

Schnelle MRI zur Charakterisierung von Filtrationsprozessen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)

von der KIT-Fakultät für Chemieingenieurwesen und Verfahrenstechnik
des Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

genehmigte
Dissertation

von
M.Sc. Sebastian Schuhmann
aus Worms

Erster Gutachter: Prof. Dr. Gisela Guthausen
Zweiter Gutachter: Prof. Dr. Dr. h.c. Bernhard Blümich
Tag der mündlichen Prüfung: 06.07.2020

Danksagung

„Was ist vergesslicher als Dankbarkeit?“ (*Friedrich Schiller, Don Carlos*)

Mein besonderer Dank gilt **Prof. Dr. Gisela Guthausen** für die ausgezeichnete Unterstützung und Motivation während meiner Promotion. Ohne ihre Mithilfe wäre die Durchführung dieser Arbeit in der vorliegenden Form nicht möglich gewesen.

Weiterhin möchte ich **Prof. Dr. Dr. hc. Bernhard Blümich** für die Übernahme des Korreferates danken.

Für die finanzielle Unterstützung danke ich der **Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG)** und dem **Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS)**.

Außerdem möchte ich mich bei allen Mitarbeitern des **MVM** und der **Pro²NMR-Gruppe** bedanken, die mich im Rahmen der Promotion mit Anregungen und produktiven Gesprächen begleitet haben. Dabei möchte ich mich beim vor allem bei **Prof. Dr. Hermann Nirschl, Nicolas Schork, Roland Balbierer, Thomas Rudsuck, Florian Ranzinger, Dr. Eva Förster, Dr. Felicitas Siebert, Tim Schorb, Peter Schelzig** und **Katharina Beller** bedanken.

Im Ausland in Amerika unterstützten mich vor allem **Prof. Dr. Joseph Seymour, Prof. Dr. Sarah Codd, Dr. Jeff Simkins** sowie mein damaliger Mitbewohner **Prof. Dr. Mark Skidmore**. Sie alle machten meinen Forschungsaufenthalt in Montana zu einer wunderschönen Zeit. **Prof. Dr. Harald Horn, Dr. Florencia Saravia** und **Dr. Martin Heijnen** danke ich für die Beantwortung von Fragen bezüglich Membranfiltrationen und dem Bereitstellen von Multikanalmembranen. Ein ganz großer Dank geht auch an die **Bruker MicroImaging** Gruppe mit **Dr. Thomas Oerther, Dr. Klaus Zick, Volker Lehmann, Dr. Sascha Köhler** und **Dr. Dieter Groß**, die bei der Beantwortung der komplizierten MRI-spezifischen Fragen immer eine Lösung fanden und mir bei der Programmierung halfen.

Weiterhin möchte ich meinen Studienkollegen **Max Hackbarth, Max Augenstein, Stephan Seeger, Michael Pfandke/Schneider** und **Stefan Schneider** danken, ohne deren Motivation ich niemals so weit gekommen wäre. Auch all meinen **Freunden, Mitbewohnern, Skateboardern** und dem „**Circle of Trust**“ möchte ich für die wundervollen Ablenkungen danken.

Für die große Unterstützung durch meine Familie möchte ich mich ebenfalls bedanken, vor allem bei meinen Eltern **Andrea Schuhmann** und **Herbert Schuhmann**, meinem Bruder **Timm Schuhmann**, meinem Opa **Werner Keilmann** und meiner Oma **Else Schuhmann**, die mich immer unterstützten.

Meiner Freundin **Eva Brugger** möchte ich ganz besonders danken, da sie für mich jeden Tag zur Seite stand, wodurch diese Arbeit überhaupt möglich war.

Diese Arbeit möchte ich meinen verstorbenen Großeltern **Hildegard Keilmann** und **Helmut Schuhmann** widmen, die für mich die größten Vorbilder im Leben bleiben.

Vielen Dank!

Zusammenfassung

Die Anwendbarkeit von schnellen Magnetic Resonance Imaging (MRI) Methoden zur Untersuchung von Separationsprozessen in Form von Ultrafiltrationen steht im Fokus dieser Dissertation. Hohlfasermembranen werden häufig für Ultrafiltrationen verwendet, wobei Ablagerungen mit zunehmender Filtrationszeit zu einer Effizienzminderung führen. Da Hohlfasermembranen in der Regel von innen nach außen filtriert werden, ist eine Beobachtung der Foulingvorgänge mittels gängiger, meist optischer Methoden nur schwer realisierbar. Durch MRI können die mikroskopischen zu Ablagerungen führenden Mechanismen im Detail charakterisiert werden, was zu einem besseren Verständnis des Filtrationsprozesses beiträgt. Da Filtrationsprozesse zeitabhängig sind, werden schnelle MRI-Messungen benötigt, um detaillierte Einblicke adäquat zeitaufgelöst bei hinreichend guter Bildqualität zu erlangen. Deshalb wurden zunächst Compressed Sensing (CS) MRI-Methoden realisiert und die Optimierung der MRI-Parameter durchgeführt. Die „sparseMRI“ lieferte eine gute Bildqualität bei ausreichend kurzen Messzeiten und gutem Signal-zu-Rausch-Verhältnis und wurde daher zur Untersuchung von Filtrationen verwendet. Dabei wurden sowohl Intensitätsmessungen zur Erfassung der Strukturen als auch MRI-Geschwindigkeitsmessungen zur Charakterisierung von Strömungsfeldern durchgeführt. Als Modellsubstanz für extrazelluläre polymere Substanzen wurde eine wässrige Natriumalginatlösung verwendet, um das Foulingverhalten in keramischen Hohlfasermembranen zu untersuchen. Abhängig von der Konzentration zweiwertig positiver Ionen wie Ca^{2+} ändern sich die Eigenschaften des in Wasser gelösten Polysaccharids. Das Filtrationsverhalten verändert sich von der Konzentrationspolarisation bei $c_{\text{Ca}^{2+}} = 0$ zu einer Gelschichtbildung bei $c_{\text{Ca}^{2+}} > 0$. Die Ablagerungen im Inneren des Membranlumens wurden mit einer CS-RARE-Pulssequenz gemessen, die Foulingmechanismen mit Modellen der Konzentrationspolarisation und der Gelschichtbildung beschrieben. Die Filtration unter Gelschichtbildung zeigte eine geringere Längenabhängigkeit entlang der Membran im Vergleich zur Filtration von wässrigen Natriumalginatlösungen ohne Ca^{2+} , die durch lose, reversible Konzentrationspolarisation zu beschreiben sind.

Auch in polymere Multikanalmembranen bilden sich Ablagerungen und dadurch bestimmte Geschwindigkeitsverteilungen, die mittels schneller MRI zu messen sind. Es zeigte sich eine nahezu gleichmäßige Verteilung der Ablagerungen in den einzelnen Kanälen von Multikanalmembranen. Auch die Geschwindigkeitsverteilung zeigte nur eine geringe Abweichung zwischen den Kanälen, wobei der innere Kanal etwas schneller durchströmt wurde als die außenliegenden. Rückspülversuche zeigten, dass die Kanäle gleichmäßig gereinigt wurden und auch der innere Kanal von Ablagerungen befreit wurde. Zusätzlich zu Filtrationsvorgängen mit der Modelllösung des Natriumalginats wurde Biofouling über eine Feedlösung einer tryptischen Sojabrühe induziert. Nach einer gewissen Zeit bildet sich durch die umgebenden Mikroorganismen Biomasse, die sich als weiße Flocken in der Feedlösung zeigte. Das Biofouling in den Multikanalmembranen konnte ebenfalls mittels CS-MRI beobachtet werden. Auch die Verteilung der Biomasse innerhalb der Kanäle wurde analysiert. Die Biomasseablagerungen zeigten ein reversibles Verhalten nach dem Stoppen des Filtrationsprozesses und der Entspannung des Filtrationsdruckes.

Zusammenfassend eignen sich CS-MRI-Methoden hervorragend, um Ultrafiltrationsprozesse mit einer hohen zeitlichen und örtlichen Auflösung zu messen und qualitativ und quantitativ zu analysieren. Filtrationsmechanismen und Foulingverhalten wurden mikroskopisch untersucht und mit makroskopischen Filtrationsparametern verglichen. CS-MRI ist eine vielversprechende Methode, die sich auch zur Beantwortung vieler anderer verfahrenstechnischer Fragestellungen bei z. B. Sedimentations- und Mischvorgängen anwenden lässt und eine detailliertere orts- und zeitaufgelöste Charakterisierung dieser Prozesse ermöglicht.

Abstract

The applicability of fast Magnetic Resonance Imaging (MRI) to study separation processes in form of ultrafiltration is the focus of this dissertation. Hollow fiber membranes are often used for ultrafiltration, whereby deposits lead to a reduction in efficiency with increasing filtration time. Since hollow fiber membranes are usually filtrated from the inside to the outside, it is difficult to observe fouling processes by common, mostly optical methods. MRI allows the microscopic mechanisms leading to fouling to be characterized in detail, which contributes to a better understanding of the filtration processes. Since filtration is time-dependent, fast MRI is required to gain detailed insight with adequate time resolution while retaining an adequate image quality. Therefore, Compressed Sensing (CS) MRI was implemented and the optimization of MRI parameters was performed. "SparseMRI" provided good image quality with sufficiently short measurement times and a good signal-to-noise ratio and was therefore used for the investigation of filtration processes. Both, intensity imaging for the detection of structures and MRI velocity measurements of flow fields were performed. As a model substance for extracellular polymeric substances, an aqueous sodium alginate solution was used to study fouling behavior in ceramic and polymeric hollow fiber membranes. Depending on the concentration of divalent positive ions like Ca^{2+} the properties of the polysaccharide solutions change. The filtration behavior accordingly changes from concentration polarization at $c_{\text{Ca}^{2+}} = 0$ to gel layer formation at $c_{\text{Ca}^{2+}} > 0$. The deposits in the membrane lumen were measured with a CS-RARE pulse sequence, the fouling mechanisms were described with the models of concentration polarization and gel layer formation. The filtration under gel layer formation showed a lower length dependence along the membrane compared to the filtration of aqueous sodium alginate solutions without Ca^{2+} , where loose, reversible concentration polarization was observed.

Polymeric multichannel membranes were investigated with respect to deposits and velocity distributions by fast MRI. An almost uniform distribution of deposits in the individual channels of the multichannel membrane was found. The velocity distribution also showed only a small deviation between the channels, with the velocities in the inner channel being slightly larger than in the outer channels. Backwash experiments showed that the channels were cleaned evenly, and the inner channel was also effectively cleaned from deposits. In addition to filtration processes with the model solution of sodium alginate, biofouling was induced via a feed solution of a tryptic soy broth. After a certain time, the microorganisms of the lab's environment formed biomass, which showed up as white flocks in the feed solution. Biofouling in the multichannel membranes was observed by CS-MRI. The distribution of the biomass within the channels was also analyzed. The deposits showed a reversible behavior after stopping the filtration process and relaxing the filtration pressure.

In summary, CS-MRI is well suited to measure and to provide the basis for qualitative and quantitative analysis of ultrafiltration processes with a high temporal and spatial resolution. Filtration mechanisms and fouling behavior were investigated microscopically and compared with macroscopic filtration parameters. CS-MRI can also be applied to answer many other process engineering questions, such as in sedimentation or mixing processes, and allows a more detailed spatially and temporally resolved characterization of these processes.

