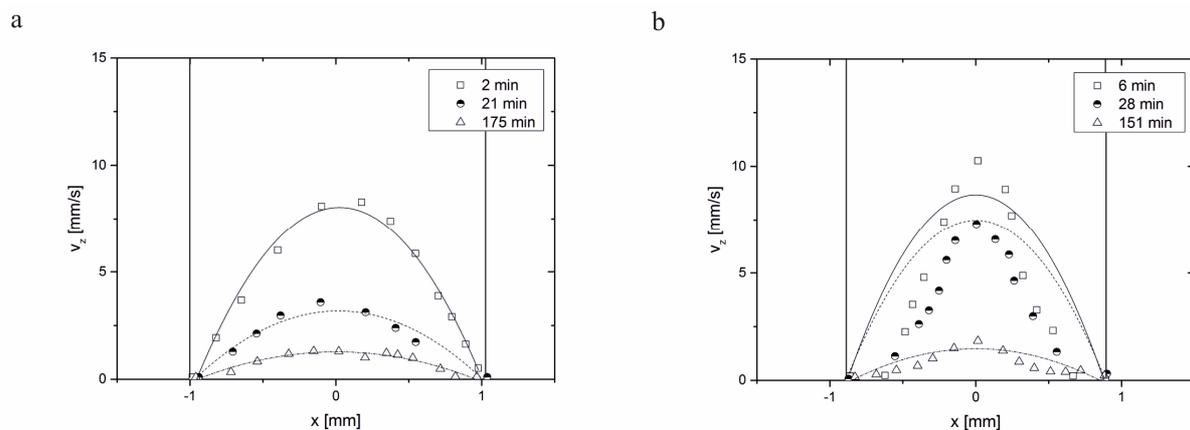


Abbildung 8-7 a) Dead-End Filtration von Alginat mit  $\text{Ca}^{2+}$ . b) Dead-End Filtration von Alginat ohne  $\text{Ca}^{2+}$ . Die Datenpunkte wurden nach Gleichung 32 berechnet. Die Linien geben die zugehörigen Hagen-Poiseulle Geschwindigkeiten wider. Deutliche Abweichungen bei der Filtration ohne  $\text{Ca}^{2+}$  sind evident.

Diese Beobachtung unterstützt die Vorstellung einer ausgeprägten Konzentrationspolarisationsschicht, die bereits als fluide, diffuse Strukturen in den RARE-Bildern zu identifizieren war. Die Alginatkonzentration nimmt zur Membranwand hin zu. Da bekannt ist, dass die Viskosität von Alginatlösungen stark von der Alginatkonzentration abhängt (vgl. Kapitel 6.1), kann die Alginatkonzentration als Viskositätsgradient über den Radius des Feedkanals umformuliert werden. Diese radiale Abhängigkeit der Viskosität ist wahrscheinlich die Erklärung für die Verformung der Strömungsprofile. Die räumlich aufgelöste Messung von Strömungsgeschwindigkeiten ist daher ein wertvolles Werkzeug, um die mikroskopischen Mechanismen und Implikationen in den Filtrationsprozessen zu klären.

## 8.4 Deckschichtbildung während der Cross-Flow Filtration

Die Cross-Flow Filtration unterscheidet sich von der bisher diskutierten Dead-End Filtration vor allem in den Überströmgeschwindigkeiten im Feedkanal der Membran und den damit verbundenen induzierten Scherkräften an der Membranoberfläche, die zu einer verbesserten Entfernung der Ablagerung auf der Oberfläche mit der Folge einer geringeren Ausprägung der Foulingschicht führen. Die Kuchendicke wurde als Funktion der Zeit während der Querstromfiltration mit und ohne  $\text{Ca}^{2+}$  nach den in Kapitel 2.4 vorgestellten Methoden gemessen.

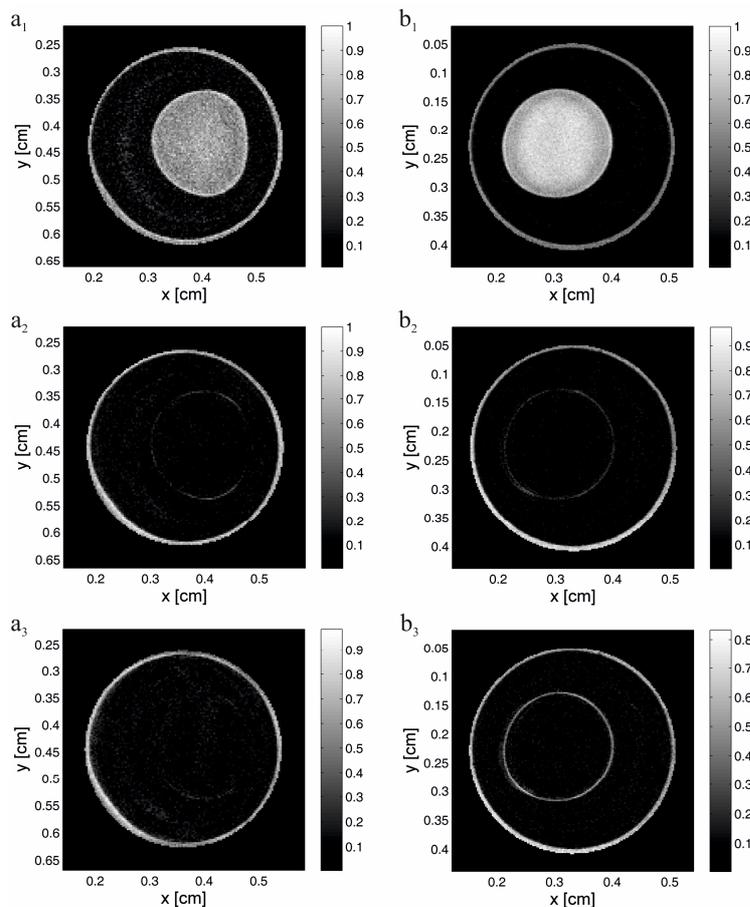


Abbildung 8-8 a) Cross-Flow Filtration ohne  $\text{Ca}^{2+}$ : a<sub>1</sub>) vor der Filtration mit  $v_z = 0$  m/s, a<sub>2</sub>) nach 12 min, a<sub>3</sub>) nach 60 min. Der Foulinglayer ist extrem dünn und kann in den axialen Bildern nahezu nicht identifiziert werden. b) Cross-Flow Filtration mit  $\text{Ca}^{2+}$ : b<sub>1</sub>) vor der Filtration  $v_z = 0$  ml/min, b<sub>2</sub>) nach 11 min, b<sub>3</sub>) nach 60 min. Bei der Filtration einer Lösung mit 200 mg/l Alginate mit 2 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$  kann eine Foulingschicht auf der Membranoberfläche eindeutig nachgewiesen werden.

Zur besseren Analyse wurde die Hohlfaser durch Bildverarbeitung in MATLAB herausgeschnitten. Zu diesem Zweck wurde eine Ellipse derart definiert, dass noch ein geringer Teil des äußeren Permeatkanals in den Bildern sichtbar ist. Dieser Teil erscheint an der Außenseite der Hohlfasern mit hohen Intensitäten und dementsprechend hell. Der innere Kanal weist hohe Intensitäten aufgrund des Wassers in den Bildern a<sub>1</sub>) und b<sub>1</sub>) auf, da diese vor Beginn der Cross-Flow Filtration akquiriert wurden. Die keramische Hohlfaser zeigt geringe Intensitäten aufgrund der geringen transversalen Relaxationszeiten von Wasser in den porösen Strukturen der Faser. Die Bilder a<sub>1</sub>) und b<sub>1</sub>) vor der Filtration zeigen, dass die keramischen Hohlfasern Unterschiede in der Geometrie aufweisen und von einer elliptischen Form abweichen. Zu Beginn der beiden Filtrationsprozesse ist in den Bildern keine Foulingschicht identifizierbar. Während des Filtrationsvorgangs liegt die Cross-Flow-Geschwindigkeit bei 0,4 m/s und ist damit ausreichend hoch, um einen Kontrast über den

Outflow-Effekt zu induzieren (vgl Kapitel 8.1). Somit verschwindet die Bildintensität im Innenkanal der Membran. Mit fortschreitender Filtrationszeit werden bei der Filtration von Alginat mit  $\text{Ca}^{2+}$  höhere Intensitäten an der inneren Membranoberfläche detektiert, die auf eine Alginatfoulingschicht zurückzuführen sind. Das Wachstum der Foulingschicht ist gut zu beobachten und zu quantifizieren. Im Filtrationsversuch ohne  $\text{Ca}^{2+}$  ist dagegen die Foulingschicht extrem dünn und nur schwer identifizierbar. Aufgrund der digitalen Auflösung von  $23,4 \mu\text{m}/\text{Pixel}$  in den vorliegenden MRI-Bildern kann die Foulingschicht für diesen Fall nicht quantifiziert werden. In Abbildung 8-9 sind die Foulingschichtentwicklung und der zeitliche Verlauf des Permeatflusses dargestellt.

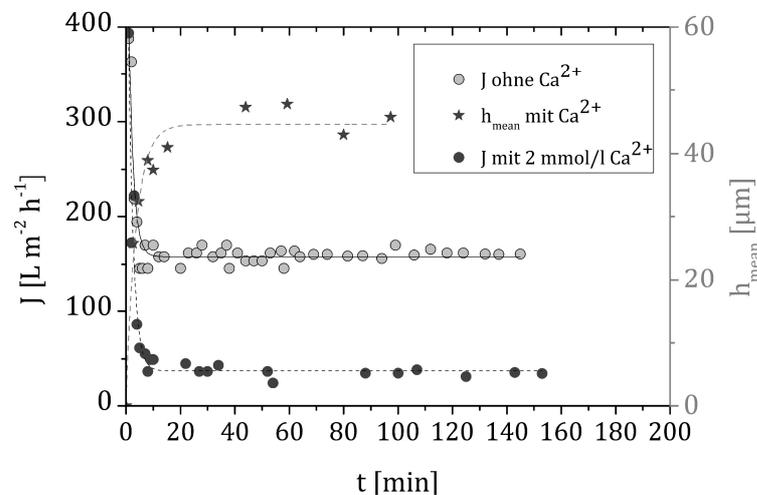


Abbildung 8-9 Zeitlicher Verlauf des Permeatflusses  $J$  und der Foulingschichthöhe  $h_{mean}$  während der Cross-Flow Filtration ( $v_{CF}=0,4 \text{ m/s}$ ) mit  $\text{Ca}^{2+}$  ( $c_{\text{Ca}^{2+}}=2 \text{ mmol/l}$  - ●) und ohne  $\text{Ca}^{2+}$  (○). Der Permeatfluss der Filtration mit  $\text{Ca}^{2+}$  ist deutlich geringer als der Permeatfluss ohne  $\text{Ca}^{2+}$ . Die Konzentrationspolarisationsschicht bei der Filtration ohne  $\text{Ca}^{2+}$  ist zu gering, um detektiert zu werden. Nach 20 min hat die Filtration mit  $\text{Ca}^{2+}$  eine konstante Foulingschichthöhe  $h_{mean}$  (★) von ca.  $45 \mu\text{m}$  erreicht. Die Natriumalginat-Konzentration betrug  $c_{\text{Alginat}}=200 \text{ mg/l}$ .

Der Permeatfluss bei der Filtration mit  $\text{Ca}^{2+}$  ist signifikant niedriger als der Permeatfluss bei der Filtration ohne  $\text{Ca}^{2+}$ . Dies ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus Kapitel 6.4.2. Bei der Filtration ohne  $\text{Ca}^{2+}$  ist eine Foulingschicht kaum nachweisbar, dies erklärt auch den vergleichsweise hohen Filtratfluss, da in diesem Fall die Schwerkkräfte ausreichend sind, um eine ausgeprägte Ablagerung der Alginatmoleküle bzw. die Bildung einer Konzentrationspolarisationsschicht zu verhindern.