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	i
Zusammenfassung	iii
Abstract	v
Inhaltsverzeichnis	vii
Symbolverzeichnis	ix
1 Einleitung	1
2 Membranverfahren	3
2.1 Mikrofiltration und Ultrafiltration	3
2.2 Membranaufbau	4
2.2.1 Keramische Hohlfasermembranen	4
2.2.2 Polymere Multikanalmembranen	5
2.3 Makroskopische Kennzahlen von Ultrafiltrationen	6
2.4 Modellsubstanzen für die Filtration	7
2.4.1 Alginate und extrazelluläre polymere Substanzen	7
2.4.2 Tryptische Sojabrühe zur Simulation von Biofouling	9
2.5 Filtrationsmodi und Filtrationsmechanismen	10
2.5.1 Konzentrationspolarisation	12
2.5.2 Bildung von Gelablagerungen	13
3 Magnetic Resonance Imaging	15
3.1 MR-Bildgebung	15
3.1.1 Schichtgradient	15
3.1.2 Phasen und Frequenzgradient	16
3.1.3 Zweidimensionaler k-Raum	17
3.1.4 Nyquist-Shannon-Samplingtheorem	18
3.2 MR-Bildkontrast und Kontrastmittel bei Intensitätsbildern	18
3.2.1 Kontrast in Intensitätsbildern	18
3.2.2 Paramagnetische und superparamagnetische Kontrastmittel	19
3.2.3 Signal-zu-Rausch-Verhältnis	19
3.3 MRI-Pulssequenzen	20
3.3.1 Fast Low-Angle Shot	20
3.3.2 Rapid Acquisition Relaxation Enhancement	22
3.3.3 Geschwindigkeitsbildgebung über Phasenkontrast	23
3.3.4 Partial-FT MRI als schnelle Bildgebung	26

4	NMR – Compressed Sensing	29
4.1	CS-Rekonstruktion von Intensitäts- und Geschwindigkeitsbildern	29
4.2	CS-MR-Bildqualität	35
4.3	Iterationschritte und Regularisierungsparameter	36
4.4	CS-Methoden zur Generierung von Abtastmustern.....	40
4.4.1	Zufallsabtastung über Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion	40
4.4.2	Neben-zu-Hauptmaxima-Verhältnis zur Berechnung der Kohärenz.....	41
4.4.3	„sparseMRI“-Abtaststrategie	43
4.4.4	„tinyCS“-Abtaststrategie.....	46
4.4.5	Energy Preserved Sampling – CS-Abtaststrategie	50
4.4.6	Box-Muller Methode.....	51
4.4.7	Vergleich der 2D Abtaststrategien	52
4.5	Vergleich zwischen CS-Simulation und CS-Messungen.....	55
4.6	Vergleich schneller MRI-Messmethoden.....	57
4.7	Auswirkungen von Signalmittelungen auf CS	59
4.8	Anwendung von CS auf detailreiche Objekte	61
4.9	CS-RARE MRI.....	64
4.10	Qualität der CS-Geschwindigkeitsbilder	67
4.11	3D CS-MRI	71
4.11.1	Kombination aus Partial-FT und CS	71
4.11.2	3D CS-MRI mittels Box-Muller Methode	73
5	Filtrationscharakterisierung in keramischen Hohlfasermembranen	77
5.1	Diffusionseigenschaften von Magnetitalginat	77
5.2	Charakterisierung der Foulingmechanismen in keramischen Hohlfasermembranen.....	79
6	Filtrationscharakterisierung in polymere Mehrkanalmembranen	81
6.1	Auswirkung des Foulingmechanismus auf Verteilung des Foulings in Mehrkanalmembranen..	81
6.2	Längenabhängige Filtrationscharakterisierung von Mehrkanalmembranen mittels CS-MRI	82
6.3	Rückspülung von Mehrkanalmembranen.....	86
6.4	Biofouling durch Filtration einer tryptischen Sojabrühe	90
7	Schlussfolgerungen und Ausblick	91
8	Literaturverzeichnis	95
9	Anhang	99
9.1	Programmierung in ParaVision6	99
9.2	Veröffentlichungen.....	105
9.3	Poster und Vorträge.....	106
9.4	Angehängte Publikationen.....	106

Symbolverzeichnis

Lateinische Formelzeichen

A	Membranfläche
b	Breite der Fensterfunktion
\mathbf{B}	Vektor der magnetische Flussdichte
B_0	Magnetischen Flussdichte in z -Richtung
B_1	Betrag des Radiofrequenzfeldes
$C_{1,2}$	Konstanten für <i>SSIM</i>
c	Konzentration
c_F	Konzentration im Feed
c_M	Konzentration an der Membranwand
c_P	Konzentration im Permeat
D	Diffusionskoeffizient
dim	Dimension bzw. Matrixgröße
dim_P	Dimension in Phasenrichtung
F, F^{-1}	Fourier-Operator und inverser Fourier-Operator
FOV	Engl.: field of view
f_{pdf}	Engl.: probability density function
f_{psf}	Engl.: point spread function
f_{spr}	Engl.: sidelobe to peak ratio
\mathbf{G}	Vektor des magnetischen Feldgradienten
G_F	Frequenzkodierender Gradient
G_{Fluss}	Gradient zur Flusskodierung
G_P	Phasenkodierender Gradient
G_S	Gradient für die Schichtselektion
h	Geometrieparameter für Deckschichtdicke
I	Intensität
J	Permeatfluss
J_{diff}	Fluss durch Diffusion verursacht
J_{konv}	Konvektiver Fluss
k	Wellenzahl
K	Matrix des „undersampled“ k -Raums
k_B	Boltzmann-Konstante
k_P	Wellenzahl in Phasenrichtung
L_B	Dynamikumfang der Bildpunktwerte
LF	Engl.: low frequency
L_P	Permeabilität
m	Masse des Permeats
M	Magnetisierung bzw. Signal
M_0	Gleichgewichtsmagnetisierung
M_{mask}	Matrix der Messmaske
MSE	Engl: Mean Squared Error
M_z	Magnetisierung entlang z
Mo_0	0. Moment bei der Taylorreihenentwicklung
Mo_1	1. Moment bei der Taylorreihenentwicklung

M_W	Molekulargewicht
$M_{x,y,z}$	Gesamtmagnetisierung in Raumrichtungen x, y, z
n	Anzahl an Messpunkten
n_P	Anzahl an Phasenschritten
n_{Zentrum}	Anzahl an Messpunkten im Zentrum des k -Raums
N_{av}	Anzahl an Signalmittelungen
N_S	Spindichte
p_{ein}	Druck vor der Membran
p_{aus}	Druck nach der Membran
p_{Permeat}	Druck im Permeatkanal
q	Skalierungsparameter der pdf beim „tinyCS“-Algorithmus
\mathbf{r}	Ortsvektor
r	Radius
RF	RARE-Faktor (Anzahl an Echos in der RARE-Sequenz)
r_{norm}	normierter Radius für pdf
R_M	Rückhalt der Membran
R^2	Bestimmtheitsmaß
SNR	Signal-zu-Rausch-Verhältnis (engl. signal to noise ratio)
$s_{\text{PartialFT}}$	Abtastrate bei der Partial-FT Methode
s_{rate}	Abtastrate für die CS-Methode
$SSIM$	Engl.: structural similarity
t	Filtrationszeit
t'	Zeit in MRI-Pulssequenzen
t_c	Zeitkonstante zur Beschreibung des Wachstums einer Foulingschicht
T	Temperatur
T_1	Longitudinale Relaxationszeit
T_2	Transversale Relaxationszeit
T_2^*	Effektive transversale Relaxationszeit des FIDs
TMP	Engl.: transmembrane pressure (Transmembrandruck)
T_R	Repetitionszeit
$U_{1,2}$	Zufällige Zahl zwischen 0 und 1
v, \mathbf{v}	Betrag und Vektor der Geschwindigkeit
v_{FOF}	Geschwindigkeit für die Wahl des „Field of Flow“
v_{max}	Maximalgeschwindigkeit
$v_{x,y,z}$	Geschwindigkeitskomponenten des Geschwindigkeitsvektors
Δv	Abweichung der Geschwindigkeit von erwarteten Wert
V	Volumen
\dot{V}	Volumenstrom
\dot{V}_{Kanal}	Volumenstrom im Kanal
\hat{V}_{total}	Operator für „Total Variation“
w	Fensterfunktion
x,y,z	Koordinaten im Raum
x'	räumliche Koordinate, die 3 Feedkanäle verbindet
Y	Matrix eines Bildes
\hat{Y}	Matrix des rekonstruierten Bildes
$Z_{1,2}$	Unabhängige Zufallsvariablen mit einer Standardnormalverteilung

Griechische Formelzeichen

α	Skalierungsparameter der Fensterfunktion
β	Liniensuchparameter
γ	Gyromagnetisches Verhältnis
$\Delta\Phi$	Phasendifferenz
$\Delta x, \Delta y, \Delta z$	Auflösung in die entsprechende Raumrichtung
$\Delta\omega$	Bandbreite
$\delta_{F,P,S}$	Dauer eines Gradientenpulses zur Frequenz- und Phasenkodierung bzw. Schichtselektion
λ	Regularisierungsparameter
$\mu_{k,x}$	Mittelwert bei der Box-Muller Methode in x -Richtung
$\mu_{k,y}$	Mittelwert bei der Box-Muller Methode in y -Richtung
μ_Y	Mittelwert der Signalintensität des vollständig gemessenen Bildes
$\mu_{\hat{Y}}$	Mittelwert der Signalintensität des rekonstruierten Bildes
ξ	Liniensuchparameter
ρ	Dichte
$\sigma_{Y\hat{Y}}$	Kovarianz der Signalintensität von vollständigem und rekonstruiertem Bild
σ_Y^2	Varianz der Signalintensität des originalen Bildes
$\sigma_{\hat{Y}}^2$	Varianz der Signalintensität des rekonstruierten Bildes
σ_{kx}	Verteilungsbreite bei der Box-Muller Methode in x -Richtung
σ_{ky}	Verteilungsbreite bei der Box-Muller Methode in y -Richtung
σ_{rms}	Rauschen (quadratisches Mittel)
σ_v	Geschwindigkeitsrauschen
τ_E	Echozeit
$\tau_{E,eff}$	effektive Echozeit
Φ	Phase
φ	Anregungswinkel
ψ	Transformationsoperator
ω	Kreisfrequenz
ω_0	Larmor-Kreisfrequenz

Abkürzungen

CASO	Casein-Sojamehl-Pepton-Agar
CPMG	Carr-Purcell-Meiboom-Gill-Pulssequenz
CS	Engl.: compressed sensing
EPS	Extrazelluläre polymere Substanzen
FID	Engl. free induction decay
FLASH	Engl.: fast low-angle shot (Gradientenpulssequenz)
FT	Fourier-Transformation
M	β -D-Mannuronat
G	α -L-Guluronat
Gd-DTPA	Gadopentetat-Dimeglumin (Magnevist®)
ipdf	Engl.: initial probability distribution function
MagAlg	Magnetitalginat
MRI	Engl.: magnetic resonance imaging
Obj	Objekt
pdf	Engl.: probability density function (Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion)
POCS	Engl.: projection onto convex sets
psf	Engl.: point spread function (Punktbildfunktion)
PC	Engl.: phase contrast (Phasenkontrast)
PRE	Engl.: paramagnetic relaxation enhancement
RARE	Engl.: rapid acquisition with relaxation enhancement (schnelle Spinechopulssequenz)
SPI	Engl.: single point imaging
SPION	Engl.: superparamagnetic iron oxide nanoparticle
SPR	Engl.: sidelobe to peak ratio (Seitenbanden-zu-Spitzen-Verhältnis)
TSB	Tryptische Sojabrühe
TV	Engl.: Total Variation (Gesamtvariation)
VE	vollentsalzt
wpdf	Engl.: windowed probability distribution function

1 Einleitung

Filtrationsmembranen werden bei einer Vielzahl von Prozessen wie Abwasserbehandlung [1], Entsalzung [2], Proteinaufreinigung [3] und Lebensmittelverarbeitung [4] eingesetzt. Membranbasierte Trenntechniken bieten zahlreiche Vorteile gegenüber alternativen Techniken wie beispielsweise thermischen Trennverfahren wie Destillation, Sublimation oder Kristallisation, darunter finden sich Selektivität, kontinuierlicher Betrieb, einfache Installation, einfaches Scale-up und geringer Energie- und Platzbedarf [5]. Ein großes Problem bei Membranseparationsprozessen ist das Fouling: Eine rasche Verschlechterung des Permeatflusses J aufgrund des Ablagerns von Stoffen an der Membranoberfläche und in den Membranporen, wodurch erhebliche Kosten entstehen [6]. Dabei wird der Begriff Fouling in dieser Arbeit summarisch für alle Verschmutzungsprozesse an und in der Membran verstanden. Um die Filtrationseffizienz möglichst hoch zu halten, ist es unerlässlich, die Mechanismen im Detail zu verstehen, um so entsprechende Maßnahmen wie beispielsweise Rückspülungen ergreifen zu können und einen über die gesamte Filtrationszeit hohen Permeatfluss zu gewährleisten. Für Ultrafiltrationen werden häufig Hohlfasermembranen verwendet, die gewöhnlich von innen nach außen filtriert werden, weshalb eine Beobachtung des Filtrationsprozesses in den Membrankanälen mit klassischen, meist optischen Verfahren nur schwer möglich ist.

Magnetic Resonance Imaging (MRI) ist eine nicht-invasive Methode, mit der Filtrationsvorgänge in Hohlfasermembranen *in-situ* und zeitaufgelöst studiert werden können [7-9]. Besonderes Interesse gilt der zeitlichen Entwicklung und der Art der Ablagerungen. Die sich bildende Deckschicht kann über MR-Bilder orts aufgelöst detektiert werden, wobei die Messzeit von der Pulssequenz, der Auflösung und dem gewünschten Signal-zu-Rausch-Verhältnis (*SNR*) abhängt. Aufgrund der Zeitskalen eines Filtrationsprozesses sind vergleichsweise kurze Messzeiten wichtig, um eine adäquate Zeitauflösung der Analyse des Prozesses zu gewährleisten. Compressed Sensing (CS) ist eine Methode, um die MRI-Messzeit bei nahezu gleicher Bildqualität drastisch zu reduzieren. CS wurde bereits in zahlreichen Anwendungen erfolgreich eingesetzt [10-20] und wurde im Verlauf der Arbeiten zu dieser Dissertation am MVM realisiert.

In dieser Arbeit wurden Ultrafiltrationsprozesse in keramischen Hohlfasermembranen und polymeren Mehrkanalmembranen mittels konventioneller und schneller MRI untersucht. Um die MRI-Messzeit zu verkürzen, wurde zunächst die CS-Methode an einer 200 MHz Avance III HD Bruker Konsole realisiert und eine Optimierung der CS-Parameter durchgeführt. Für eine gute Reproduzierbarkeit der Versuche wurde Natriumalginat als Modellsubstanz für extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) verwendet. Die Eigenschaften des Natriumalginats in wässriger Lösung können durch zweiwertige Ionen z. B. in Form von Ca^{2+} verändert werden, wodurch Natriumalginat ein Gel bildet. Diese Eigenschaft des Natriumalginats erlaubt es, unterschiedliche Filtrationsmechanismen *in-situ* durch nicht-invasive MRI zu untersuchen. In einem weiteren Ansatz wurde Biofouling in den Membrankanälen einer Mehrkanalmembran untersucht, wobei das Wachstum von Biomasse mit einer tryptischen Sojabrüh (TSB) induziert wurde. Die Dissertation ist nach den Einführungen in Filtration und MRI in vier Unterpunkte gegliedert:

1.) Realisierung und Optimierung von CS-MRI:

Ausgangspunkt war die Realisierung schneller MRI-Methoden, insbesondere des „compressed sensing“ MRI (CS-MRI), um Filtrationsprozesse mittels MRI adäquat zu beobachten. Bei der 2D CS-MRI wurden die Phasenschritte individuell eingestellt. Die Aufgabe war dabei folgende: Es wurde ein CS-Abtastmuster mit entsprechender CS-Rekonstruktion gesucht, um eine hohe Bildqualität bei möglichst kleiner Messzeit zu erreichen. Weiterhin wurden folgende Fragen beantwortet: Wie müssen die Parameter für das CS-Abtastmuster und die CS-Rekonstruktion gewählt werden? Wie verändert sich die Bildqualität mit abnehmender Messzeit, d. h. zunehmendem „undersampling“? CS wurde sowohl für MRI-Intensitätsmessungen als auch für MRI-Geschwindigkeitsmessungen verwendet. Konkret wurde die CS-Methodik für Gradienten-echo-, Spinechopulssequenzen und für auf Phasenkontrast basierte Geschwindigkeitsmessungen implementiert. Die Messzeit von zeitaufwendigen 3D MRI-Messungen wurde ebenfalls über CS verkürzt und eine Bildqualitätsanalyse durchgeführt.

2.) Anwendung der CS-MRI bei der Filtration in Hohlfasermembranen:

Die CS-Methodik wurde verwendet, um Filtrationsmechanismen in keramischen Hohlfasermembranen zu charakterisieren. Mittels schneller Spinechopulssequenzen mit CS wurde das Fouling durch die Modellsubstanz Natriumalginat gemessen. Der Filtrationsmechanismus lässt sich durch CaCl_2 von einer Konzentrationspolarisation zu einer Gelschichtbildung verändern, wodurch sich mikroskopische Veränderungen mit makroskopischen Filtrationsparametern wie Transmembrandruck TMP und Permeatfluss J analysieren lassen. Dabei wurden Fragen nach der Ausbildung der Ablagerungen beantwortet. Wesentlich war dabei, eine Methode zur Charakterisierung der Geometrie der Ablagerungen und ihrer Beschaffenheit zu entwickeln. Wie wirkt sich der Filtrationsmechanismus mikroskopisch in Hohlfasermembranen aus? Gibt es entlang der Hohlfasermembran Unterschiede bezüglich der Geometrie der Ablagerungen?

3.) Charakterisierung der Filtration in Multikanalmembranen mittels MRI:

Bei polymeren Multikanalmembranen stellt sich zunächst die Frage, ob sich schnelle MRI eignet, um Filtrationen zu studieren. Analog zur vorherigen Versuchsdurchführung wurden Filtrationen von wässrigen Natriumalginatlösungen mit und ohne Ca^{2+} -Ionen durchgeführt, um die Filtrationseigenschaften zu charakterisieren. Bei Multikanalmembranen ist es wichtig zu wissen, ob die einzelnen Kanäle unterschiedlich durchströmt werden und ob sie sich in der Folge ungleichmäßig zusetzen. Weitere Fragen stellen sich nach der Rückspülbarkeit in Multikanalmembranen: Werden die einzelnen Kanäle gleichmäßig gereinigt oder bleiben die Ablagerungen in dem ein oder anderen Kanal zurück?

4.) Untersuchung von Biofouling in polymeren Multikanalmembranen:

Von den vielen Verschmutzungsmechanismen wurde Biofouling oder Fouling als Folge biologischer Verunreinigungen als Schwachstelle der Membranfiltration identifiziert. Zum einen lassen sich Quellen des Biofoulings nur schwer finden und vorbehandeln, da bereits eine einzige kontaminierende Zelle Biofouling herbeiführen kann. Zum anderen können Bakterien und andere Zellen im Gegensatz zu abiotischen Substanzen proaktiv auf chemische oder mechanische Herausforderungen reagieren und so die Membranreinigung überstehen. Zur Untersuchung von Biofouling wurde eine TSB-Lösung in Multikanalmembranen filtriert, um so Biofouling mit Mikroorganismen aus der Umgebung zu induzieren. Dabei wurde untersucht, inwiefern sich Ablagerungen der Biomasse in den verschiedenen Kanälen bilden. MRI-Kontrasteinstellungen wurden für diesen Zweck optimiert. Fragen hinsichtlich des Biofoulings sind primär die folgenden: Kommt es in allen Kanälen gleichmäßig zum Biofouling oder finden sich Unterschiede zwischen den Kanälen? Sind die Ablagerungen der Biomasse reversibel?

2 Membranverfahren

Die mechanische Filtration ist definiert als die Trennung von zwei oder mehreren Komponenten aus einem dispersen System. Die Trennung basiert hauptsächlich auf Größenunterschieden. Im klassischen Gebrauch bezieht sich diese mechanische Separation auf feste, nicht lösliche Partikel in Flüssigkeiten oder Gasen. In der Membranfiltration erweitert sich diese Begrifflichkeit auf die Abtrennung gelöster Stoffe. Das Lösungsmittel kann die semipermeable Membran passieren, und die gelösten Stoffe werden zurückgehalten. Durch diesen Prozess können ungewünschte Komponenten aus einer Lösung herausfiltriert oder aber auch gewünschte Komponenten aufkonzentriert werden [21].

2.1 Mikrofiltration und Ultrafiltration

Ultrafiltrationen werden in vielen technischen Anwendungen eingesetzt. Beispiele sind die Meerwasserentsalzung und Prozesswasseraufbereitung. Sie werden zudem in der Nahrungsmittelindustrie, der Medizin, der Abwasserreinigung und vielen anderen Gebieten eingesetzt [22]. Die Klassifizierung der Membranprozesse erfolgt nach der Abtrennbarkeit des Molekulargewichts, wobei die Übergänge der einzelnen Bereiche fließend sind [23]. Der Arbeitsbereich von Mikrofiltrationen befindet sich bei ca. 0,1 - 2 bar, wodurch beispielsweise Bakterien, suspendierte Partikel oder Öl-Emulsionen abgetrennt werden können. Die Ultrafiltration wird zur Reinigung und Konzentrierung von makromolekularen Lösungen im Bereich von 0,01 - 0,1 μm eingesetzt, so dass bei der Ultrafiltration beispielsweise Proteine, Makromoleküle und Viren abgetrennt werden. Der Transmembrandruck *TMP* für die Ultrafiltration liegt in der Regel zwischen 0,5 - 10 bar.

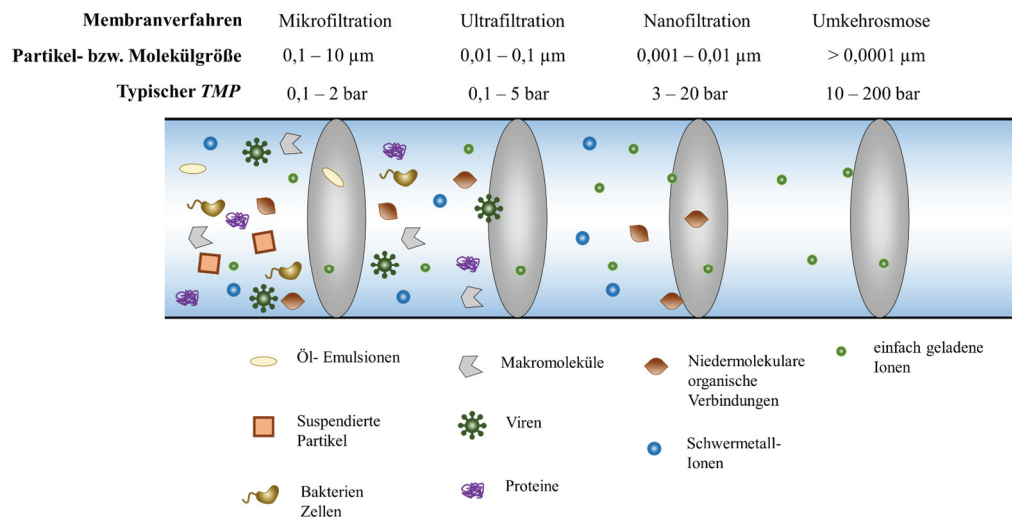


Abbildung 2.1: Klassifizierung der Membranprozesse nach Partikel- bzw. Molekülgröße sowie typische Druckdifferenzen, bearbeitet nach [23].