Da  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen die Wechselwirkungen zwischen Alginatmolekülen sowie wahrscheinlich auch zwischen der Alginatgelschicht und der Membranoberfläche erhöhen, führt dies auch bei der Cross-Flow Filtration zur Ausbildung einer stabilen Gelschicht. Die Scherkräfte der Strömung sind zu gering, um eine Ablagerung der Alginatmoleküle vollständig zu verhindern. Dass diese Schicht mit hoher Signalintensität im Bild erscheint, untermauert noch einmal die Ergebnisse aus Kapitel 6.4.2 und 7.5, die für die Alginatschicht nach der *ex situ* Dead-End Filtration beobachtet wurden, da hier die Überströmungsgeschwindigkeit deutlich höher gewählt wurde und zudem über den gesamten Filtrationszeitraum wirkte. Zudem deuten die Ergebnisse für den Filtratfluss aus Kapitel 6.4.2 darauf hin, dass auch eine deutliche Erhöhung der Cross-Flow-Geschwindigkeit nicht zu einem deutlich erhöhten Abtrag der Foulingschicht führen würde.



## 9 *In situ* Rückspülung

In den vorangegangenen Kapiteln lag der Fokus der Experimente auf der Bildung der Foulingsschicht und Maßnahmen zur deren Verminderung bspw. durch Scherkräfte auf der Membranoberfläche mittels Cross-Flow Filtration. In diesem Kapitel soll die Rückspülbarkeit der gebildeten Alginatschicht bei der Dead-End Filtration näher diskutiert werden. Der Energiebedarf im Dead-End Betrieb ist mit 0,1-0,5 kWh/m<sup>3</sup> Permeat deutlich geringer als bei der Cross-Flow Filtration (vgl. Kapitel 2) [7]. Die Rückspülung erfolgt im großtechnischen Maßstab im Regelfall mit Permeat. Durch eine kurzzeitige Flussumkehr soll die Deckschicht aufplatzen. Im Anschluss daran wird die Membran mit der Feedlösung überströmt, um den Deckschichtaustrag zu unterstützen [7]. In dieser Arbeit wird aufgrund der geringen Filtratvolumina im Bereich von wenigen 100 mL mit einem externen Rückspülbehälter mit Reinstwasser zurückgespült (vgl. Abbildung 4-1 und Abbildung 4-5). In diesem Kapitel wird u.a. eine Möglichkeit zur Quantifizierung der lokalen Rückspülbarkeit aus MRI Aufnahmen vorgestellt.

### 9.1 Vorgehen bei der *in situ* Rückspülung

Zunächst wurde die Feedlösung mit  $c_{\text{Alginat}} = 0,2 \text{ g/l}$ , Kontrastmittel und  $c_{\text{CaCl}_2} = 0 \text{ mmol/l}$  oder  $c_{\text{CaCl}_2} = 2 \text{ mmol/l}$  bei einem TMP 1 bar im Dead-End Modus filtriert. Im Anschluss an die Filtration erfolgte die Rückspülung. Das Reinstwasser wurde dafür permeatseitig aus dem Rückspülbehälter durch die Membranwand von außen nach innen gedrückt, während der Einlass des Membranmoduls geschlossen war. Als letzten Teil eines Filtrationszyklus wurde die gelockerte Deckschicht für eine Minute mit einer Durchspülung mit Feed aus dem Membraninnenkanal ausgetragen. Währenddessen war der Permeatauslass des Glasmoduls geschlossen. Nach dem Deckschichtaustrag begann ein neuer Filtrationszyklus bestehend aus Filtration, Rückspülung und Austragung. Aufgrund der benötigten Messzeit von 4 min, erfolgte die Erfassung der Bilder im Gegensatz zu den Filtrationsversuchen ohne Rückspülung in diesem Fall im „Stopped-Flow-Modus“. Das bedeutet, dass nach jeder Rückspülung und nach jedem Austrag alle Ventile geschlossen werden und ein nahezu stationärer Zustand des Systems angenommen wird. Bei diesen Bedingungen erfolgte die jeweilige Messung. Der Grund für dieses Vorgehen wird im Folgenden erläutert.

#### 9.1.1 Bildkontrast und -analyse

Zur *in situ* Analyse der Rückspülbarkeit ist eine gezielte Auswertung des membranannenen Bereichs notwendig, um beurteilen zu können, inwieweit die Foulingsschicht durch die Rückspülung vollständig abgelöst werden konnte. Da die Rückspülung dazu führt, dass sich die während der Filtration regelmäßig erscheinenden Strukturen der Foulingsschicht unregelmäßig ablösen, lässt sich der Prozess nicht mehr durch die Auswertemethodik aus

Kapitel 8 beschreiben. Diese Problematik wird durch Abbildung 9-1 verdeutlicht. Aufgrund der Unregelmäßigkeiten und Turbulenzen bei der Ablösung der Alginatgelschicht sind Strukturen oder Strömungsgeschwindigkeiten im Hohlfaserlumen bei der Rückspülung kaum mehr quantifizierbar. Dies führt zur Notwendigkeit, die *in situ* Rückspülungsversuche im „Stopped-Flow-Modus“ durchzuführen.

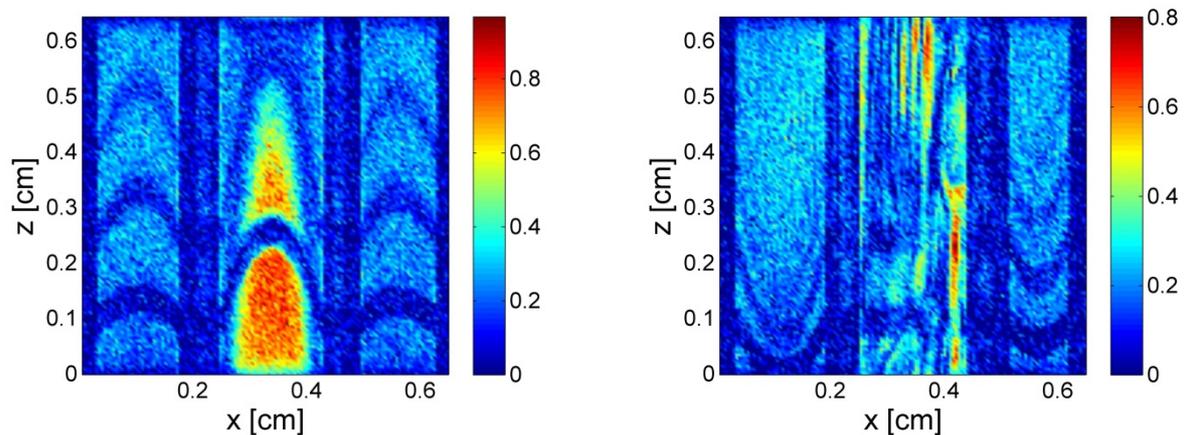


Abbildung 9-1 Links: Sagittaler Schnitt mit Sättigungsstreifen aufgrund vorhergehender axialer Schnitte bei einer Filtration mit 0,2 g/l Alginat und 2 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$ ; die Strömungsprofile fließen in Richtung des Permeatauslasses. Rechts: sagittaler Schnitt bei einer Rückspülung von 4 min nach 20 min Dead-End Filtration von 200 mg/l Natriumalginat und 2 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$ . Pulssequenz: MSME mit  $T_R = 1000 \text{ ms}$  und  $\tau_E = 3,645 \text{ ms}$ . Der Verlauf der Strömung ist im Permeatkanal des Moduls ist durch die Rückspülung entgegengesetzt der Fließrichtung während der Filtration. Während im Permeatkanal definierte Strukturen die Geschwindigkeitsanalyse erlauben, ist im Feedkanal die Verformung der Strömung durch die geometrischen Eigenschaften nicht länger gegeben.

Der Bereich in der Nähe der aktiven Schicht auf der Innenseite der Membran ist hierbei von besonderem Interesse. Diese Region enthält die wichtigsten Informationen zur Beurteilung des Rückspülverhaltens der Membran, so dass für diesen Fall eine dedizierte Bildverarbeitung in MATLAB entwickelt wurde (Abbildung 9-2): Akkumuliertes und durch Rückspülung entferntes Alginat nahe der aktiven Schicht wurde auf der inneren Oberfläche der Membran quantifiziert.

Da auch bei diesen Filtrationen MIONs als Kontrastmittel verwendet werden, ist es für eine genaue Quantifizierung der Foulingrückstände nach der Rückspülung erforderlich, die ursprüngliche Membrangeometrie am interessierenden Abschnitt der Membran als Ausgangspunkt zu definieren. Die Membrangeometrie wurde daher durch eine MRI Aufnahme während der Wasserwertbestimmung vor Beginn der Filtration bestimmt und dient danach als Referenzgeometrie für die folgenden Filtrations- und Rückspülungsversuche.

Im ersten Schritt werden die Bildpunkte, die außerhalb der Hohlfasermembran liegen aus dem axialen Bild ausgeschnitten und im Folgenden nicht weiter betrachtet. Die verbleibenden Bildpunkte werden mit Hilfe eines Schwellwerts, der 30% der maximalen Signalintensität beträgt, aufgeteilt. Demnach werden nur die signalreichen Voxel des Membranlumens betrachtet, und die Voxel der dunklen Membran werden vernachlässigt.

Durch das Ausschneiden des Membranlumens ist die äußere Grenze des interessierenden Bereichs (ROI) festgelegt, die die aktive Schicht der Hohlfaser beschreibt. Im Anschluss kann die zweite (innere) Grenze des interessanten Bereichs definiert werden, die eine Radiusdifferenz von 0,3 mm zur vorerst festgelegten äußeren Grenze hat. Der ausgeschnittene Bereich, der durch die beiden Grenzen definiert wird, wird im folgenden ROI genannt.

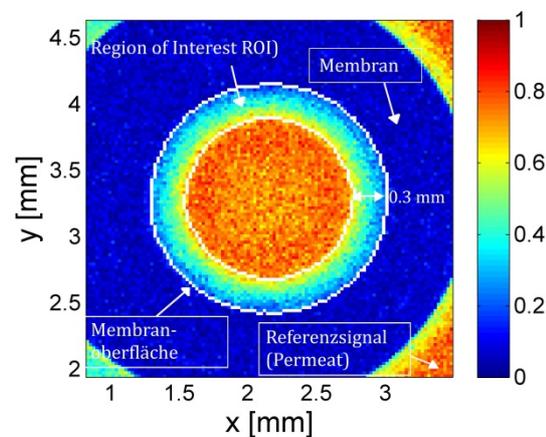


Abbildung 9-2:  $S_{ROI,m}/S_{P,m}$  wird auf Basis der mittleren Werte der beiden ROIs berechnet. Das Signal  $S_{ROI,m}$  wird zwischen der äußeren Grenze (Membranoberfläche) und einer inneren Grenze (innerhalb des Membranlumens) gemessen. Die Signalintensität  $S_{P,m}$  wird im Bereich des Permeats gemessen.

Eine Variation des radialen Abstandes der beiden Grenzen zeigte einen verschobenen, aber ähnlichen Trend des Verlaufs der Signalintensitätsverhältnisse mit und ohne  $Ca^{2+}$ . Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei einem größeren Abstand mehr und bei einem geringeren Abstand der Grenzen weniger der Feedlösung zugeordnete Voxel berücksichtigt werden und dementsprechend die mittleren Signalintensitäten der ROI ( $S_{ROI,m}$ ) steigen bzw. sinken.

Die  $S_{ROI,m}$  werden auf die mittlere Permeat-Signalintensität ( $S_{P,m}$ ) bezogen. Dies erfolgt für jedes Bild separat, so ist eine Normierung der Signalintensitäten möglich, da davon ausgegangen werden kann, dass sich im Permeatkanal nur Wasser befindet und dies somit als konstanter Wert herangezogen werden kann. Auf diese Weise ist ein Vergleich zwischen verschiedenen experimentellen Aufbauten und MRI-Parametern möglich.

Die Foulingschicht aus Natriumalginat und Kontrastmittel zeigt eine verminderte Signalintensität aufgrund des negativen Kontrastes der MIONs. Daher stellt sich mit steigendem Anteil an Alginat und MIONs in der ROI ein geringerer Wert für  $S_{ROI,m}/S_{P,m}$  ein. Auf der anderen Seite zeigt ein höherer Wert von  $S_{ROI,m}/S_{P,m}$  eine effektivere Reinigung an, da höhere Signalintensitäten aufgrund geringerer Konzentrationen des Kontrastmittels auftreten. Ein Verhältnis  $S_{ROI,m}/S_{P,m} > 1$  bei der Akquisition des Referenzbildes vor Versuchsstart ist auf die unterschiedlichen magnetischen Suszeptibilitäten der keramischen Hohlfaser und der wässrigen Feedlösung zurückzuführen, dies führt zu einer Signalüberhöhung an der Grenzfläche zwischen Membran und Feed.