2.2 Membranaufbau

Die Struktur der Membran bestimmt den Trennmechanismus und ist entscheidend für das Anwendungsgebiet. Es wird zwischen dichten und porösen Membranen unterschieden. Die Separation der Stoffe bei dichten Membranen wird hauptsächlich über diffusionsgetriebene Vorgänge verursacht, wohingegen bei porösen Membranen der Trennmechanismus über konvektive Vorgänge, d.h. über den Druck über die Membran, bestimmt wird. Dichte Membranen werden für die Abtrennung von Ionen über Umkehrosmose wie beispielsweise bei der Meerwasserentsalzung eingesetzt. Bei der Ultrafiltration hingegen werden poröse Membranen verwendet, die in der Regel über die Filtrationsstrecke in der Membran asymmetrisch aufgebaut sind [23]. Damit makromolekulare Stoffe oder Viren abgetrennt werden, müssen die Poren adäquat klein sein, was sich wiederum auf den Membranwiderstand auswirkt. Aus diesem Grund wird die aktive Schicht, an der die eigentliche Stoffabtrennung erfolgt, in der Ausdehnung entlang der Filtrationsstrecke möglichst klein gewählt, um so den Membranwiderstand klein zu halten. Diese aktive Schicht ist auf einem porösen Trägermaterial aufgebracht, das für die mechanische Stabilität der Membran sorgt. Vorteile des asymmetrischen Aufbaus sind also ein höherer Permeatfluss wegen des kleineren Filtrationswiderstands und eine geringere Anfälligkeit gegenüber Porenverblockung.

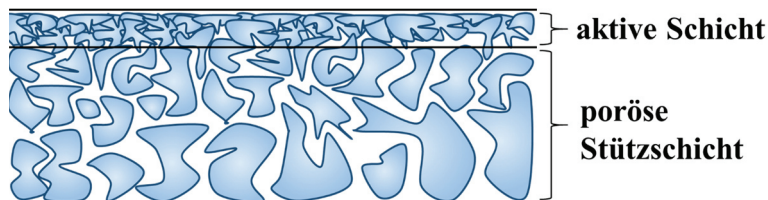


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau einer asymmetrischen Membran. Die Filtration findet in diesem Beispiel von oben nach unten durch die Membran hindurch statt. Die dünne (typischerweise ca. 1 - 20 μm), in der Filtration aktive Schicht ist auf einem porösen Trägermaterial aufgetragen, bearbeitet nach [23].

2.2.1 Keramische Hohlfasermembranen

Im Allgemeinen weisen keramische Hohlfasermembranen eine hohe chemische und thermische Stabilität auf, weshalb sie in der Chemie-, Lebensmittel- und Pharmaindustrie häufig verwendet werden. Die asymmetrisch aufgebauten Membranen werden von innen nach außen (In-Out-Filtration) filtriert und sind mit einer aktiven Schicht von innen beschichtet. Durch die In-Out-Filtrationsbetriebsweise kann die Strömung gut kontrolliert und hohe Scherraten realisiert werden. Als poröses Trägermaterial wird eine $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Keramik eingesetzt. Für die aktive Schicht können unterschiedliche Materialien wie TiO_2 , SiC , SiO_2 oder ZrO_2 genutzt werden [23]. Zur Qualitätskontrolle von keramischen Hohlfasermembranen werden Mikrocomputertomographie-Bilder (μCT) analysiert, mit deren Hilfe sich die verschiedenen Bereiche differenzieren lassen und der Sinterprozess bei der Produktion der Membranen optimiert werden kann. Detaillierter kann man über Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) die Struktur der aktiven Schicht abbilden, so dass die Porenstruktur in ihrer Unregelmäßigkeit und Ortsabhängigkeit deutlich wird. Begriffe wie Porosität und Permeabilität müssen auf dieser Skala neu überdacht und definiert werden.

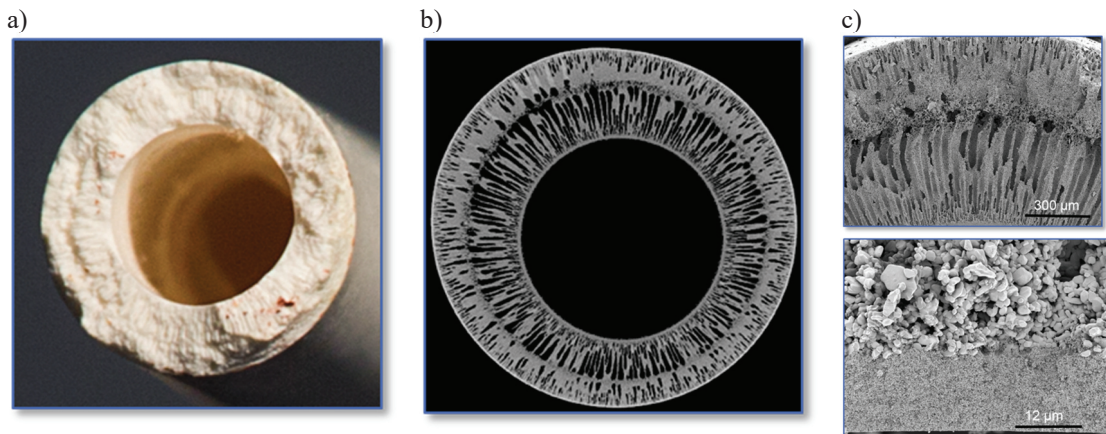


Abbildung 2.3: a) Foto einer keramischen Hohlfasermembran (Foto von Kerstin Bertsch). b) μ CT Schnittbild zur Charakterisierung des Membranaufbaus (μ CT-Messungen wurden vom Pro²NMR-Arbeitskreis durchgeführt). c) REM-Messungen der porösen Stützstruktur (oben) und der aktiven Schicht auf der Innenseite der Membran (unten), Abbildung aus [24].

Aufgrund der hohen Sprödigkeit dieser porösen Keramiken besteht die Gefahr eines Faserbruchs bei mechanischer Belastung. Da technisch eingesetzten Filtrationsmodule aus mehreren einzelnen Hohlfasern aufgebaut sind, muss bei einem einzelnen Bruch das komplette Modul ausgetauscht werden, was zu hohen Kosten führt. Vorteile liegen in der hohen thermischen und chemischen Belastbarkeit, die den Einsatz von abrasiven und chemisch aggressiven Stoffen beispielsweise bei der Reinigung und Rückspülung erlaubt. Die in dieser Arbeit verwendeten keramischen Hohlfasermembranen wurden von der Firma „Mann + Hummel“ zur Verfügung gestellt und besitzen einem Innendurchmesser von ca. 1,8 mm. Die nominale Porengröße liegt bei 40 nm bei einer Dicke der aktiven Schicht von ca. 20 μ m, wodurch sich die Membran für den Einsatz in der Ultrafiltration eignet. Die Permeabilität L_P (Definition s.u. Kapitel 2.3) von vollentsalztem (VE) Wasser liegt im Bereich von 170 - 315 L/(m² h bar).

2.2.2 Polymere Multikanalmembranen

Polymere Multikanalmembranen wurden entwickelt, um den Faserbruch zu reduzieren und um das Verhältnis von Volumen zu Membranoberflächen und damit die Effizienz von Filtrationsprozessen zu erhöhen [25, 26]. Diese Membranen werden häufig in der Ultrafiltration eingesetzt und im In-Out-Modus betrieben. Einsatzgebiete dieser Membranen sind die Abwasser-, Meerwasser-, Oberflächen- sowie die Schwimmbadwasseraufbereitung und viele andere [27]. Die in dieser Arbeit verwendeten Multibore[®] Multikanalmembranen wurden von der Firma Inge GmbH hergestellt und zur Verfügung gestellt. Sie sind aus dem Material Polyethersulfon. Dieses Material zeichnet sich durch eine hohe mechanische Stabilität bei gleichzeitiger hoher Flexibilität zur Vermeidung von Faserbrüchen aus. Des Weiteren besitzt das Material gute Antifoulingeneigenschaften und kann in einem pH-Bereich zwischen 1 - 13 eingesetzt werden. Für Filtrationsversuche wurden zwei unterschiedliche Membranen mit einem mittleren, nominalen Porendurchmesser von ca. 20 nm und 100 nm verwendet. Die Feedkanäle beider Membranen haben einen Innendurchmesser von 0,9 mm und einen Gesamtaußendurchmesser von 4 mm. Der Permeabilität L_P der 100 nm Membran (Definition s.u. Kapitel 2.3) von vollentsalztem (VE) Wasser liegt bei ca. 250 L/(m² h bar).

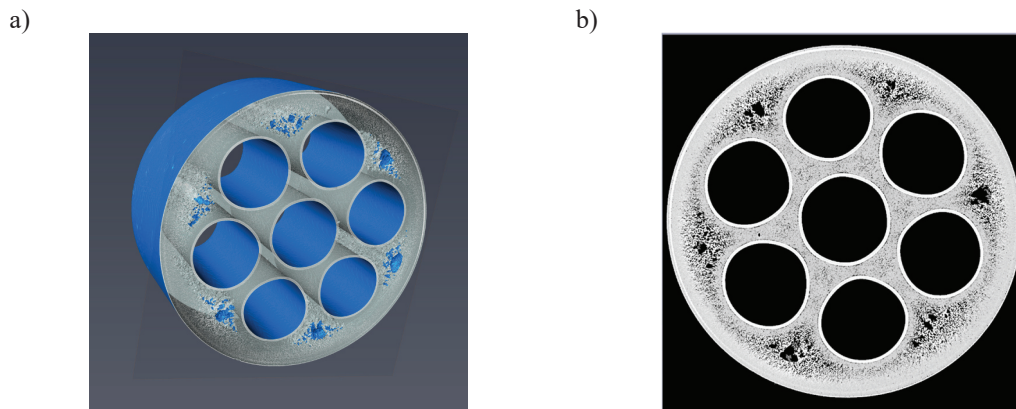


Abbildung 2.4: a) 3D-Rekonstruktion eines μ CT-Datensatzes einer polymeren Multikanalmembran mit einem mittleren, nominalen Porendurchmesser der aktiven Schicht von 20 nm aus dem Pro³NMR Arbeitskreis. b) 2D μ CT-Schnittbild. Die dünne aktive Schicht ist in allen sieben Feedkanälen auf der Innenseite durch die höhere Dichte zu erkennen. Die umgebene Stützstruktur zeigt eine sichtbare höhere Porosität.

2.3 Makroskopische Kennzahlen von Ultrafiltrationen

Zur makroskopischen Charakterisierung einer Ultrafiltration werden klassisch diverse Kennzahlen herangezogen, durch die sich Rückschlüsse auf Filtrationseffizienz sowie Filtrationsmechanismen ziehen lassen. Die in diesem Kapitel beschriebenen Parameter beziehen sich nur auf integral gemessene Kennwerte. Nicht berücksichtigt sind lokale Variabilitäten, die in einer einzelnen Hohlfasermembran auftreten. Bei Ultrafiltrationen wird die Theorie der Porenmembran herangezogen, bei der die Separation der Bestandteile aufgrund von Größenunterschieden und konvektiven Transportprozessen erfolgt.

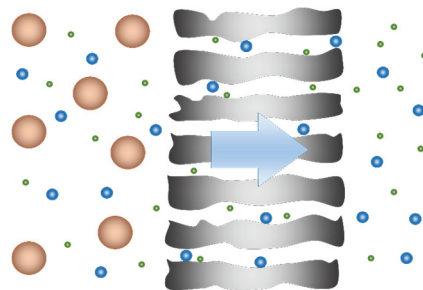


Abbildung 2.5: Prinzip der Porenmembran: Stoffe, die größer als die Porengröße sind, werden zurückgehalten. Kleinere Stoffe können durch die Membran strömen. Bearbeitet nach [23].