## 9.2 Ergebnisse zur *in situ* Rückspülung

Die Bildung von Foulingschichten im Dead-End-Betrieb wurde analog zu Kapitel 8.2 für zwei Alginatlösungen mit und ohne Zugabe von  $Ca^{2+}$  bei einem konstanten Transmembrandruck (TMP) von 100 kPa durchgeführt. Die Struktur der Fouling- bzw. Konzentrationspolarisationsschicht unterscheidet sich, wie in den vorangegangenen Kapiteln gezeigt, deutlich für die beiden Feedlösungen.

In diesem Teil der Arbeit erfolgt die Quantifizierung jedoch nicht direkt über die Höhe der gebildeten Schicht, sondern über das Signalintensitätsverhältnis  $S_{ROI,m}/S_{P,m}$ . Dieses spiegelt das gleiche Verhalten, wie in Kapitel 8.2 wider. Für die Filtration von Alginat ohne  $Ca^{2+}$  ergibt sich ein deutlich geringeres  $S_{ROI,m}/S_{P,m}$  im Vergleich zur Filtration mit  $Ca^{2+}$  (Abbildung 9-3).

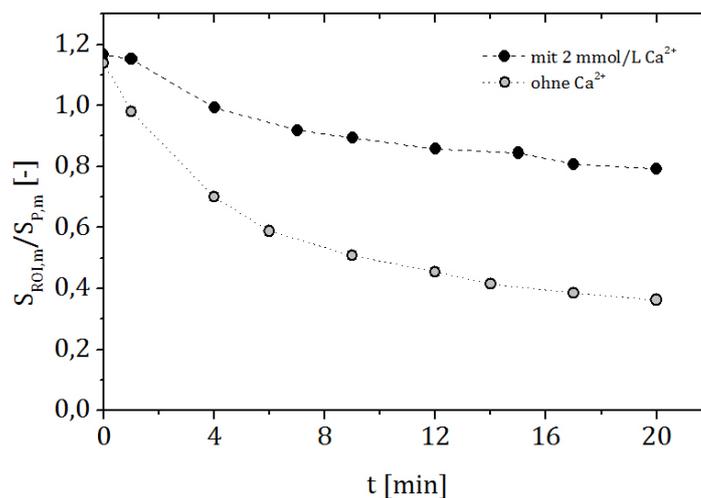


Abbildung 9-3:  $S_{ROI,m}/S_{P,m}$  als Funktion der Zeit für die Dead-End Filtration von 200 mg/l Alginat mit (●) und ohne (○) Zugabe von  $Ca^{2+}$ . Das Signalverhältnis  $S_{ROI,m}/S_{P,m}$  nimmt für beide Feedlösungen ab, allerdings ist die Abnahme für die Feedlösung ohne  $Ca^{2+}$  deutlich ausgeprägter.

Beide Dead-End Filtrationsversuche begannen mit dem gleichen  $S_{ROI,m}/S_{P,m} > 1$ , da die mittlere Signalintensität in der ROI durch die Suszeptibilitätsartefakte mit hohen Signalintensitäten an der Grenzfläche zwischen keramischer Hohlfasermembran und der Feedlösung erhöht wird. Der zeitliche Verlauf des Signalintensitätsverhältnisses zeigt eine progressive Abnahme, da sich mit fortschreitender Filtration immer mehr Alginat und Kontrastmittel auf der Membranoberfläche ansammelt.

Da die kompakte und regelmäßige Gelschicht in Anwesenheit von  $Ca^{2+}$  eine geringere Höhe besitzt (vgl. Kapitel 8.2) und damit eine geringere Fläche im ROI einnimmt als die diffuse Konzentrationspolarisationsschicht ohne Zugabe von  $Ca^{2+}$  zur Feedlösung, führt dies zu einer geringeren Abnahme der  $S_{ROI,m}/S_{P,m}$  im Fall der Gelschichtbildung.

Dieser Vergleich zeigt, dass beide Methoden zur Quantifizierung der Fouling-Bildung in den MRI-Bildern geeignet sind. Allerdings ist die neue numerische Methode auch zur Beschreibung unregelmäßiger Fouling-Schichten geeignet.

Nach 20 min Dead-End Filtration wurde eine Rückspülung mit VE-Wasser als Rückspülmedium durchgeführt (Rückspüldruck: 100 kPa; Rückspüldauer: 2s (ohne  $Ca^{2+}$ )/1 min (mit  $Ca^{2+}$ )). Die teilweise abgelöste Foulingschicht wurde nach der Rückspülung durch einen Forward-Flush ausgespült. Die Effektivität der Rückspülung wurde durch das in Kapitel 9.1.1 beschriebene Verfahren ausgewertet (Abbildung 9-4 und Abbildung 9-5). Aufgrund der geringen Rückspül- und Austragsdauern erfolgte die Versuchsdurchführung im „Stopped-Flow“ Modus. Exemplarisch sind für jeden Prozessschritt Aufnahmen in Abbildung 9-4 dargestellt.

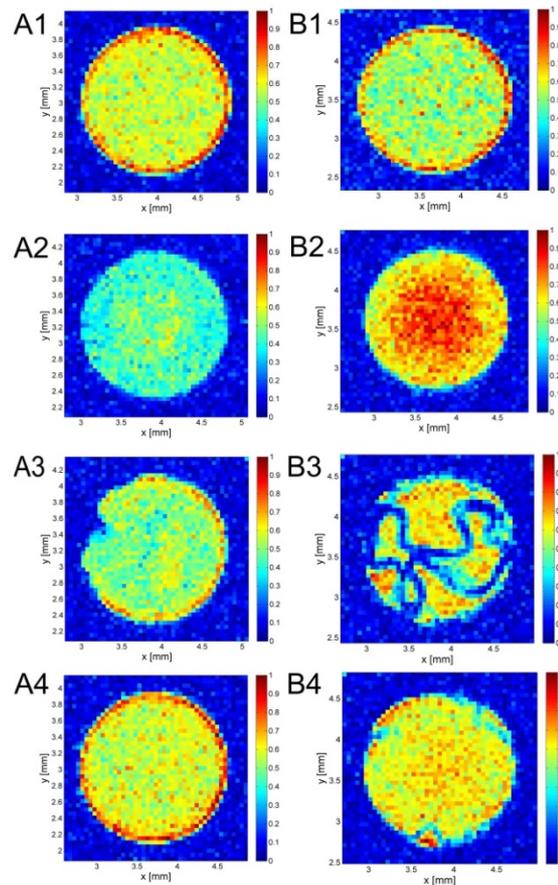


Abbildung 9-4: MRI-Aufnahmen des Membraninnenkanals für die Dead-End Filtration und Rückspülung von 200 mg/l Natriumalginat ohne (A) und mit (B) 2 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$ . Die Aufnahmen zeigen die ersten vier Prozessschritte. Vor der Filtration (1) nach 20 min Dead-End Filtration (2), nach der Rückspülung (3) und nach dem Austrag (4). A1/B1: Neue Membran vor der Filtration. A2: Diffuse, über den gesamten Innenkanal der Membran verteilte Konzentrationspolarisationsschicht. B2: Die kompakte Gelschicht auf der Membranoberfläche ist aufgrund des fehlenden Kontrastunterschiedes zur Membran nur schwer zu identifizieren. A3: Nach der Rückspülung sind auf der linken Membranoberfläche noch Reste der Rückstände der Alginatschicht und des Kontrastmittels sichtbar. B3: Die kompakte und strukturierte Gelschicht wurde zu großen Teilen von der Membranoberfläche abgelöst, die Struktur bleibt zusammenhängend. A4: Die diffuse Alginatschicht konnte durch die Überströmung nahezu vollständig entfernt werden. B4: Die Alginatgelschicht konnte auch nach der Überströmung nicht vollständig abgetragen werden. Es sind noch Reste an der Membranoberfläche identifizierbar.

Abbildung 9-5 zeigt die Ergebnisse der Auswertung der Signalintensitätsverhältnisse für die unterschiedlichen Prozessschritte.

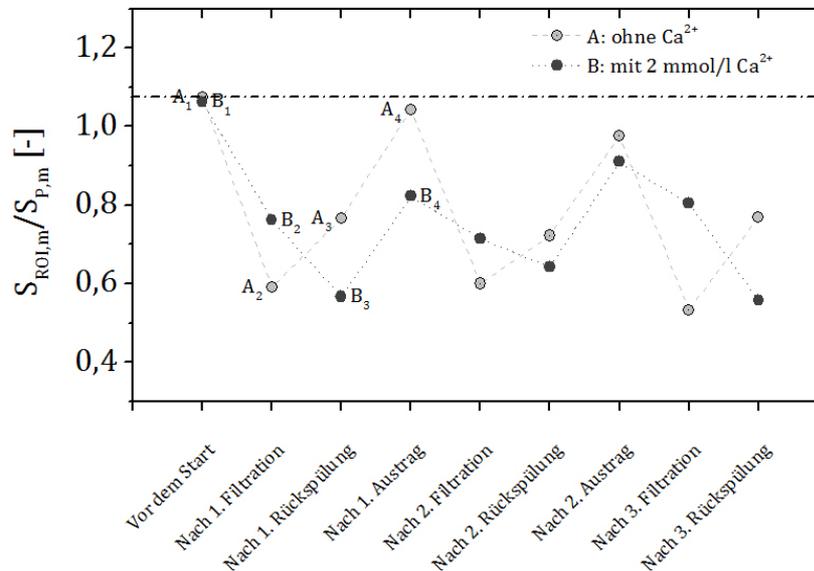


Abbildung 9-5:  $S_{ROI,m}/S_{P,m}$  für die verschiedenen Prozessschritte bei der Dead-End Filtration und Rückspülung von 200 mg/l Natriumalginat mit 2 mmol/l (●) und ohne (○)  $Ca^{2+}$ . In beiden Fällen ist eine deutliche Abnahme der Rückspülbarkeit im Sinne einer unvollständigen Regenerierung der Signalintensität zu beobachten. Der Rückgang des Signalintensitätsverhältnisses ist im Fall der Gellayerbildung ausgeprägter im Vergleich zur Konzentrationspolarisation.

Wie in Abbildung 9-2 bereits genauer beschrieben, sinkt das Signalintensitätsverhältnis nach dem Start der Dead-End Filtration für beide Feedlösungen (Abbildung 9-5 A2, B2). Die unterschiedlichen Strukturen der beiden Alginatschichten verhalten sich auch bei der Rückspülung unterschiedlich: Die lose und diffuse Konzentrationspolarisationsschicht konnte nach nur 2 s Rückspülung sehr gut entfernt werden (Abbildung 9-5, A3). Lediglich geringe Anteile der Alginatschicht können durch die Rückspülung nicht abgetragen werden, so dass die Signalintensität nicht vollständig wiederhergestellt wird. Nach dem ersten Spülen konnte das Signalintensitätsverhältnis allerdings nahezu vollständig wiederhergestellt werden (Abbildung 9-5, A4). Filtrationszyklus (Dead-End Filtration, Rückspülung und Austragung) wurde dreimal wiederholt. Das Signalintensitätsverhältnis nach der Austragung sinkt mit fortlaufenden Filtrationszyklen. Dies verdeutlicht, dass nach jedem Rückspülzyklus die Rückspülbarkeit abnimmt. Ein weiterer Grund für die abnehmende Rückspülbarkeit könnte die Porenverblockung im Fall der Filtration ohne  $Ca^{2+}$  sein (vgl Kapitel 6, 7 und 8). Hierdurch erhöht sich der Widerstand des Systems und erschwert die Rückspülung und Abtragung der Alginatschicht.