Die treibende Kraft des Transports der Lösung durch die Membran ist der Transmembrandruck TMP . Dieser kann zum einen durch eine Pumpe mit einem konstanten Volumenstrom \dot{V} oder einem Druckbehälter mit einem konstanten Druck p erzeugt werden. Der TMP lässt sich über die Drücke vor (p_{ein}) und hinter (p_{aus}) der Membran integral berechnen. Der Druck im Permeat p_{Permeat} wird häufig vernachlässigt unter der Annahme, dass hier Umgebungsdruck herrscht.

$$TMP = \frac{p_{\text{ein}} + p_{\text{aus}}}{2} - p_{\text{Permeat}} \quad (2.1)$$

Eine weitere wichtige Kenngröße ist der Permeatfluss J , der das Verhältnis aus Permeatvolumen V und Filtrationszeit t bezogen auf die Filtrationsfläche A angibt.

$$J = \frac{V}{t \cdot A} \quad (2.2)$$

Mit zunehmender Filtration lagern sich Stoffe auf und in der Membran ab, was zu einer Reduzierung der Filtrationseffizienz führt. Bei der Filtration mit konstantem TMP zeigt sich die Reduzierung der Effizienz in der Abnahme von J über t . Misst man nun kontinuierlich J als Funktion von t , können Rückspülungszeitpunkte erfasst werden, um somit ein Optimum aus Filtrations- und Rückspülzeit über den Betrieb einer Filtrationsanlage zu erhalten. Bei einer Filtration mit konstanten Volumenstrom \dot{V} bleibt dagegen J nahezu konstant, während TMP zunimmt. Aus diesem Grund wird die Permeabilität L_P eingeführt, die die Durchlässigkeit einer Membran widerspiegelt und mit deren Hilfe sich die Filtrationseffizienz charakterisieren lässt:

$$L_P = \frac{J}{TMP} \quad (2.3)$$

Ein Parameter, der die Filtrationsqualität beschreibt, ist der Rückhalt R_M , der über das Verhältnis aus Konzentration der zu filtrierenden Stoffe im Permeat c_P und im Feed c_F berechnet wird.

$$R_M = \left(1 - \frac{c_P}{c_F}\right) \cdot 100 \quad (2.4)$$

2.4 Modellsubstanzen für die Filtration

2.4.1 Alginate und extrazelluläre polymere Substanzen

Als extrazelluläre polymere Substanzen (EPS) werden natürliche biologische Polymere bezeichnet, die ein hohes Molekulargewicht M_W besitzen und von Mikroorganismen produziert wurden [28]. Sie werden in der Abwasser- und Trinkwasseraufbereitung als Hauptverursacher für die Reduktion der Filtrationseffizienz mit der Filtrationszeit beschrieben. Diese Biopolymere bestehen aus Polysacchariden, Proteinen, Glykoproteinen, Lipiden, Phospholipiden, Glycolipiden und Nucleinsäuren. Die Matrix aus diesen verschiedenen Bestandteilen wird hauptsächlich über Dispersionswechselwirkungen, elektrostatische Wechselwirkung und Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten. Diese auf größeren Längenskalen eher schwachen Bindungen unterliegen einer Dynamik, weshalb die EPS-Matrix ähnliche Eigenschaften wie ein Gel besitzt [28].

Die Hauptkomponente der EPS sind meist Polysaccharide, die hauptverantwortlich für die Eigenschaften der Matrix sind. Um die grundlegenden Filtrationsmechanismen und ihre Kinetik messen und verstehen zu können, sind Modelleexperimente nötig. Damit Filtrationsversuche im Labor experimentell reproduzierbar sind, werden häufig Modellsubstanzen verwendet, die das Foulingverhalten von realen Prozessen möglichst ähnlich wiedergeben sollen. Aus diesem Grund werden für Filtrationsversuche häufig Polysaccharide verwendet, die ähnliche Eigenschaften wie EPS zeigen. In dieser Arbeit wird das Polysaccharid Natriumalginat (Alginic acid sodium salt from brown alga „medium viscosity“; A2033 von Sigma Aldrich) eingesetzt, das sich aus den Monomeren β -D-Mannuronat (M) und α -L-Guluronat (G) zusammensetzt.

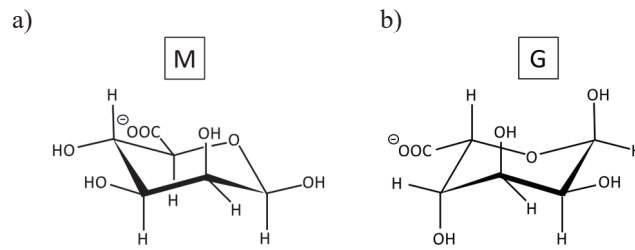


Abbildung 2.6: a) M: β -D-Mannuronat. b) G: α -L-Guluronat. Bearbeitet nach [28].

Diese Monomere sind im Polysaccharid verknüpft. Dabei wird unterschieden in homopolymere Regionen wie dem MMM-Block (poly- β -D-Mannuronat) und dem GGG-Block (poly- α -L-Guluronat) sowie heteropolymeren Blöcken mit einem Zufallsarrangement der Monomere. Diese Struktur ähnelt der EPS Matrix, in der Mikroorganismen eingebettet sind [28].

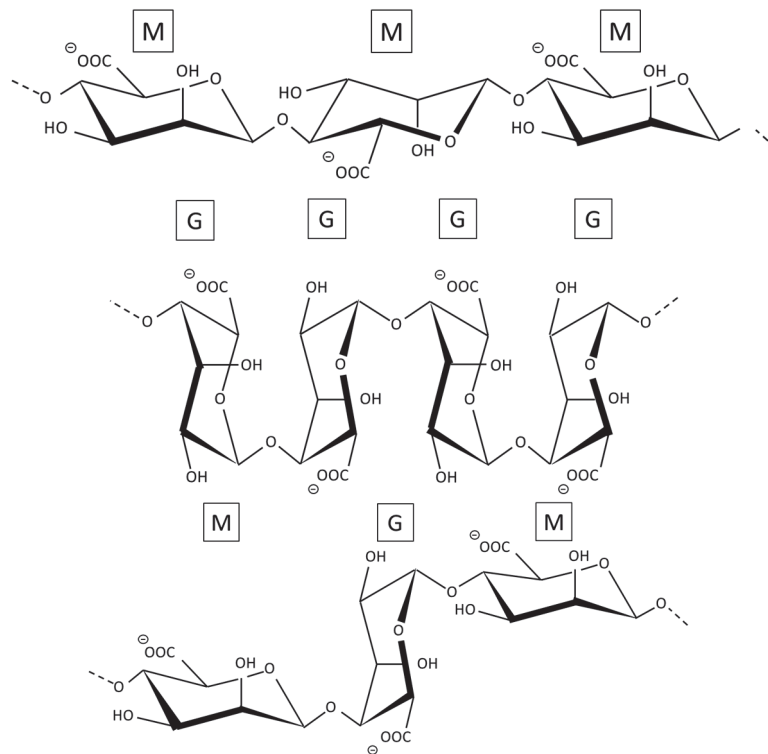


Abbildung 2.7: Drei verschiedene Blockstrukturen, die aus den Uronsäuren gebildet werden können. Bearbeitet nach [28].

Bei Natriumalginat handelt es sich um ein Polyanion, das mit Kationen wechselwirkt. Zweiwertige Ionen wie Ca^{2+} bewirken eine dreidimensionale Verknüpfung der an sich zweidimensionalen Polysaccharide, so dass sich eine Gel-Matrix aufgrund der Wechselwirkung der Alginatmoleküle mit den zweiwertigen Ca^{2+} Kationen ausbildet. Die räumliche Struktur wird über das „Egg-Box-Modell“ beschrieben.

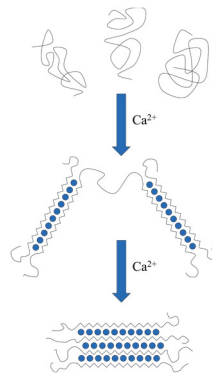


Abbildung 2.8: Räumliche Struktur von Alginatmolekülen mit und ohne Ca^{2+} (Egg-Box-Modell), die die Gelbildung durch Ca^{2+} veranschaulicht. Bearbeitet nach [28].

Diese räumliche Anordnung entsteht insbesondere über die Wechselwirkung zwischen den Guluronat-Blöcken und den Ca^{2+} Ionen. Bei der Verwendung von Natriumalginat als Modells substanz bei Filtrationsversuchen kann also der Foulingmechanismus über die Ca^{2+} Ionenkonzentration $c_{\text{Ca}^{2+}}$ in der Feedlösung variiert werden [29, 30].

2.4.2 Tryptische Sojabröhe zur Simulation von Biofouling

Tryptische Sojabröhe (TSB) bzw. Casein-Sojamehl-Pepton-Agar (CASO) wird in mikrobiologischen Laboren als Nährlösung zur Vermehrung aerober Bakterien verwendet. Es ist ein komplexes, universelles Medium, das routinemäßig zur Vermehrung von pathogenen Bakterien verwendet wird, die in der Regel einen hohen Nährstoffbedarf haben. Die Inhaltsstoffe des in dieser Arbeit verwendeten CASO-Bouillons von der Firma Carl Roth sind:

Pepton aus Casein (Pankreashydrolysat)	17,0 g/L
Pepton aus Soja (Papainhydrolysat)	3,0 g/L
Di-Kaliumhydrogenphosphat	2,5 g/L
Natriumchlorid	5,0 g/L
Glucose-Monohydrat	2,5 g/L

Für Membranfiltrationsprozesse kann CASO verwendet werden, um das Wachstum von Bakterien zu beschleunigen und u.a. EPS zu erzeugen, die sich dann in Form des Biofoulings während eines Filtrationsprozesses bemerkbar machen. Hierzu wurde das CASO Pulver in VE-Wasser mit einer Konzentration von 3 g/L angesetzt. Die Feedlösung war zu Beginn klar und gelblich. Nach ca. 3 Tagen bei Raumtemperatur trübt sich die Lösung, es erscheinen sichtbare weiße Flocken, die auf eine Bakterienproliferation hinweisen. Ähnliche Ansätze für Biofouling Filtrationsmodellsubstanzen sind in [31, 32] gezeigt. Hier wurde zur Stimulierung des Wachstums eine Nährlösung aus Natriumacetat, Natriumnitrat und Natriumphosphat verwendet. Der Vorteil dieses Ansatzes besteht darin, dass das natürliche Biofouling besser repräsentiert wird, als das bei einer Bakterien-Monokultur der Fall wäre.

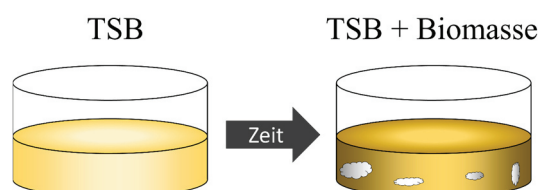


Abbildung 2.9: Bildung von EPS mit zunehmender Standzeit. Aufgrund der Mikroorganismen der Umgebung bildet sich durch deren Vermehrung Biomasse, die sich als weiße Flocken in der Lösung zeigt.

2.5 Filtrationsmodi und Filtrationsmechanismen

Klassische Filtrationen werden je nach Filtrationsmedium entweder im Dead-End (statisch) oder im Cross-Flow (dynamisch) Betrieb gefahren. Der Filtrationsmodus ist dabei abhängig von der Trennaufgabe, der Konzentration der Feedlösung und dem verwendeten Stoffsystem. Niedrig konzentrierte Lösungen werden im Dead-End Modus betrieben, während hochkonzentrierte Lösungen im energieaufwändigerem Cross-Flow Betrieb gefahren werden. Auch eine Fraktionierung lässt sich lediglich im Cross-Flow Betrieb erreichen [23]. Die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente wurden alle im Dead-End bzw. Direct-Flow Modus durchgeführt. Der Unterschied zwischen Dead-End und Direct-Flow liegt in der Anströmungsrichtung der aktiven Membranschicht. Beim Dead-End Modus wird die Membran orthogonal angeströmt. Im Direct-Flow dagegen wird die Membran ähnlich wie bei der Cross-Flow Filtration tangential betrieben, wodurch sich eine Längenabhängigkeit der Ablagerungen und des nun ebenfalls längenabhängigen Flusses ergibt. Im Unterschied zur Cross-Flow Filtration wird bei der Direct-Flow Filtration das Ende der Membran verschlossen, weshalb in der Literatur häufig Direct-Flow Experimente von Hohlfasermembranen mit dem Begriff Dead-End beschrieben werden. Der Direct-Flow Modus beschreibt die effiziente Kombination der Dead-End und Cross-Flow Filtration [33].

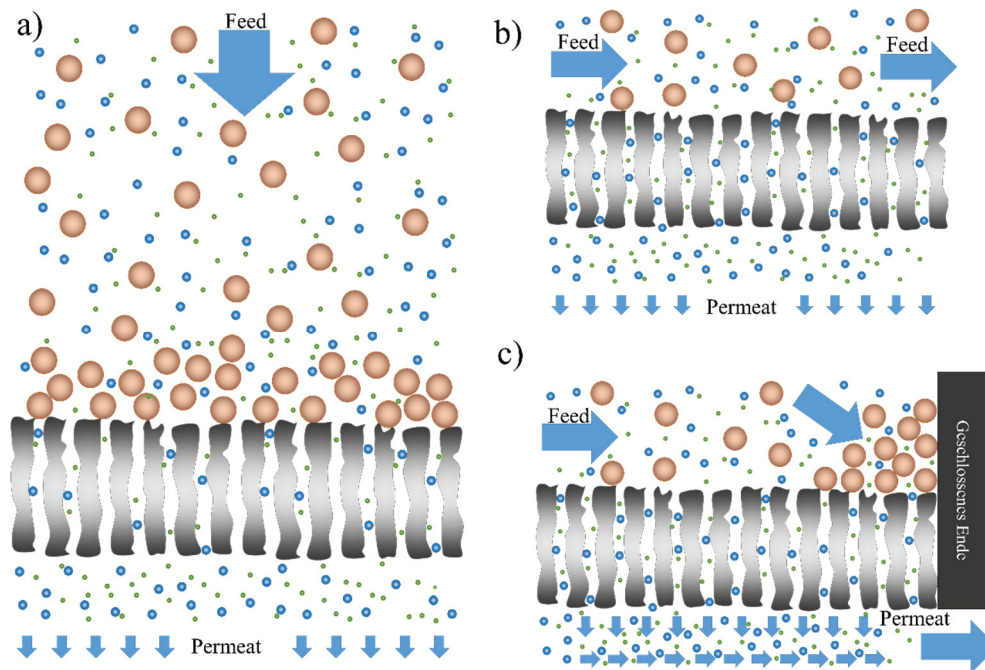


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung der verschiedenen Filtrationsmodi. a) Bei der Dead-End Filtration wird die Membran orthogonal angeströmt, wodurch größere Moleküle und Partikel sich auf und in der Membran ablagern. b) Während der Cross-Flow Filtration wird die Membran tangential angeströmt, und ein Teil der Ablagerungen wird aufgrund der Scherung ausgetragen und findet sich im Retentat. c) Die Direct-Flow Filtration ist eine spezielle Form der Filtration, die vor allem die Filtration in Hohlfasermembranen beschreibt. Das Membranende wird im Vergleich zur Cross-Flow Filtration verschlossen, wodurch sich vermehrt am Modulende die zu separierenden Stoffe akkumulieren, bearbeitet nach [33].

Als Fouling wird in dieser Arbeit die Ablagerung von Stoffen sowohl an der Membranoberfläche als auch in den Membranporen bezeichnet. Porenverblockung, Gelbildung, Konzentrationspolarisation und andere Formen der Ablagerungen werden also unter diesem Begriff summiert. Je nach Substanzen wird in organisches, anorganisches und Biofouling differenziert. Aufgrund des Foulings sinkt die Permeabilität, die zu einem Leistungsverlust der Membran führt [34].

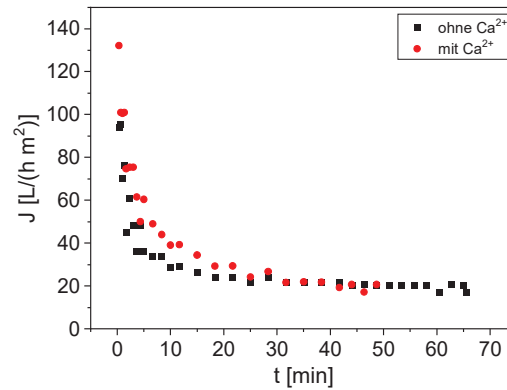


Abbildung 2.11: Während der Filtration einer Natriumalginatlösung mit und ohne Ca^{2+} bei einem konstanten $TMP = 1$ bar nimmt J mit unterschiedlichen Zeitkonstanten ab.

Trägt man J über t auf, wird das Foulingverhalten integral über das komplette Filtrationsmodul charakterisiert. Eine Abnahme von $J(t)$ bei konstantem Druck ist meist auf Fouling zurückzuführen. Das Foulingverhalten ist dabei abhängig von der Art und Konzentration der zu filtrierenden Stoffe, von der Temperatur und vielen weiteren Parameter. Je nach Stoffsystem kann dieses Foulingverhalten mikroskopisch auf unterschiedliche Ursachen zurückzuführen sein. Um einen möglichst effizienten Filtrationsprozess zu erreichen, ist es erforderlich, die Foulingvorgänge und -mechanismen auch auf der mikroskopischen Skala im Detail zu verstehen, um so beispielsweise Rückspülvorgänge gezielt wählen und parametrisieren zu können. Die verschiedenen Foulingmechanismen und -arten werden im Folgenden genauer beschrieben.

2.5.1 Konzentrationspolarisation

Während der Filtration von gelösten Stoffen akkumulieren sich die zu separierenden Stoffe zur Membranwand hin. Ihre Konzentration nimmt hin zur Membranwand also zu. Aufgrund dieses Konzentrationsgradienten kommt es zu einer Rückdiffusion zur Feedlösung, die sich durch das 1. Fick'sche Gesetz beschreiben lässt. In einem ersten Modell werden konvektiver Fluss J_{kov} des gelösten Stoffes (Triebkraft: Druckgradient) zur Membranwand hin und diffusiver Rückstrom J_{diff} (Triebkraft: Konzentrationsgradient) von der Membranwand zur Feedlösung bilanziert. Für den Permeatstrom wird die Annahme getroffen, dass der gelöste Stoff vollständig zurückgehalten wird: $c_p = 0$. Aus dieser Bilanz ergibt sich innerhalb einer radial symmetrischen Membran die ortsabhängige Konzentration $c(r)$, die als Konzentrationspolarisation bezeichnet wird und durch Gleichung 2.5 gegeben ist.

$$Jc(r) = -D \frac{dc(r)}{dr} \quad (2.5)$$

D ist der Diffusionskoeffizient, der in diesem ersten Modell als konzentrationsunabhängig angenommen wird. Ausgehend von dieser Gleichung mit einer Exponentialfunktion als Lösung, die eigentlich das makroskopische Verhalten bei der Filtration beschreibt, kann für die mikroskopische Beschreibung der Ablagerungen bei einer Filtration eine Modellierung der Konzentration abgeleitet werden. Als Funktion von r kann über Gleichung 2.6 h als die zeitabhängige Größe der Deckschicht ermittelt werden. h ist in diesem Zusammenhang als die Länge definiert, bei der die Konzentration um den Faktor $1/e$ zunimmt. h stellt nicht wie oft im verfahrenstechnischen Kontext beschrieben die absolute Dicke der Ablagerungen dar, obwohl sie sich auf diese Menge bezieht, sondern gibt vielmehr die geometrischen Eigenschaften der Deckschicht wieder.

$$c(r) = c_F \exp\left(\frac{r}{h}\right) \quad (2.6)$$

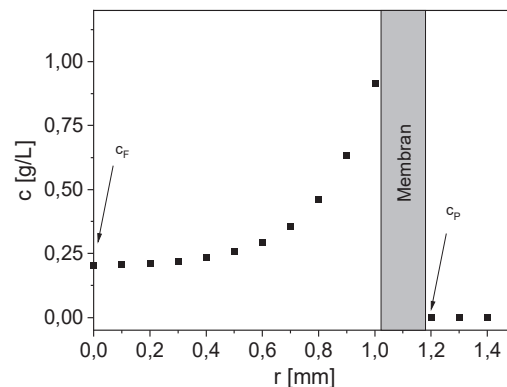


Abbildung 2.12: Darstellung von Gleichung 2.6 für $c_F = 0,2$ g/L und $h = 0,15$ mm unter der Annahme, dass die Membran den zu filtrierenden Stoff vollständig zurückhält ($c_p = 0$ g/L).

2.5.2 Bildung von Gelablagerungen

Beim Biofouling setzen sich lebende Mikroorganismen und Biopolymere, die in der Feedlösung vorhanden sind, auf der Membranoberfläche ab. Bei günstigen Bedingungen können sie sich vermehren und sind in einer Matrix aus Stoffwechselprodukten eingebettet. Diese Matrix besteht hauptsächlich aus EPS, die sich ähnlich wie ein Gel verhält. Das Foulingverhalten unter Gelbildung unterscheidet sich grundlegend von dem der Konzentrationspolarisation, die im Wesentlichen durch einen Konzentrationsgradienten gekennzeichnet ist. Die Gelbildung beruht auf der chemischen Vernetzung und der physikalischen Verschlaufung, wodurch dreidimensionale Netzwerke mit spezifischen Eigenschaften entstehen. Aufgrund dieser Wechselwirkungen im Gel kann dieses nicht so leicht durch eine Überströmung abgeschert werden, wodurch eine geringere Längenabhängigkeit längs einer Hohlfasermembran im Vergleich zur Konzentrationspolarisation zu verzeichnen ist. Bei Betrachtung der integralen Filtrationsparameter, wie beispielsweise dem Permeatvolumen $V_{\text{Permeat}}(t)$, kann während der Filtration kein großer Unterschied erkannt werden. Die zeitliche Entwicklung von $V_{\text{Permeat}}(t)$ für Ultrafiltrationen mit asymmetrischen Membranen bei konstantem Druck ist proportional zu $t^{0,5}$ [35]. Für Rückspülungen ergeben sich jedoch große Unterschiede, da Gele an der Membranwand sich stark anhaften und damit schwerer zu entfernen sind als unvernetzte Stoffe und einzelne Makromoleküle, die sich in Lösung befinden. Um die Bildung von Gelschichten von der Konzentrationspolarisation weiter zu unterscheiden, werden Start-Stopp-Filtrationen durchgeführt: Hat sich V_{Permeat} während der Filtration signifikant reduziert, wird der Prozess angehalten und der Druck auf 0 bar reduziert. Nach einer gewissen Zeit wird die Filtration mit gleichen Einstellungen wieder gestartet und $V_{\text{Permeat}}(t)$ beobachtet. Ist V_{Permeat} nahezu vollständig auf seinen Anfangswert zurückgekehrt, ist davon auszugehen, dass es sich um eine Konzentrationspolarisation handelt, bei der sich die Konzentrationsgradienten, die durch die Filtration verursacht wurden, entlang des Fick'schen Gesetzes wieder equilibriert haben. Falls V_{Permeat} nicht wieder auf den Anfangswert zurückkehrt, ist davon auszugehen, dass eine Gel-artige Substanz an der Membranwand haftet und so die Permeation weiter reduziert bleibt.

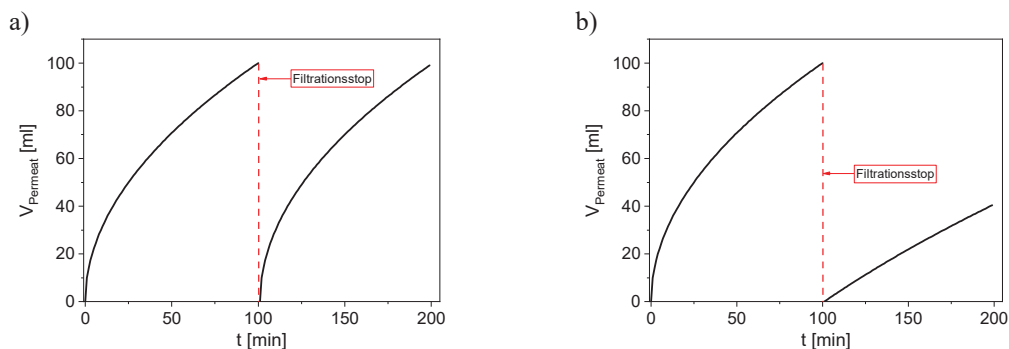


Abbildung 2.13: V_{Permeat} als Funktion der Filtrationszeit t und dem entsprechendem Filtrationsmechanismus mit Flussunterbrechung. a) Konzentrationspolarisationsmodell: Während der Unterbrechung des Flusses dispergiert die „Schicht“ vollständig, wodurch sich der Fluss analog zur ersten Filtration verhält. b) Bildet sich an der Membran ein Gel, dispergiert nur der äußere Teil der Schicht, während der gelartige Teil sich nicht von der Membranwand löst, aber quellen kann. Dadurch zeigt V_{Permeat} als Funktion von t bei der zweiten Filtration die gleiche Steigung wie am Ende der ersten Filtration.