Für die Filtration mit  $\text{Ca}^{2+}$  sinkt das Signalintensitätsverhältnis unerwarteter Weise nach der Rückspülung weiter ab (Abbildung 9-5, B3). Die Gelschicht bildet auch nach der Rückspülung eine noch zusammenhängende Struktur aus (Abbildung 9-4, B3). Da die Gelschicht nur partiell von der Membranoberfläche abgelöst werden konnte, liegt der Schluss nahe, dass die permeatseitige Rückspülung ungleichmäßig erfolgt ist. Eine mögliche Erklärung ist eine radiale Verteilung der lokalen Widerstände der Membran und und folglich eine ungleichmäßige Strömungsaufteilung bei der Rückspülung. Diese könnten durch lokal variierende Porenverteilungen, wie sie in  $\mu\text{CT}$  und REM Aufnahmen (Abbildung 5-3 und Abbildung 5-4) zu entnehmen sind, oder Unregelmäßigkeiten in der aufgebauten Gelschicht hervorgerufen werden. Auch besteht die Möglichkeit, dass es bei einer Rückspülung zum Quellen der Alginat-schicht t.

Ein weiterer Grund für das unerwartet niedrige Signalintensitätsverhältnis könnte der Eintrag von abgelösten Foulingschichten aus anderen Abschnitten der Membran in die untersuchte Region sein. Da sich bei allen drei Rückspülzyklen das qualitativ gleiche Verhalten zeigt, scheint dies gegen letztere Begründung zu sprechen. Das Signalintensitätsverhältnis im ROI ist nach dem Austrag (Abbildung 9-4, A4) zwar höher als nach der Filtration, steigt allerdings nicht so stark wie im Fall der Konzentrationspolarisation. Dies deutet darauf hin, dass in diesem Fall die Gelschicht nicht komplett entfernt werden kann. Aufschluss über die integrale Wirkung der Rückspülung erlaubt das Verhältnis aus dem erzielten Filtratfluss nach der Rückspülung bezogen auf den initialen Reinstwasserfluss (vgl. Abbildung 9-6). Durch Auswertung der Filtrationsdaten wird deutlich, dass bei der Alginatfiltration ohne  $\text{Ca}^{2+}$  durch die Rückspülung nur ca. 30% des initialen Reinstwasserflusses wiederhergestellt werden können. Dies war aus den erhaltenen MRI Daten nicht ersichtlich. Hierbei ist jedoch zu bedenken, dass die Auswertung der Konzentrationspolarisations- bzw. Gelschichthöhe und Struktur keine Aussagen über die Mechanismen der Porenverblockung erlauben. Somit ist gegenwärtig eine alleinige Auswertung der MRI-Aufnahmen nicht ausreichend zur Beurteilung der Rückspülbarkeit, da diese den Teil des Foulings, der durch innere Adsorption oder Porenverblockung zu einer Reduktion des Filtratflusses führt, nicht abbildet. Dieser meist irreversible Anteil kann zurzeit nur über die integrale Auswertung der Filtrationsdaten erfolgen (Abbildung 9-6).

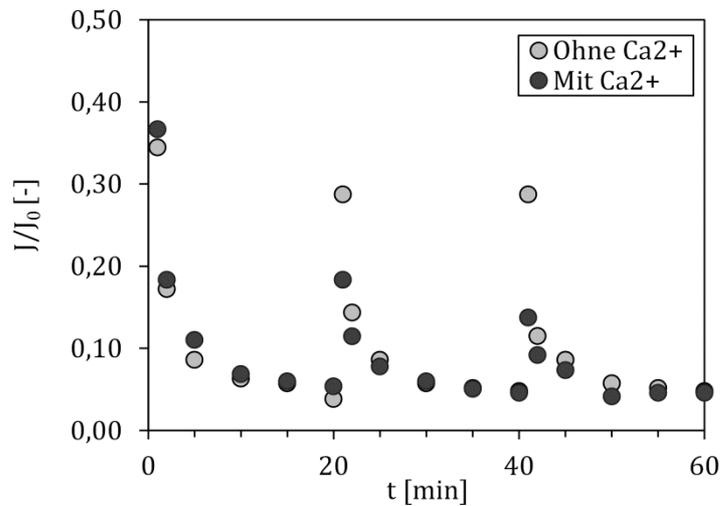


Abbildung 9-6 Normierte Filtratflüsse für die betrachteten Rückspülversuche bei der Filtration von 200 mg/l Natriumalginat (●) mit und (○) ohne  $\text{Ca}^{2+}$ . Es ist zu beachten, dass die Filtration nicht nach jeder Rückspülung direkt wieder gestartet wurde, sondern aufgrund der „Stopped-Flow“ Messungen zunächst die MRI-Aufnahmen erstellt wurden. Auf der Abszissenachse stellt  $t$  daher die Filtrationszeit bereinigt um die Aufnahmedauer der MRI Bilder dar.

Auch die Auftragung der Filtrationsdaten zeigt bei den gewählten Filtrations- und Rückspülparametern eine leicht schlechtere Rückspülbarkeit der Alginatgelschicht im Vergleich zur Konzentrationspolarisationsschicht. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen für die Rückspülung bei der In/Out Filtration am Einzelfaserversuchsstand. Hier konnte generell ein Trend festgestellt werden, dass eine kürzere aber dafür häufigere Rückspülung effektiver war als eine längere Rückspüldauer mit größeren Filtrationsintervallen.



## 10 Längeneffekte bei der Dead-End Filtration von Alginatlösungen

Wie in Kapitel 2.1.10 beschrieben führen Strömungseffekte bei der Dead-End Filtration mit Hohlfasermembranen zu einer heterogenen Deckschichtausprägung. Diese wurde sowohl indirekt über die Messung der permeierenden Komponenten in unterschiedlichen Regionen des Permeats [65] als auch mittels Modellierungen [69] und Simulationen [70] untersucht. Die direkte Messung der Längenabhängigkeit der Deckschichthöhe in Hohlfasermembranen gestaltet sich aufgrund der bereits diskutierten Probleme der konventionellen Analytik (z.B. REM, u.a.) schwierig. Eine Erweiterung des im Verlauf dieser Arbeit entwickelten *in situ* Filtrationsaufbaus um eine Vorrichtung zur reproduzierbaren Verschiebung des Membranmoduls innerhalb des Tomographen ermöglicht eine nicht invasive, zeitlich und örtlich aufgelöste Beobachtung der Alginatschichtbildung während der Filtration. Das Vorgehen sowie erste, vorläufige Ergebnisse der Messungen die im Rahmen der Masterarbeit von Frau Katharina Beller erhalten wurden, werden in diesem Kapitel beschrieben.

### 10.1 Vorgehen bei der Untersuchung der Längenabhängigkeit

Zur Untersuchung der Längenabhängigkeit bei der Filtration von Alginatlösungen, ist eine Vorrichtung konstruiert und gefertigt worden, die eine reproduzierbare Verschiebung des Membranmoduls innerhalb des Tomographen ermöglicht (Abbildung 10-1). Die Vorrichtung ist für einen leichteren Einbau in den Tomographen dreiteilig aufgebaut und besitzt eine durchgängige Bohrung für den Feedschlauch. Zur Vermeidung von Beeinträchtigungen im Bereich des sensitiven Messbereichs ist der vordere Teil der Verschiebestange aus Teflon gefertigt. Das Teflonstück der Vorrichtung weist eine Vertiefung für einen Schlauchverbinder auf, der den Feedschlauch mit dem Glasmodul verbindet. Die Vertiefung, in die der Schlauchverbinder eingebracht werden kann, dient der Fixierung des Glasmoduls. Das Teflonstück kann auf der anderen Seite mit zwei weiteren Verbindungsstücken aus Aluminium verlängert werden. Mit Hilfe einer Skala am dritten Stück der Vorrichtung kann die Positionierung des Glasmoduls im MRI mit zwei höhenverstellbaren Gewindestangen reproduzierbar eingestellt werden.

## Vorgehen bei der Untersuchung der Längenabhängigkeit



Abbildung 10-1 Vorrichtung zur reproduzierbaren Verschiebung des Membranmoduls während der Filtration im 200 MHz Tomographen

Nach dem Einbau des Filtrationsmoduls in den 200 MHz Tomographen erfolgt zunächst die Bestimmung der Reinstwasserpermeabilität der verwendeten Membran. Im Anschluss daran wird der jeweilige Filtrationsversuch durchgeführt. Für die Versuche wurden wie in den vorangegangenen Kapiteln 200 mg/l Natriumalginat mit und ohne Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  verwendet. Da innerhalb der ersten Stunde der Filtration der Permeatfluss aufgrund der Konzentrationspolarisation bzw. in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  aufgrund der Gelschichtbildung stark abnimmt, wurden innerhalb dieses Zeitraums das Modul nicht verschoben, sondern MRI-Messungen an einer festen Stelle des Moduls durchgeführt. Erst nach dieser Einlaufzeit wurde das Modul für die Messung der Längenabhängigkeit im 200 MHz Tomographen ausgehend vom Feedeinlass verschoben. Da jeder Durchlauf (von  $z = 0$  cm zu  $z = 29$  cm; vgl. Abbildung 4-6) je nach Anzahl der gemessenen Positionen und der MRI-Parameter eine gewisse Messdauer benötigt, existieren sowohl lokale als auch zeitliche Unterschiede zwischen den Messpunkten. Nachdem die oberste Position gemessen wurde, wird im nächsten Durchlauf wieder mit der untersten Position am Feedeingang begonnen. Zur Bestimmung der Deckschichthöhe wurde die Turbo-RARE Sequenz verwendet (Tabelle 6).

Tabelle 6 Parameter der Turbo-RARE Experimente

$T_R$ [ms]	$T_E$ [ms]	FOV [mm]	Schicht- dicke [mm]	Image- matrix	Signal- mittelun- gen	RARE- Faktor	Aufnahme- dauer
1000	8	8,5 x 8,5	1	256 x 256	4	8	4 min 16 s

## 10.2 Erste Ergebnisse zur Längenabhängigkeit

Die zeit- und ortsabhängige Entwicklung bei der Filtration von 200 mg/l Natriumalginat zeigt die erwarteten Abhängigkeiten der Filtration von der Länge (Abbildung 10-2). Bei der Interpretation ist zu bedenken, dass innerhalb eines Laufs die Messzeit von der ersten bis zur letzten Verschiebeposition ca. 45-50 min beträgt. Dementsprechend gibt es eine Überlagerung zwischen zeit- und ortsabhängigen Phänomenen in den Messpunkten in Abb. 10-3. Der erste Datenpunkt des ersten Laufes an der Einlassposition erfolgte nach einer Stunde Filtration, dementsprechend wurde die Aufnahme der letzten Position  $z$  des ersten Laufes nach 1 Stunde und 45 min Filtration aufgenommen. Der zeitliche Abstand zwischen den MRI Aufnahmen an gleicher Position  $z$  ist jedoch konstant.

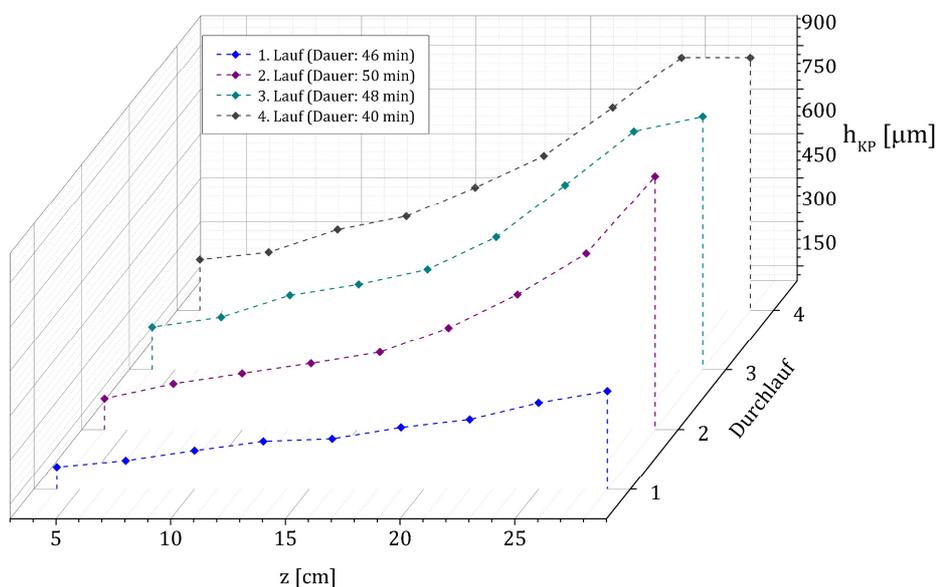


Abbildung 10-2 Längen- und zeitabhängige Entwicklung der Konzentrationspolarisationsschichthöhe  $h_{KP}$  bei der Dead-End Filtration von 200 mg/l Natriumalginat ohne  $\text{Ca}^{2+}$  ( $TMP = 1$  bar). Der Membrandurchmesser beträgt 2 mm. Ein „Lauf“ bezeichnet die Zeitspanne eines kompletten Durchlaufs von der Bildaufnahme der Einlassposition ( $z = 1$  cm) bis zur Position ( $z = 29$  cm). Das Modul muss zu diesem Zweck in jedem Durchlauf 9 Mal verschoben werden, da jeweils drei axiale Schnitte im Abstand eines Zentimeters gleichzeitig aufgenommen werden können. Start der Messung erfolgte nach einer Stunde Filtration.