3 Magnetic Resonance Imaging

3.1 MR-Bildgebung

Die MR-Bildgebung wird sowohl zur Analyse und Charakterisierung von opaken Objekten als auch zur Untersuchung von Prozessen und Produktqualitäten verwendet [36]. Neben dem statischen Magnetfeld werden Radiowellen (in dieser Arbeit 200 MHz) verwendet, mit denen sich Hohlfasermembranen und deren Filtrationsmechanismen untersuchen lassen. Für die Messung von MR-Bildern werden Gradienten des Magnetfeldes \underline{G} (kurz Gradienten) benötigt, die \underline{B}_0 linear ortsabhängig machen, wodurch eine eindeutige Zuweisung der Signale zu einem Ort möglich ist. In der MRI werden drei Arten von Gradienten verwendet, die in diesem Kapitel kurz beschrieben werden. Ausgehend von einer der Grundgleichungen der NMR

$$\omega_0 = \gamma \left(\underline{B}_0 + \underline{G}r \right) \quad (3.1)$$

lässt sich die Funktionsweise der Gradienten, die sich in der konventionellen MRI von einem Tensor auf einen Vektor beschränken lassen, anschaulich erklären. Dabei wird für die Grundlagen der MRI auf [37-40] verwiesen und nur die für die Arbeit wesentlichen Aspekte näher diskutiert.

3.1.1 Schichtgradient

Der Schichtgradient während des Hochfrequenzpulses sorgt für die Selektion einer Schicht in der zu untersuchenden Probe. Die Resonanzbedingung der NMR, d.h. die Anregung wie auch die Refokussierung der Kernmagnetisierung, ist auf einen Probenbereich beschränkt, der durch Schichtgradient G_S und Bandbreite des Hochfrequenzpulses Δf definiert ist. Die drei wesentlichen Parameter für die Schichtselektion werden im Folgenden erläutert:

- 1.) Amplitude des Schichtgradienten G_S : G_S bestimmt die lineare Verteilung des Magnetfeldes in der Probe und ist somit mitentscheidend für die Position der Schicht.
- 2.) Bandbreite $\Delta\omega$: $\Delta\omega$ ist über die Form und die Dauer des Hochfrequenzpulses definiert. In Kombination mit G_S wird so die Dicke der anzuregenden Schicht bestimmt. Je größer $\Delta\omega$ und je kleiner G_S sind, desto dicker ist die selektierte Schicht.
- 3.) Pulsform: Über die Fourier-Transformation werden Signale aus der Zeitdomäne in den Frequenzraum transformiert. Bei der Schichtselektion wird meistens die Form eines Quaders bevorzugt. Bei Betrachtung von Fourier-Paaren wird klar, dass eine sinc-Funktion Fourier-transformiert zu einer Rechteckfunktion führt. Aus diesem Grund wurden häufig sinc-Pulse zur Schichtselektion verwendet.

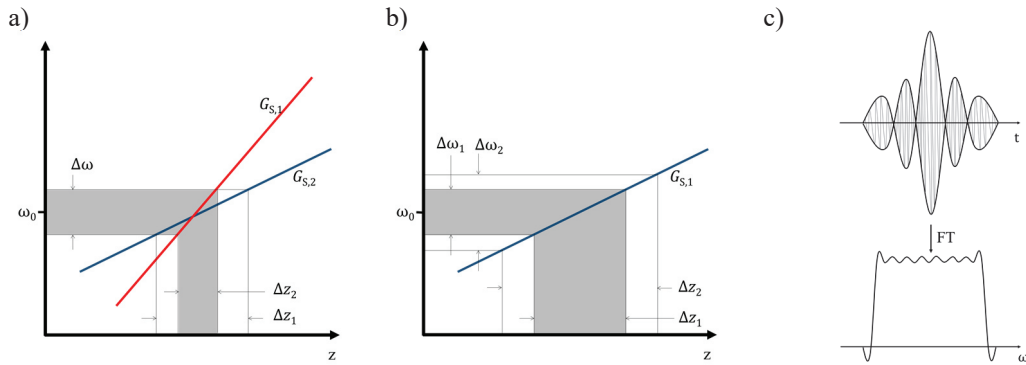


Abbildung 3.1: a) Abhängigkeit der Schichtdicke Δz vom Gradienten bei gegebener Bandbreite $\Delta\omega$: Über einen größeren Gradienten $G_{S,2}$ wird eine dünnere Schichtdicke Δz_2 angeregt im Vergleich zum kleineren Gradienten $G_{S,1}$ mit der zugehörigen Schichtdicke Δz_1 . b) Auswirkung der Anregungsbandbreite $\Delta\omega$ bei einem Gradienten $G_{S,1}$ auf Schichtdicke: Je größer $\Delta\omega$, desto dicker ist die angeregte Schicht. c) Die Pulsform bestimmt die Schichtgeometrie: Ein unendlich langer sinc-Puls führt zu einem Rechteck im Frequenzraum. Zeitliche Begrenzungen des sinc-Pulses führen zu Über- und Unterschwingern.

3.1.2 Phasen und Frequenzgradient

Phasenkodierung und Frequenzkodierung funktionieren ähnlich und werden für die neben der Schichtselektion nötigen Ortskodierung in der MRI verwendet. Alle Bildgebungsgradienten ändern die Resonanzfrequenz (Gleichung 3.2) entlang einer Ortsachse. Die Ortskodierung wird durch die Gradientenstärke G und die Gradientendauer δ definiert und im k -Raum als Matrix zusammengeführt. Allgemein gilt für k_F und k_P folgender Zusammenhang [38, 39]:

$$k_{F,P}(t') = \gamma \int_0^\delta G(t') dt' \quad (3.2)$$

Bei der Frequenzkodierung wird der Ort über die Frequenz des Signals kodiert. Durch den Frequenzkodierenden Gradienten während der Signaldetektion sind die Larmor-Frequenzen der Kerne entlang der kodierten Achse ortsabhängig. Jedes Segment einer Probe liefert nun ein Signal mit einer für die Position spezifischen Frequenz. Die Kodierung erfolgt meist mit konstanter Gradientenstärke G_F über die Akquisitionszeit, die in diesem Fall der Gradientendauer δ_F entspricht.

$$k_F = \gamma G_F \delta_F \quad (3.3)$$

Bei der Phasenkodierung wird ein Gradient G_P in der Amplitude variiert, während die Dauer δ_P konstant ist. Die transversale Magnetisierung wird während δ_P in der Präzessionsfrequenz ortsabhängig, nach δ_P bleibt die Phase der Magnetisierung ortsabhängig. Der Ort wird so über die Phase der transversalen Magnetisierung kodiert. Durch Integration von Gleichung 3.2 mit δ_P (Gradientendauer in Phasenrichtung) ergibt sich für k_P , wobei G_P eine Variable im Experiment ist.

$$k_P = \gamma G_P \delta_P \quad (3.4)$$

3.1.3 Zweidimensionaler k -Raum

Im k -Raum werden die Signale der Messungen aufgezeichnet und entlang der k -Werte sortiert. Die Messung eines zweidimensionalen MR-Bildes erfolgt über Pulssequenzen, in denen die Abfolge der Hochfrequenzpulse und Gradienten definiert ist. Ein Signal aus einer frequenz- und phasenkodierten Schicht, das von einer Empfängerspule detektiert wird, ist durch Gleichung 3.5 beschrieben. In dieser Gleichung sind die Frequenzkodierung in x -Richtung und die Phasenkodierung in y -Richtung gewählt.

$$S(k_x, k_y) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \rho(x, y) e^{i2\pi(k_x x + k_y y)} dx dy \quad (3.5)$$

Die räumliche Verteilung von ρ , d.h. $\rho(x, y)$ ist die eigentlich interessierende Funktion und wird über eine zweidimensionale Fourier-Transformation (FT) aus dem Signal $S(k_x, k_y)$ berechnet, z.B. [38].

$$\rho(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} S(k_x, k_y) e^{-i2\pi(k_x x + k_y y)} dk_x dk_y \quad (3.6)$$

Die Auflösung im k -Raum des MR-Bildes berechnet sich über die Messmatrix und dem „Field of View“ (FOV), das wiederum mit Δk verknüpft ist. Hierbei gilt:

$$\Delta k = \frac{1}{FOV} \quad (3.7)$$

Die Pixelgröße, d.h. die örtliche digitale Auflösung, Δx ist durch den größten Wert im k -Raum k_{\max} bestimmt:

$$\Delta x = \frac{1}{k_{\max}} \quad (3.8)$$

Die Abtastung des k -Raums kann über unterschiedliche Pulssequenzen realisiert werden. Die in dieser Arbeit verwendeten Pulssequenzen fokussieren sich auf die kartesische Abtastung über Phasen- und Frequenzkodierung meist im zweidimensionalen Raum. Weiterhin sind auch radiale Abtastungen sowie 2D Phasenkodierungen, wie sie beispielsweise beim Single-Point Imaging (SPI) oder im 3D Imaging verwendet werden, möglich.

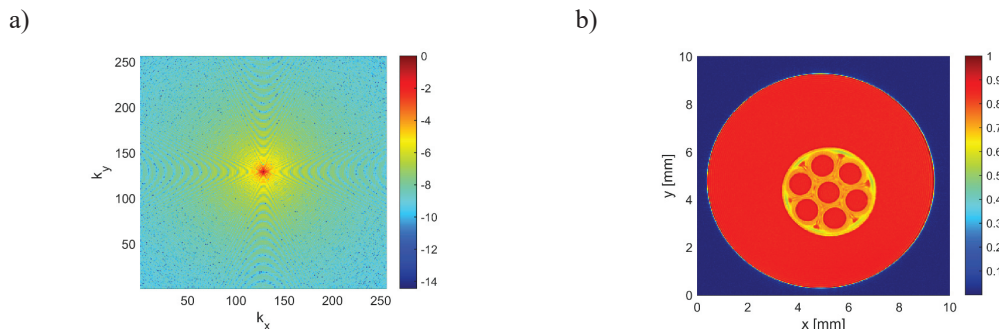


Abbildung 3.2: Beispiel zur Umrechnung des k -Raums in ein MR-Bild. a) Normierte und logarithmierte Signalamplitude im k -Raum (Magnitude) einer Messung an einem Membranphantom. b) Die zweidimensionale Fourier-Transformation führt zum gewünschten MR-Bild, das ein axiales Bild einer Multikanalmembran in Wasser eingelegt (vergl. Abbildung 2.4) zeigt. Die Signalamplitude ist auf das Maximum normiert und die Intensität in Falschfarben entlang der Skala dargestellt.

3.1.4 Nyquist-Shannon-Samplingtheorem

Das Nyquist-Sampling-Theorem besagt, dass ein bandbreitenbegrenztes Signal nur exakt rekonstruiert werden kann, wenn es mit einer Frequenz, die mindestens doppelt so groß wie die maximal vorkommende Frequenz ist, abgetastet wurde. Für die MRI-Bildrekonstruktion ergibt sich also eine minimale Abtastfrequenz sowohl in x (Frequenz)- als auch in y (Phase)-Richtung. Bei Verletzung des Nyquist-Theorems treten als Folge Mehrdeutigkeiten im Bild auf, die auch als Alias-Artefakte bezeichnet werden. Vor allem die Phasenrichtung ist dafür anfällig. Das FOV ist größer als das zu untersuchende Objekt (Obj) zu wählen.