Die fluide Alginatkonzentrationspolarisationsschicht nimmt entlang der Membranlänge und der Filtrationszeit deutlich zu und lässt sich anhand der Alginatschichthöhe  $h_{KP}$  quantifizieren (Abbildung 10-2). Bei einer Alginatschichthöhe  $h_{KP}$  von 800  $\mu\text{m}$  ist der komplette Innenkanal der Hohlfaser (Durchmesser 1,6 mm) zugesetzt. Mit fortschreitender

Filtrationszeit setzt sich das Modul ausgehend vom Permeatauslass ( $z = 29$  cm) hin zu  $z = 1$  cm zu. Diese Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der indirekten Messungen und Modellvorstellung von van de Ven et al. [65] für die Filtration von Huminsäure und der Modellierung von Panglich et al. [69]. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Postulat der fluiden Struktur der Alginatschicht. Selbst die geringe Strömungsgeschwindigkeit während der Dead-End Filtration reicht aus, um einen konvektiven Transport der Alginatmoleküle und des Kontrastmittels längs der Faserrichtung zu bewirken. Eine Messung der Geschwindigkeitsprofile zeigte die gleichen Abweichungen vom Hagen-Poiseuille-Profil wie bei den in Kapitel 8.3 gezeigten Ergebnissen. Diese ist so bislang noch nicht in der erwähnten Literatur zur Modellierung der Längenabhängigkeit bei der Filtration berücksichtigt worden. In den Bereichen, in denen die Konzentrationspolarisationsschicht über den gesamten Faserdurchmesser verteilt ist, wird die Strömungsgeschwindigkeit nahezu null.

Eine erste Auswertung der Gelschichthöhe für die Filtration einer Lösung mit 200 mg/l Alginat mit 2 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$  (Abbildung 10-3) zeigt ebenfalls eine geringe Längen- und Zeitabhängigkeit. Auch hier sind die Messpunkte zeitlich und örtlich verknüpft.

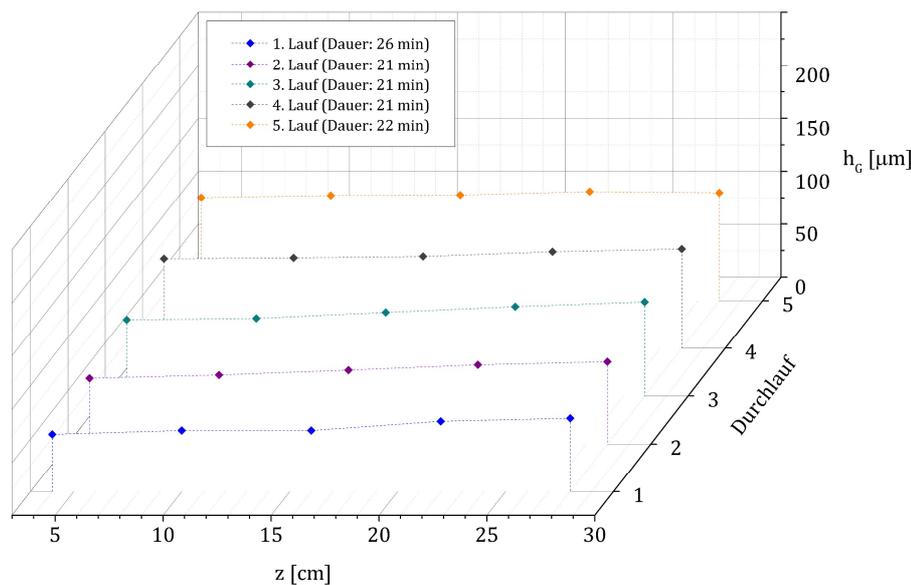


Abbildung 10-3 Längen- und zeitabhängige Entwicklung der Alginatgelschichthöhe  $h_D$  bei der Dead-End Filtration von 200 mg/l Natriumalginat mit 2 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$  ( $TMP = 1$  bar). Der Membrandurchmesser beträgt 2 mm. Ein „Lauf“ bezeichnet die Zeitspanne eines kompletten Durchlaufs von der Bildaufnahme der Einlassposition ( $z = 1$  cm) bis zur Position ( $z = 29$  cm). Das Modul muss zu diesem Zweck in jedem Durchlauf 9 Mal verschoben werden, da jeweils drei axiale Schnitte im Abstand eines Zentimeters gleichzeitig aufgenommen werden können. Start der Messung erfolgte nach einer Stunde Filtration.

Wie bereits in Kapitel 8.1.1 festgestellt wurde, ist auch in diesem Fall die in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  gebildete Alginatgelschicht deutlich kompakter verglichen mit den Ergebnissen für die Filtration ohne Calciumzugabe. Des Weiteren ist die Längenabhängigkeit der Schicht bei weitem nicht so stark ausgeprägt. Die geringen Scherkräfte während der Dead-End Filtration sind nicht ausreichend, um einen Transport bereits abgelagerter Alginatkomplexe zu erreichen. Die Gelschicht ist deutlich kompakter als die Konzentrationspolarisationsschicht, was in einer geringeren Höhe resultiert. Die ermittelten Werte der Alginatgelschichthöhe sind in guter Übereinstimmung mit denen in Kapitel 8.1.1. Bei der Filtration von Alginat mit  $\text{Ca}^{2+}$  lassen sich die resultierenden Strömungsprofile gut mit einer Hagen-Poiseuille-Strömung beschreiben.

Aus diesen ersten Ergebnissen, die im Laufe weiterer Arbeiten noch bestätigt werden müssen, kann in einem ersten Ansatz folgende Modellvorstellung für die längenabhängige Entwicklung der Alginatschicht abgeleitet werden (Abbildung 10-4).

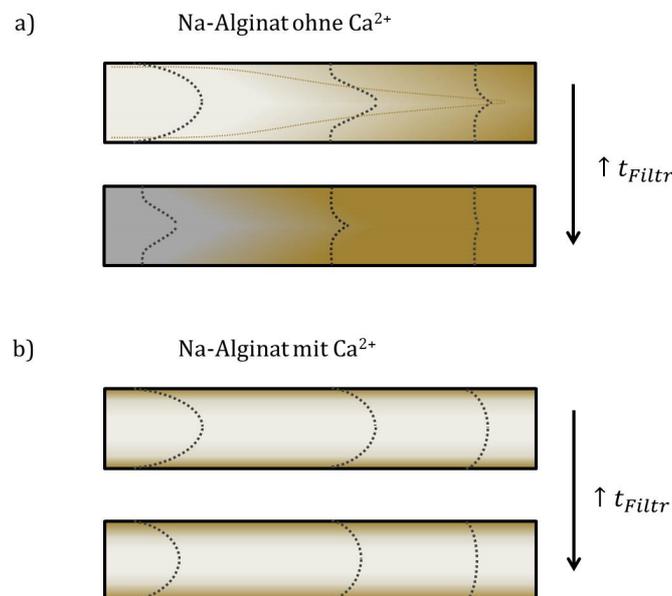


Abbildung 10-4 Verteilung des Natriumalginats entlang der keramischen Hohlfaser bei der Dead-End Filtration a) ohne und b) mit Zugabe von 2 mmol/l  $\text{Ca}^{2+}$



## 11 Schlussfolgerungen und weiteres Vorgehen

Das Foulingverhalten keramischer Hohlfasermembranen wurde zusätzlich zur konventionellen Interpretation von Filtrationsdaten mit der *in situ* Filtration im Tomographen untersucht. Eine Methode wurde entwickelt, die eine zeit- und orts aufgelöste Quantifizierung der Deckschichthöhe in den opaken keramischen Hohlfasern während der Filtration erlaubt und zudem strukturelle Unterschiede in der entstandenen Alginatschicht abbilden kann. Im Folgenden sind die erreichten Ziele und ein weiterführender Ausblick zusammengefasst:

### *i) Einfluss des Membranmaterials und der Betriebsbedingungen auf das Filtrations- und Foulingverhalten keramischer Hohlfasermembranen*

Für die Untersuchung des Filtrations- und Foulingverhaltens der keramischen Hohlfasermembranen ( $\text{SiC}$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) diente Natriumalginat als Modellsubstanz für extrazelluläre polymere Substanzen. Durch Zugabe mehrwertiger Ionen (hier Calcium) kommt es zu einer Agglomeration der Natriumalginatmoleküle und zur Ausbildung dreidimensionaler Strukturen, was in einer Änderung der Filtrationseigenschaften des Alginats resultiert. Dies ist auf die höheren intermolekularen Bindungskräfte zwischen den Alginatmolekülen in Gegenwart von  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen zurückzuführen. Aus diesem Grund wechselt der Filtrationsmechanismus bei der Filtration von Natriumalginatlösungen von einem zweistufigen Mechanismus (Porenverblockung und Kuchenfiltration) ohne Calcium zur reinen Kuchenfiltration in Gegenwart von  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen. Das Membranmaterial hat keinen signifikanten Einfluss auf die Filtratflussentwicklung während der Dead-End Filtration. Gleiches gilt für Cross-Flow Filtrationsexperimente mit  $\text{Ca}^{2+}$ . Für beide untersuchten Membranmaterialien nimmt der Filtratfluss zu Beginn des Filtrationsexperiments rapide ab und erreicht den gleichen stationären Wert. Dieser Effekt ist sowohl bei der Dead-End Filtration als auch bei der Cross-Flow Filtration deutlich dominierender als der Einfluss des Membranmaterials auf das Filtrationsverhalten des betrachteten Systems.

In Gegenwart von  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen kommt es bei der Filtration von Alginat zur Ausbildung einer stabilen gelartigen Foulingschicht auf der Membran, die auch durch die bei der Cross-Flow Filtration entstehenden Scherkräfte (Strömungsgeschwindigkeiten von bis zu 3 m/s) nicht ausreichend kontrolliert werden konnte. Es konnte anhand von Schubspannungs- und Widerstandskennzahlen gezeigt werden, dass der Filtratfluss im Fall der Filtration mit  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen eine monoton zunehmende Funktion der Überströmgeschwindigkeit ist. Dementsprechend sollte durch eine weitere Erhöhung der Cross-Flow-Geschwindigkeit die Foulingbildung besser kontrolliert werden können. Ohne Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen zur Alginatlösung konnten bei der Cross-Flow Filtration unabhängig vom Membranmaterial sehr hohe Filtratflüsse erreicht werden. Membranen mit  $\text{SiC}$ -Aktivschichten zeigen dabei höhere Filtratflüsse unter identischen Filtrationsbedingungen als Membranen mit aktiven Schichten aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dies kann auf den höheren Reinwasserfluss der  $\text{SiC}$ -beschichteten Membran, resultierend aus einer größeren Porengröße, aber auch auf die repulsiven Kräfte

zwischen negativ geladener Membranoberfläche und der negativ geladenen Alginatmoleküle zurückzuführen sein.

Die am Einzelfaserfiltrationsstand erhaltenen Ergebnisse konnten auf den Technikumsversuchsstand (30 Fasermodule) übertragen werden. Während die Filtrationsergebnisse für Alginat mit  $\text{Ca}^{2+}$  Ionenzugabe sowohl quantitativ als auch qualitativ übertragen werden konnten, wurden bei der Filtration ohne  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen am Technikumsversuchsstand deutlich niedrigere Filtratflüsse erzielt. Ein möglicher Grund für diese Abweichung könnte die Anwesenheit von bivalenten Ionen im verwendeten VE-Wasser gewesen sein.

### ii) *Entwicklung einer Methodik zur Visualisierung von Alginatfoulingsschichten*

Im vorangegangenen Kapitel konnte durch die Auswertung der Filtrationsdaten ein Einfluss der Calciumkonzentration auf die Filtrationseigenschaften der Alginatlösung nachgewiesen werden. In diesem Abschnitt der Arbeit wurde eine Methodik zur nicht invasiven weiterführenden Charakterisierung der entstehenden Alginatschichten mittels MRI entwickelt. Durch die Verwendung geeigneter Kontrastmittel in Form von Alginatbeschichteten nanokristallinen Eisenoxiden konnte die Problematik der geringen Unterschiede in den Relaxationszeiten zwischen Alginat und umgebendem Wasser umgangen werden.

Die nach der Filtration gemessenen MSME-Bilder der gefaulten Membranen sowie Messungen der Strömungsgeschwindigkeiten bei der Überströmung der während der *ex situ* Filtration entstandenen Alginatschichten mit Wasser belegen die Bildung einer stabilen Gelschicht auf der Membranoberfläche bei Zugabe von  $\text{Ca}^{2+}$  zur Alginatlösung. Die Alginatschicht, die in Abwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  entstanden ist, war schwerer zu detektieren und deutlich instabiler. Dies deutet, auch unter Berücksichtigung der Ergebnisse aus dem ersten Kapitel, auf die Ausbildung einer Konzentrationspolarisationsschicht auf der Membranoberfläche hin. Aufgrund der ausgeprägten Reversibilität der Konzentrationspolarisationsschicht wurde ein Aufbau und eine Vorgehensweise für eine *in situ* Filtration im 200 MHz Tomographen entwickelt.

### iii) *In situ Filtration im 200 MHz Tomographen zur nicht-invasiven zeitlich und örtlich aufgelösten Untersuchung der Konzentrationspolarisation und des Fouling*

Die *in-situ* MRI wurde erfolgreich angewendet, um zeit- und orts aufgelöst den Einfluss von  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen auf die Foulingentwicklung im Innenkanal keramischer Hohlfasermembranen für die Dead-End- und Cross-Flow Filtration von Alginatlösungen zu beobachten und zu analysieren. Zu diesem Zweck wurden zwei Kontrastmechanismen untersucht: Die paramagnetische Relaxationsverstärkung für die Dead-End Filtration und der Outflow-Effekt für die Cross-Flow Filtration.

Mit den MIONs wurden spezifische, zu Alginatlösungen chemisch kompatible Kontrastmittel eingesetzt, um einen ausreichend starken Bildkontrast zwischen der Alginatschicht und der umgebenden Feedlösung im Innenkanal der Hohlfaser zu erzeugen. Die Alginatschichthöhe konnte über eine Prozessierung der MRI-Bilder mit MATLAB quantifiziert werden, so dass eine Korrelation von klassischen Filtrationsdaten und Schichtwachstum erfolgen konnte. Auf diese Weise konnten durch MRI nicht nur strukturelle Unterschiede in den gebildeten

Alginatschichten in Abhängigkeit von der  $\text{Ca}^{2+}$  Konzentration identifiziert, sondern auch ein Einfluss der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen auf das Strömungsverhalten im Innenkanal der Hohlfaser erkannt werden. Bei der Filtration von Alginat ohne  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen kommt es in der Hohlfaser zu einer signifikanten Abweichung des Strömungsprofils von der Hagen-Poiseulle-Strömung. Durch den Rückhalt der Membran entsteht ein radialer Konzentrationsgradient, dieser führt zu einer radialen Abhängigkeit der Viskosität und könnte so das Strömungsverhalten in der Membran beeinflussen.

Bei der Cross-Flow Filtration ist die Strömungsgeschwindigkeit des Feeds deutlich höher als bei der Dead-End Filtration, so dass der Out-Flow-Effekt als Kontrastmechanismus genutzt werden kann. Aufgrund der größeren Scherkräfte ist die Deckschichtbildung bei der Filtration ohne  $\text{Ca}^{2+}$  gut kontrollierbar und die Deckschicht so gering, dass sie mit der zur Verfügung stehenden Auflösung des MRI von 20-30  $\mu\text{m}$  nicht quantifiziert werden kann. Diese Beobachtung unterstützt die Interpretation des Aufbaus einer Konzentrationspolarisationsschicht anstelle einer dichten gelartigen Schicht, so dass die gewonnenen Daten als experimentelle *in situ* Verifikation des postulierten Mechanismus der Konzentrationspolarisation gesehen werden können.

Die Entwicklung hin zur *in situ* Filtration erlaubt nun auch die längenabhängige Betrachtung der Foulingschichtentwicklung bei der Dead-End und Cross-Flow Filtration. Des Weiteren besteht die Möglichkeit, auch den Rückspülprozess *in situ* zu beobachten.

iv) *Untersuchung der Rückspülbarkeit und Längenabhängigkeit der Alginatfoulingschichten bei der Dead-End Filtration*

Während der Rückspülung kam es zur Ausbildung unregelmäßiger Strukturen der Foulingschicht. Aus diesem Grund waren die für die Filtration entwickelten Methoden zur Quantifizierung der Schichtdicke während des Rückspülvorgangs nicht anwendbar. Daher erfolgte in diesem Fall die Quantifizierung über die Auswertung der Signalintensitätsverhältnisse definierter Regionen im MRI Bild. Dies erlaubte eine Aussage über die lokale Rückspülbarkeit der Foulingschichten. In Übereinstimmung mit der integralen Auswertung der Filtratflussdaten zeigten die Ergebnisse für die untersuchten Filtrations- und Rückspülparameter und den gewählten Abschnitt der Membran eine bessere Rückspülbarkeit für die Filtration ohne  $\text{Ca}^{2+}$  im Vergleich der Gelbildung mit  $\text{Ca}^{2+}$ . Im großtechnischen Maßstab entsteht irreversibles Fouling häufig durch Porenverblockungen zu Beginn der Filtration. Dieser Foulingmechanismus spielt insbesondere bei der Filtration ohne  $\text{Ca}^{2+}$  eine Rolle. Dies könnte der Grund dafür sein, dass die sich aus den Filtrationsdaten ergebende Rückspülbarkeit der Membran deutlich niedriger ist, als aus der Analyse der MRI Bilder zu erwarten gewesen wäre. Der Filtratflussrückgang, der durch Porenverblockungsmechanismen verursacht wird, kann über die hier entwickelten MRI-Methoden nicht quantifiziert werden. Zu diesem Zweck wäre die Weiterentwicklung und Anpassung des Vorgehens notwendig. Beispielsweise wäre zu prüfen, ob über Diffusions- und Relaxationsmessungen Aufschluss über den Verbleib der Alginatmoleküle in der keramischen Hohlfaser erhalten werden könnte. Weiterführende Erkenntnisse können durch die Betrachtung der Längenabhängigkeit von Fouling und Rückspülung sowie dem Einfluss unterschiedlicher Filtrations- und Rückspülparameter

gewonnen werden. Hierfür wäre insbesondere eine Ausstattung des bisherigen *in situ* Filtrationsaufbaus mit geeigneter Mess- und Regelungstechnik und eine zumindest teilweise Automatisierung der Anlage notwendig. Zusätzlich ist eine Verkürzung der MRI-Messzeit über ultraschnelle Bildgebung anzustreben, um den Prozess zeitlich nachverfolgen zu können.

Im letzten Abschnitt der Arbeit wurden erste Ergebnisse zur Längenabhängigkeit der Alginatschichtbildung bei der Dead-End Filtration vorgestellt. Auch hier konnte ein signifikanter Einfluss der  $\text{Ca}^{2+}$  Ionenkonzentration auf die längenabhängige Ausbildung der Alginatschicht nachgewiesen werden. Während die Komponenten der fluiden Konzentrationspolarisationsschicht schon durch die geringen Strömungsgeschwindigkeiten zum Ende der Membran transportiert wurden und so eine heterogene Schichtdicke entlang der Membran ausbildeten, entstand bei der Filtration von Alginat in Anwesenheit von  $\text{Ca}^{2+}$  Ionen eine in ihrer Höhe eher gleichmäßige Gelschicht auf der Membranoberfläche. Diese ersten Erkenntnisse tragen signifikant zum besseren Verständnis der bei der Filtration stattfindenden Mechanismen bei und können dazu genutzt werden, bestehende Modelle und Simulationen zur Längenabhängigkeit der Deckschichtbildung erstmals experimentell durch direkte *in situ* Messung der Deckschichthöhe zu validieren.

Weiterführende Erkenntnisse zur längenabhängigen Rückspülbarkeit der keramischen Hohlfasermembranen könnten über die Durchführung von *in situ* Dead-End Filtrationen bei unterschiedlichen Transmembran- und Rückspül drücken gewonnen werden, um die Einflussfaktoren auf das Rückspülresultat genauer identifizieren zu können. Des Weiteren wäre eine Übertragung des experimentellen Vorgehens bei der *in situ* Filtration von Einzelfasermodulen auf Mehrfasermodule möglich. Der Fokus könnte in diesem Fall auf der Untersuchung der Auswirkungen von Packungsdichte und Faseranordnung der Mehrfasermodule auf das Filtrations- und Rückspülverhalten der Membranen liegen. Hier könnte es, abhängig von den jeweiligen Strömungsbedingungen, zu einer radialen oder auch ungleichmäßigen Verteilung der Foulingschichten in den einzelnen Hohlfasern des Mehrfasermoduls kommen. Des Weiteren wäre zu prüfen, ob eine Gestaltung von partiell rückspülbaren Modulen sinnvoll wäre, bei denen beispielsweise das letzte Drittel des Moduls getrennt rückgespült werden kann, um eine Verringerung des benötigten Rückspülmediums zu erreichen. Die in dieser Arbeit entwickelten Verfahren können somit zu einer Optimierung der Faseranordnung und Packungsdichte in Hinblick auf die lokale Verteilung der Foulingschicht - und damit einhergehend der verbesserte Rückspülbarkeit der Hohlfasern - beitragen. Auch die Modulgestaltung (z.B. Gegenstrom- oder Gleichstromprozessführung) kann einen entscheidenden Einfluss auf die Prozessoptimierung haben. Mit Hilfe der MRI könnten so neue Erkenntnisse über das Strömungsverhalten und die Foulingschichtbildung in Abhängigkeit der Modulgestaltungen gewonnen werden, die in einem nächsten Schritt auf weitere Feedlösungen übertragen und somit für eine apparative und prozesstechnische Optimierung von Membranverfahren genutzt werden könnten.

## 12 Literatur

- [1] K. Katsoufidou, S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas, A study of ultrafiltration membrane fouling by humic acids and flux recovery by backwashing: Experiments and modeling, *Journal of Membrane Science*, 266 (2005) 40-50.
- [2] I.-S. Chang, P. Le Clech, B. Jefferson, S. Judd, Membrane fouling in membrane bioreactors for wastewater treatment, *Journal of environmental engineering*, 128 (2002) 1018-1029.
- [3] J.C. Chen, Q. Li, M. Elimelech, In situ monitoring techniques for concentration polarization and fouling phenomena in membrane filtration, *Advances in Colloid and Interface Science*, 107 (2004) 83-108.
- [4] D. Airey, S. Yao, J. Wu, V. Chen, A.G. Fane, J.M. Pope, An investigation of concentration polarization phenomena in membrane filtration of colloidal silica suspensions by NMR micro-imaging, *Journal of Membrane Science*, 145 (1998) 145-158.
- [5] T. Carroll, N.A. Booker, Axial features in the fouling of hollow-fibre membranes, *Journal of Membrane Science*, 168 (2000) 203-212.
- [6] J. Pinnekamp, H. Friedrich, Bd. 1: Membrantechnik für die Abwasserreinigung, Aachen: FiW, 2003.
- [7] T. Melin, R. Rautenbach, Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [8] H. Strathmann, Membrane separation processes: current relevance and future opportunities, *AIChE Journal*, 47 (2001) 1077-1087.
- [9] U.-M. Metzger, Extrazelluläre polymere Substanzen aus Biofilmen – Aufklärung von Strukturen und ihr Einfluss auf die Foulingbildung in Membranbioreaktoren, in: Engler-Bunte-Institut, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2011.
- [10] S. Judd, *The MBR book: principles and applications of membrane bioreactors for water and wastewater treatment*, Elsevier, 2010.
- [11] J. Haberkamp, Organisches Membranfouling bei der Ultrafiltration kommunaler Kläranlagenabläufe: Ursachen, Mechanismen und Maßnahmen zur Verringerung, in: Fakultät III – Prozesswissenschaften, Technische Universität Berlin, Berlin, 2008.
- [12] M. Ebrahimi, S. Kerker, S. Daume, M. Geile, F. Ehlen, I. Unger, S. Schütz, P. Czermak, Innovative ceramic hollow fiber membranes for recycling/reuse of oilfield produced water, *Desalination and Water Treatment*, (2014) 1-14.
- [13] A.J. Burggraaf, Important characteristics of inorganic membranes, *Membrane Science and Technology*, 4 (1996) 21-34.
- [14] N. Porcelli, S. Judd, Chemical cleaning of potable water membranes: A review, *Separation and Purification Technology*, 71 (2010) 137-143.
- [15] M. Ebrahimi, S.D. St Kerker, F. Ehlen, I. Unger, P.C. St Schütz, Ceramic hollow fibre membrane technology for the treatment of oil-field produced water.
- [16] S. Schütz, F. Ehlen, I. Unger, M. Ebrahimi, S. Kerker, P. Czermak, Keramische Hohlfasermembranen und ihre Anwendung bei der Wasser/Öl-Trennung, *Chemie Ingenieur Technik*, 86 (2014) 1454-1454.

- [17] S. Schütz, F. Ehlen, I. Unger, S. Kariveti, C. Wang, M. Ebrahimi, S. Kerker, P. Czermak, Ceramic Hollow Fiber Membranes As New Filter Media And Their Application In Oil/Water Separation Processes, in: FILTECH 2015. Cologne, Germany., 2016.
- [18] M. Ebrahimi, S. Kerker, S. Daume, F. Ehlen, I. Unger, S. Schütz, P. Czermak, Innovative keramische Hohlfasermembran zur Öl/Wasser-Trennung bei "Produced Water" Anwendungen Filtrieren und Separieren 28 (2014) 10.
- [19] F. Saravia, Entfernung von organischen Spurenstoffen und Untersuchung von Foulingprozessen in getauchten Membranen und Hybridverfahren, in: Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik, Universität Fridericiana Karlsruhe (TH), Karlsruhe, 2009.
- [20] M.C. Porter, Concentration Polarization with Membrane Ultrafiltration, Product R&D, 11 (1972) 234-248.
- [21] E. Matthiasson, B. Sivik, Concentration polarization and fouling, Desalination, 35 (1980) 59-103.
- [22] W.F. Blatt, A. Dravid, A.S. Michaels, L. Nelsen, Solute Polarization and Cake Formation in Membrane Ultrafiltration: Causes, Consequences, and Control Techniques, in: J.E. Flinn (Ed.) Membrane Science and Technology: Industrial, Biological, and Waste Treatment Processes, Springer US, Boston, MA, 1970, pp. 47-97.
- [23] V. Chen, A.G. Fane, S. Madaeni, I.G. Wenten, Particle deposition during membrane filtration of colloids: transition between concentration polarization and cake formation, Journal of Membrane Science, 125 (1997) 109-122.
- [24] S.S. Sablani, M.F.A. Goosen, R. Al-Belushi, M. Wilf, Concentration polarization in ultrafiltration and reverse osmosis: a critical review, Desalination, 141 (2001) 269-289.
- [25] Membrane processing dairy and beverage applications, in: A.Y. Tamime (Ed.), Wiley-Blackwell, Chichester, West Sussex ;, 2013.
- [26] M. Cheryan, Ultrafiltration and microfiltration handbook, CRC press, 1998.
- [27] A. Rode, Isolierung und Charakterisierung von bakteriellen extrazellulären polymeren Substanzen aus Biofilmen, in: Fakultät für Naturwissenschaften, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2004.
- [28] P. Le-Clech, V. Chen, T.A.G. Fane, Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment, Journal of Membrane Science, 284 (2006) 17-53.
- [29] P. Le-Clech, Membrane bioreactors and their uses in wastewater treatments, Appl Microbiol Biotechnol, 88 (2010) 1253-1260.
- [30] Y. Ye, P. Le Clech, V. Chen, A.G. Fane, B. Jefferson, Fouling mechanisms of alginate solutions as model extracellular polymeric substances, Desalination, 175 (2005) 7-20.
- [31] H.-C. Flemming, J. Wingender, Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs)-Part I: Structural and ecological aspects, Water science and technology, 43 (2001) 1-8.
- [32] S. Nataraj, R. Schomäcker, M. Kraume, I.M. Mishra, A. Drews, Analyses of polysaccharide fouling mechanisms during crossflow membrane filtration, Journal of Membrane Science, 308 (2008) 152-161.
- [33] P. Nielson, A. Jahn, J. Wingender, T. Neu, H. Flemming, Extraction of EPS Microbial extracellular polymeric substances, in, Springer-Verlag-eds. Berlin, J. Wingender, TR Neu and HCE Flemming, 1999.

- [34] K. Katsoufidou, S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas, An experimental study of UF membrane fouling by humic acid and sodium alginate solutions: the effect of backwashing on flux recovery, *Desalination*, 220 (2008) 214-227.
- [35] S. Yiantsios, A. Karabelas, An experimental study of humid acid and powdered activated carbon deposition on UF membranes and their removal by backwashing, *Desalination*, 140 (2001) 195-209.
- [36] S. Lee, M. Elimelech, Relating Organic Fouling of Reverse Osmosis Membranes to Intermolecular Adhesion Forces, *Environmental Science & Technology*, 40 (2006) 980-987.
- [37] K. Katsoufidou, S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas, Experimental study of ultrafiltration membrane fouling by sodium alginate and flux recovery by backwashing, *Journal of Membrane Science*, 300 (2007) 137-146.
- [38] K. Listiarini, W. Chun, D.D. Sun, J.O. Leckie, Fouling mechanism and resistance analyses of systems containing sodium alginate, calcium, alum and their combination in dead-end fouling of nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 344 (2009) 244-251.
- [39] M. Hashino, T. Katagiri, N. Kubota, Y. Ohmukai, T. Maruyama, H. Matsuyama, Effect of membrane surface morphology on membrane fouling with sodium alginate, *Journal of Membrane Science*, 366 (2011) 258-265.
- [40] Y. Ye, V. Chen, A.G. Fane, Modeling long-term subcritical filtration of model EPS solutions, *Desalination*, 191 (2006) 318-327.
- [41] Y. Ye, P. Le-Clech, V. Chen, A.G. Fane, Evolution of fouling during crossflow filtration of model EPS solutions, *Journal of Membrane Science*, 264 (2005) 190-199.
- [42] P. van den Brink, A. Zwijnenburg, G. Smith, H. Temmink, M. van Loosdrecht, Effect of free calcium concentration and ionic strength on alginate fouling in cross-flow membrane filtration, *Journal of Membrane Science*, 345 (2009) 207-216.
- [43] W.J.C. van de Ven, K.v.t. Sant, I.G.M. Pünt, A. Zwijnenburg, A.J.B. Kemperman, W.G.J. van der Meer, M. Wessling, Hollow fiber dead-end ultrafiltration: Influence of ionic environment on filtration of alginates, *Journal of Membrane Science*, 308 (2008) 218-229.
- [44] R. Alazmi, The effect of wastewater components on the fouling of ceramic membranes, in, Loughborough University, 2010.
- [45] K.S. Katsoufidou, D.C. Sioutopoulos, S.G. Yiantsios, A.J. Karabelas, UF membrane fouling by mixtures of humic acids and sodium alginate: Fouling mechanisms and reversibility, *Desalination*, 264 (2010) 220-227.
- [46] J. Ren, X. Li, Y. Yang, Y. Liu, Z. Zhou, S. Ji, Effect of backwash temperature on hollow fiber ultrafiltration membranes fouled by sodium alginate, *Desalination and Water Treatment*, (2014) 1-8.
- [47] H. Susanto, H. Arafat, E.M.L. Janssen, M. Ulbricht, Ultrafiltration of polysaccharide-protein mixtures: Elucidation of fouling mechanisms and fouling control by membrane surface modification, *Separation and Purification Technology*, 63 (2008) 558-565.
- [48] P. Gacesa, Alginates, *Carbohydrate Polymers*, 8 (1988) 161-182.
- [49] A. Haug, S. Myklestad, B. Larsen, O. Smidsrød, Correlation between chemical structure and physical properties of alginates, *Acta Chem Scand*, 21 (1967) 768-778.
- [50] G.T. Grant, E.R. Morris, D.A. Rees, P.J.C. Smith, D. Thom, Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The egg-box model, *FEBS Letters*, 32 (1973) 195-198.

- [51] W.D. Mores, R.H. Davis, Yeast foulant removal by backpulses in crossflow microfiltration, *Journal of Membrane Science*, 208 (2002) 389-404.
- [52] H. Ma, C.N. Bowman, R.H. Davis, Membrane fouling reduction by backpulsing and surface modification, *Journal of Membrane Science*, 173 (2000) 191-200.
- [53] R. Field, Fundamentals of Fouling, in: *Membrane Technology*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010, pp. 1-23.
- [54] J. Tomas, Vorlesung Mechanische Trennprozesse - Querstrom und Membranfiltration, in: *Fakultät für Verfahrens- und Systemtechnik - Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg*, 2008.
- [55] F. Meng, S.-R. Chae, A. Drews, M. Kraume, H.-S. Shin, F. Yang, Recent advances in membrane bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material, *Water Research*, 43 (2009) 1489-1512.
- [56] J.C. Crittenden, R.R. Trussell, D.W. Hand, K.J. Howe, G. Tchobanoglous, *MWH's water treatment: principles and design*, John Wiley & Sons, 2012.
- [57] D. Martinez-Sosa, B. Helmreich, H. Horn, Anaerobic submerged membrane bioreactor (AnSMBR) treating low-strength wastewater under psychrophilic temperature conditions, *Process Biochemistry*, 47 (2012) 792-798.
- [58] C. Visvanathan, R.B. Aim, K. Parameshwaran, Membrane Separation Bioreactors for Wastewater Treatment, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 30 (2000) 1-48.
- [59] S. Patsios, A. Karabelas, An investigation of the long-term filtration performance of a membrane bioreactor (MBR): the role of specific organic fractions, *Journal of membrane science*, 372 (2011) 102-115.
- [60] K.-J. Hwang, P.-S. Huang, Cross-flow microfiltration of dilute macromolecular suspension, *Separation and Purification Technology*, 68 (2009) 328-334.
- [61] H. Choi, K. Zhang, D.D. Dionysiou, D.B. Oerther, G.A. Sorial, Influence of cross-flow velocity on membrane performance during filtration of biological suspension, *Journal of membrane science*, 248 (2005) 189-199.
- [62] J.C. Schippers, J. Verdouw, The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water, *Desalination*, 32 (1980) 137-148.
- [63] K. Listiarini, D.D. Sun, J.O. Leckie, Organic fouling of nanofiltration membranes: Evaluating the effects of humic acid, calcium, alum coagulant and their combinations on the specific cake resistance, *Journal of Membrane Science*, 332 (2009) 56-62.
- [64] T. Carroll, N. Booker, Axial features in the fouling of hollow-fibre membranes, *Journal of Membrane Science*, 168 (2000) 203-212.
- [65] W. Van de Ven, K. Van't Sant, I. Pünt, A. Zwijnenburg, A. Kemperman, W. Van Der Meer, M. Wessling, Hollow fiber dead-end ultrafiltration: Axial transport variations during humic acid filtration, *Journal of Membrane Science*, 314 (2008) 112-122.
- [66] A. Piry, W. Kühnl, T. Grein, A. Tolkach, S. Ripperger, U. Kulozik, Length dependency of flux and protein permeation in crossflow microfiltration of skimmed milk, *Journal of Membrane Science*, 325 (2008) 887-894.
- [67] A. Piry, A. Heino, W. Kühnl, T. Grein, S. Ripperger, U. Kulozik, Effect of membrane length, membrane resistance, and filtration conditions on the fractionation of milk proteins by microfiltration, *Journal of Dairy Science*, 95 (2012) 1590-1602.

- [68] T. Carroll, The effect of cake and fibre properties on flux declines in hollow-fibre microfiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 189 (2001) 167-178.
- [69] S. Panglisch, Formation and prevention of hardly removable particle layers in inside-out capillary membranes operating in dead-end mode, *Water Science and Technology: Water Supply*, 3 (2003) 117-124.
- [70] Y. Bessiere, D.F. Fletcher, P. Bacchin, Numerical simulation of colloid dead-end filtration: Effect of membrane characteristics and operating conditions on matter accumulation, *Journal of Membrane Science*, 313 (2008) 52-59.
- [71] D. Groß, K. Zick, G. Guthausen, Chapter Four-Recent MRI and Diffusion Studies of Food Structures, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 90 (2017) 145-197.
- [72] P.T. Callaghan, *Principles of nuclear magnetic resonance microscopy*, Oxford University Press on Demand, 1993.
- [73] R. Kimmich, *NMR Tomography, Diffusion, Relaxometry*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, Berlin, 2 (1997) 88.
- [74] F. Bloch, Nuclear induction, *Physical review*, 70 (1946) 460.
- [75] E.M. Purcell, H. Torrey, R.V. Pound, Resonance absorption by nuclear magnetic moments in a solid, *Physical review*, 69 (1946) 37.
- [76] M.P. Herrling, Nanoparticles in biofilm systems–assessment of their interactions by magnetic susceptibility balance and magnetic resonance imaging, in, Karlsruhe, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Diss., 2015, 2016.
- [77] R. Kimmich, *NMR: tomography, diffusometry, relaxometry*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [78] D. Weishaupt, V.D. Köchli, B. Marincek, *How does MRI work?: an introduction to the physics and function of magnetic resonance imaging*, Springer Science & Business Media, 2008.
- [79] L. Banci, I. Bertini, C. Luchinat, *Nuclear and electron relaxation: the magnetic nucleus-unpaired electron coupling in solution*, Wiley-VCH, 1991.
- [80] S. Laurent, D. Forge, M. Port, A. Roch, C. Robic, L. Vander Elst, R.N. Muller, Magnetic iron oxide nanoparticles: synthesis, stabilization, vectorization, physicochemical characterizations, and biological applications, *Chemical reviews*, 108 (2008) 2064-2110.
- [81] I. Bertini, C. Luchinat, G. Parigi, *Solution NMR of paramagnetic molecules: applications to metalloproteins and models*, Elsevier, 2001.
- [82] S. Bütehorn, *Experimental and Numerical Investigation of the Hydrodynamics of Microfiltration Processes Using a Multi-Scale Approach in*, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Aachen, 2011.
- [83] P.Z. Çulfaz, S. Buetehorn, L. Utiu, M. Kueppers, B. Bluemich, T. Melin, M. Wessling, R.G.H. Lammertink, Fouling Behavior of Microstructured Hollow Fiber Membranes in Dead-End Filtrations: Critical Flux Determination and NMR Imaging of Particle Deposition, *Langmuir*, 27 (2011) 1643-1652.
- [84] J.M. Pope, S. Yao, A.G. Fane, Quantitative measurements of the concentration polarisation layer thickness in membrane filtration of oil-water emulsions using NMR micro-imaging, *Journal of Membrane Science*, 118 (1996) 247-257.

- [85] S. Yao, M. Costello, A.G. Fane, J.M. Pope, Non-invasive observation of flow profiles and polarisation layers in hollow fibre membrane filtration modules using NMR micro-imaging, *Journal of Membrane Science*, 99 (1995) 207-216.
- [86] S. Laukemper-Ostendorf, H.D. Lemke, P. Blümmler, B. Blümich, NMR imaging of flow in hollow fiber hemodialyzers, *Journal of Membrane Science*, 138 (1998) 287-295.
- [87] C.A. Heath, G. Belfort, B.E. Hammer, S.D. Mirer, J.M. Pimbley, Magnetic resonance imaging and modeling of flow in hollow-fiber bioreactors, *AIChE Journal*, 36 (1990) 547-558.
- [88] B.J. Pangrle, E.G. Walsh, S. Moore, D. DiBiasio, Investigation of fluid flow patterns in a hollow fiber module using magnetic resonance velocity imaging, *Biotechnology Techniques*, 3 (1989) 67-72.
- [89] S.A. Creber, T.R.R. Pintelon, D.A.W. Graf von der Schulenburg, J.S. Vrouwenvelder, M.C.M. van Loosdrecht, M.L. Johns, Magnetic resonance imaging and 3D simulation studies of biofilm accumulation and cleaning on reverse osmosis membranes, *Food and Bioproducts Processing*, 88 (2010) 401-408.
- [90] D.A. Graf von der Schulenburg, J.S. Vrouwenvelder, S.A. Creber, M.C.M. van Loosdrecht, M.L. Johns, Nuclear magnetic resonance microscopy studies of membrane biofouling, *Journal of Membrane Science*, 323 (2008) 37-44.
- [91] J.S. Vrouwenvelder, D.A. Graf von der Schulenburg, J.C. Kruithof, M.L. Johns, M.C.M. van Loosdrecht, Biofouling of spiral-wound nanofiltration and reverse osmosis membranes: A feed spacer problem, *Water Research*, 43 (2009) 583-594.
- [92] B. Wandelt, P. Schmitz, D. Houi, Investigation of transient phenomena in crossflow microfiltration of colloidal suspensions using NMR microimaging, in: *Proceedings of the 6th World Filtration Congress, Nagoya, Japan, 1992*, pp. 601-606.
- [93] S. Kaufmann, Membranfouling durch Tenside: Methoden zur Charakterisierung des Membranfouling durch Tenside und deren Anwendung zur Auswahl geeigneter Membranen, (2008).
- [94] K. Ohlrogge, K. Ebert, *Membranen: Grundlagen, Verfahren und Industrielle Anwendungen*, Wiley, 2012.
- [95] Y. Sarigiannis, A. Kolokithas-Ntoukas, N. Beziere, R. Zbořil, E. Papadimitriou, K. Avgoustakis, M. Lamprou, Z. Medrikova, E. Rousalis, V. Ntziachristos, Synthesis and evaluation of condensed magnetic nanocrystal clusters with in vivo multispectral optoacoustic tomography for tumour targeting, *Biomaterials*, 91 (2016) 128-139.
- [96] A.S. Teja, P.-Y. Koh, Synthesis, properties, and applications of magnetic iron oxide nanoparticles, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 55 (2009) 22-45.
- [97] G. Zoppellaro, A. Kolokithas-Ntoukas, K. Polakova, J. Tucek, R. Zboril, G. Loudos, E. Fragogeorgi, C. Diwoy, K. Tomankova, K. Avgoustakis, Theranostics of epitaxially condensed colloidal nanocrystal clusters, through a soft biomineralization route, *Chemistry of Materials*, 26 (2014) 2062-2074.
- [98] F. F.H., G. A., L. P., S. F., *Aufbereitung wässriger Lösungen durch Membranverfahren 2012*, Skript KIT.
- [99] F. Arndt, F. Ehlen, S. Schütz, H. Anlauf, H. Nirschl, Influence of operating parameters and membrane materials on fouling of ceramic hollow fibre membranes, *Separation and Purification Technology*, 171 (2016) 289-296.

- [100] Q. Li, M. Elimelech, Organic Fouling and Chemical Cleaning of Nanofiltration Membranes: Measurements and Mechanisms, *Environmental Science & Technology*, 38 (2004) 4683-4693.
- [101] C. Vincent-Vela, B. Cuartas-Urbe, S. Álvarez-Blanco, J. Lora-García, E. Bergantiños-Rodríguez, Analysis of ultrafiltration processes with dilatant macromolecular solutions by means of dimensionless numbers and hydrodynamic parameters, *Separation and Purification Technology*, 75 (2010) 332-339.
- [102] M. Abbasi, A. Salahi, M. Mirfendereski, T. Mohammadi, A. Pak, Dimensional analysis of permeation flux for microfiltration of oily wastewaters using mullite ceramic membranes, *Desalination*, 252 (2010) 113-119.
- [103] M. Asaadi, D.A. White, A model for determining the steady state flux of inorganic microfiltration membranes, *The Chemical Engineering Journal*, 48 (1992) 11-16.
- [104] S. Elmaleh, L. Vera, R. Villarroel-López, L. Abdelmoumni, N. Ghaffor, S. Delgado, Dimensional analysis of steady state flux for microfiltration and ultrafiltration membranes, *Journal of Membrane Science*, 139 (1998) 37-45.
- [105] H.J. Lang, Simplified approach to preliminary cost estimates, *Chem. Eng.*, 55 (1948) 112-113.
- [106] M. Gander, B. Jefferson, S. Judd, Aerobic MBRs for domestic wastewater treatment: a review with cost considerations, *Separation and Purification Technology*, 18 (2000) 119-130.
- [107] P. Le-Clech, Y. Marselina, Y. Ye, R.M. Stuetz, V. Chen, Visualisation of polysaccharide fouling on microporous membrane using different characterisation techniques, *Journal of Membrane Science*, 290 (2007) 36-45.
- [108] V. Chen, H. Li, A.G. Fane, Non-invasive observation of synthetic membrane processes – a review of methods, *Journal of Membrane Science*, 241 (2004) 23-44.
- [109] J.S. Vrouwenvelder, C. Hinrichs, W.G.J. Van der Meer, M.C.M. Van Loosdrecht, J.C. Kruithof, Pressure drop increase by biofilm accumulation in spiral wound RO and NF membrane systems: role of substrate concentration, flow velocity, substrate load and flow direction, *Biofouling*, 25 (2009) 543-555.
- [110] J.S. Vrouwenvelder, C. Picioreanu, J.C. Kruithof, M.C.M. van Loosdrecht, Biofouling in spiral wound membrane systems: Three-dimensional CFD model based evaluation of experimental data, *Journal of Membrane Science*, 346 (2010) 71-85.
- [111] S. Bütehorn, L. Utiu, M. Küppers, B. Blümich, T. Wintgens, M. Wessling, T. Melin, NMR imaging of local cumulative permeate flux and local cake growth in submerged microfiltration processes, *Journal of Membrane Science*, 371 (2011) 52-64.
- [112] F. Arndt, U. Roth, H. Nirschl, S. Schütz, G. Guthausen, New insights into sodium alginate fouling of ceramic hollow fiber membranes by NMR imaging, *AIChE Journal*, 62 (2016) 2459-2467.
- [113] F. Arndt, S. Schuhmann, G. Guthausen, S. Schütz, H. Nirschl, In situ MRI of alginate fouling and flow in ceramic hollow fiber membranes, *Journal of Membrane Science*, 524 (2017) 691-699.
- [114] W. Van de Ven, I. Pünt, A. Zwijnenburg, A. Kemperman, W. van der Meer, M. Wessling, Hollow fiber ultrafiltration: The concept of partial backwashing, *Journal of membrane science*, 320 (2008) 319-324.

- [115] F. Dalitz, M. Maiwald, G. Guthausen, Considerations on the design of flow cells in by-pass systems for process analytical applications and its influence on the flow profile using NMR and CFD, *Chemical engineering science*, 75 (2012) 318-326.
- [116] R. Kimmich, Multi-Stripe/Plane Tagging, in: *NMR*, Springer, 1997, pp. 303-311.
- [117] M.P. Herrling, G. Guthausen, M. Wagner, S. Lackner, H. Horn, Determining the flow regime in a biofilm carrier by means of magnetic resonance imaging, *Biotechnology and bioengineering*, 112 (2015) 1023-1032.