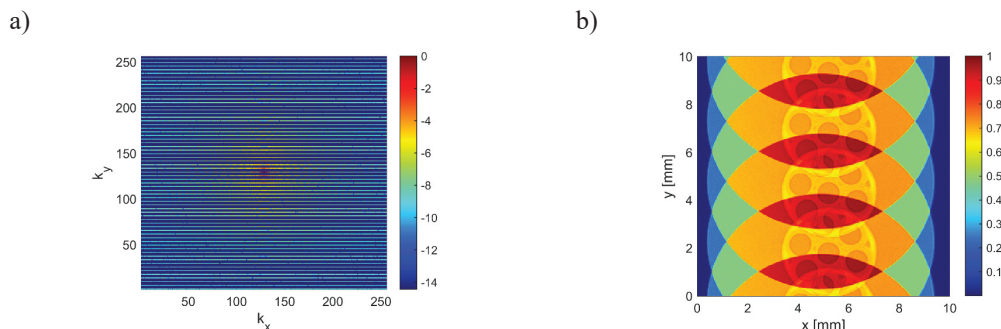


Abbildung 3.3: a) Wird die Abtastfrequenz von Abbildung 3.2 a) verringert und somit Δk_y vergrößert, kommt es im MR-Bild zu ungewünschten Alias-Artefakten. In diesem Beispiel wurde jeder vierte Phasenschritt von Abbildung 3.2 a) gelöscht, um den Effekt des Aliasing zu demonstrieren. b) im Fourier-transformierten MR-Bild zeigen sich entlang der Phasenrichtung deutlich die ungewünschten Artefakte.

Die Abtastung in Phasenrichtung erfolgt über die Variation der Gradientenstärke G_P , weshalb zur Vermeidung von Aliasartefakten die Gradientenschritte ΔG_P ausreichend klein gewählt werden müssen. In Frequenzrichtung wird eine konstante Gradientenstärke G_F verwendet. Hier ist darauf zu achten, dass die Abtastrate $\Delta t'$, die proportional zu Δk_F ist, ausreichend hoch gesetzt wird. Prinzipiell gilt zur Vermeidung von Alias-Artefakten folgende Ungleichung:

$$\Delta k = \frac{1}{FOV} < \frac{1}{Obj} \quad (3.9)$$

3.2 MR-Bildkontrast und Kontrastmittel bei Intensitätsbildern

3.2.1 Kontrast in Intensitätsbildern

In der MRI ist der Bildkontrast oft entscheidend für die Analyse von Prozessen oder Produkten. Anders als bei optischen Verfahren ist der Bildkontrast in der MRI abhängig von Spindichte $\rho(x,y,z)$, T_1 - und T_2 -Relaxationszeit und anderen Parametern. Der Kontrast im Bild kann hinsichtlich der Relaxationswichtung durch die Repetitionszeit T_R und die Echozeit τ_E eingestellt werden.

Die Signalintensität ist hauptsächlich abhängig von $\rho(x,y,z)$, also der Anzahl an Kernspins im Messvolumenelement. Daher werden höhere Signalintensitäten bei niedrigerer räumlicher Auflösung erreicht (siehe auch Kapitel 3.2.3).

Stoffe sind in der NMR unter anderem durch ihre Relaxationseigenschaften gekennzeichnet, die hauptsächlich durch die longitudinale Relaxation (T_1 -Relaxation) und die transversale Relaxation (T_2 -Relaxation)

definiert sind. Die T_1 -Relaxation beschreibt die Zeit, die notwendig ist, um wieder ca. 63% der Gleichgewichtsmagnetisierung entlang \mathbf{B}_0 nach Auslenkung zu erreichen. Zur Messung von T_1 -gewichteten Bildern ist T_R die entscheidende Größe, die zur Einstellung des Kontrasts zusammen mit der Anzahl an „Dummy shots“ entsprechend gewählt werden muss. Um die stoffspezifische T_1 -Relaxationszeit zu messen, verwendet man in der Regel die Inversion-Recovery oder die Saturation-Recovery-Pulssequenz.

Die T_2 -Relaxationszeit charakterisiert den Signalzerfall aufgrund der Dephasierung des Magnetisierungsvektors in der transversalen Ebene. Sie wird oft über die Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) Pulssequenz gemessen und über die Bloch-Gleichungen modelliert. Sie gibt die Zeit an, bei der das Signal auf ca. 37% der Gleichgewichtsmagnetisierung zerfallen ist und wird auf die molekulare Dynamik zurückgeführt. Bei der Messung von T_2 -gewichteten Bildern muss die Echozeit τ_E für den gewünschten Kontrast optimal gewählt werden.

3.2.2 Paramagnetische und superparamagnetische Kontrastmittel

Aufgrund der Ähnlichkeit zweier Stoffe bezüglich ihrer Relaxationseigenschaften ist es manchmal erforderlich, Kontrastmittel zu verwenden, um dadurch unterschiedliche Strukturen und Bereich in MR-Bildern detektierbar zu machen. NMR-Kontrastmittel können sowohl die Signalintensität bestimmter Bereiche erhöhen als auch verringern. Paramagnetische Ionen, Moleküle, Cluster oder Partikel verringern die longitudinale und die transversale Relaxationszeiten der sie umgebenden Stoffe aufgrund der ungepaarten Elektronen, die über Hyperfeinkopplung u. a. einen Energieaustausch zwischen Elektrosphin und Kernspin ermöglichen. Dieser Vorgang wird als „Paramagnetic Relaxation Enhancement“ (PRE) bezeichnet und wird zur verbesserten Strukturidentifikation in MR-Bildern verwendet. Das Kontrastmittel Gadopentetat-Dimeglumin (Gd-DTPA bzw. Magnevist®) wurde in dieser Arbeit verwendet, um die Messzeit über die deutliche T_1 -Reduktion zu verkürzen. Bei Filtrationsversuchen mit Polysacchariden sollten Foulingseigenschaften von Hohlfasermembranen untersucht werden. Das Problem hier ist die Unterscheidung der Ablagerungen von der Feedlösung. Durch das zum Natriumalginat chemisch kompatible Kontrastmittel Magnetitalginat (MagAlg) kann der Kontrast zwischen Ablagerung und Feedlösung deutlich erhöht werden. Bei MagAlg handelt es sich um ein superparamagnetisches Kontrastmittel, das aus Eisenoxidclustern eingebettet in einer Alginathülle besteht. Die Art von MRI-Kontrastmittel werden auch als „superparamagnetic iron oxide nanoparticles“ (SPIONs) bezeichnet. MagAlg ist mit verschiedenen mittleren Außendurchmessern erhältlich. In dieser Arbeit wurde MagAlg Kontrastmittel mit mittleren Außendurchmessern der Partikel von 100 nm (Kapitel 5), 90 nm und 50 nm (Kapitel 6) verwendet. In Voruntersuchungen konnte gezeigt werden, dass das Kontrastmittel den Filtrationsprozess nicht verändert und auch mit einem mittleren Durchmesser von 50 nm die Poren von Ultrafiltrationsprozessen nicht durchdringt. Die Kontrastmittel wurden von A. Bakandritsos, A. Kolokithas-Ntoukas und Y. Sarigiannis (damals Abteilung Materialwissenschaft, Universität Patras) bereitgestellt [41].

3.2.3 Signal-zu-Rausch-Verhältnis

Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis SNR ist definiert als das Verhältnis der Signalintensität in einem Bereich mit NMR-Signal zur Intensität in einem signalfreien Bereich und wird unter anderem zur Beurteilung von Bildqualitäten herangezogen. SNR ist in dieser Arbeit definiert als das Verhältnis des Signals M zum quadratischen Mittel σ_{rms} des „Rauschbereichs“.

$$SNR = \frac{M}{\sigma_{rms}} \quad (3.10)$$

SNR der NMR ist abhängig von einer Vielzahl von Parametern wie beispielsweise dem NMR-Gerät, dem Spulen-Design, der Probe selbst sowie von verwendeten Messeinstellungen. Die wichtigsten Parameter für diese Arbeit sind in Gleichung 3.11 zusammengefasst [38].

$$\frac{M_0}{\sigma_{\text{rms}}} \propto \frac{\omega_0^{\frac{7}{4}}}{T} N_S N_{\text{av}}^{\frac{1}{2}} \quad (3.11)$$

Aus der Gleichung ist ersichtlich, dass die verwendete Magnetfeldstärke B_0 , die über das gyromagnetische Verhältnis proportional zur Larmofrequenz ω_0 ist, einen Einfluss auf das *SNR* hat. Aus diesem Grund werden immer stärkere Magnetfelder gewünscht, die jedoch bei der MRI auch zu ungewünschten Effekten wie der Zunahme von Suszeptibilitätsartefakten führen. Für die Probe gilt, dass diese eine möglichst niedrige Temperatur T haben sollte, um eine erhöhte Signalausbeute zu bekommen. Dabei ist jedoch zu beachten, dass beispielsweise der Aggregatzustand sich nicht verändert, da beispielsweise Kristallisation über kürzere T_2 -Zeiten wiederum zu einer Signalabnahme führt. Mit höherer Ortsauflösung nimmt die Anzahl an Spins im Volumen bzw. Voxel N_S ab, was zu kleinerem *SNR* führt. Dies kann nur teilweise durch eine Erhöhung an Signalmittelungen N_{av} (engl.: number of averages) kompensiert werden. Da Rauschen im Vergleich zum Signal stochastisch auftritt, erhöht sich M_0 um N_{av} , während sich das Rauschen nur um $N_{\text{av}}^{1/2}$ erhöht, so dass $SNR \propto N_{\text{av}}^{1/2}$.

3.3 MRI-Pulssequenzen

Zur Messung von MRI-Bildern muss das NMR-Signal der Probe über Gradienten kodiert werden und im k -Raum abgetastet werden. Beim Fourier-Imaging erhält man erst nach einer zweidimensionalen Fourier-Transformation das gewünschte MR-Bild. Das Abtasten des k -Raums wird über Pulssequenzen definiert, die die Abfolge von rf-Pulsen und Gradienten festlegen. Die in dieser Arbeit verwendeten Pulssequenzen beschränken sich auf eine kartesische Abtastung des k -Raums und sollen im Folgenden beschrieben werden.

3.3.1 Fast Low-Angle Shot

Die Fast-Low-Angle Shot (FLASH) Pulssequenz ist eine Gradientenecho-Pulssequenz, bei der die Anregung der Kernmagnetisierung über kleine Anregungswinkel und kurze Repetitionszeiten (Ernst-Winkel siehe Kapitel 3.3.1.1) realisiert wird. Für ein zweidimensionales Bild wird während des Pulses der schichtselektive Gradient geschaltet. Die Zuordnung der Magnetisierung entlang der Phasenrichtung in der angeregten Schicht wird über den nachfolgenden Phasengradienten erreicht. In Leserichtung findet sich der frequenzkodierende Gradient, der, um ein Gradientenecho zu erzeugen, zweigeteilt ist: Zunächst wird die Magnetisierung dephasiert und anschließend während der Signaldetektion wieder rephasiert.

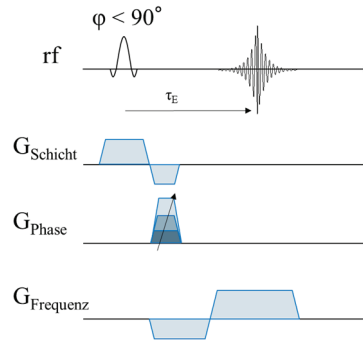


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der FLASH-Pulssequenz. Bei dieser schnellen Gradientenechopulssequenz wird über die Umpolung des frequenzkodierenden Gradienten ein Gradientenecho erzeugt, bearbeitet nach [42].

3.3.1.1 Ernst-Winkel

Die Magnetisierung M bei einer FLASH-Sequenz hängt von der Ausgangsmagnetisierung im thermodynamischen Gleichgewicht M_0 , den Relaxationszeiten T_1 und T_2^* der Probe sowie den Pulssequenzparametern τ_E , T_R und Anregungswinkel φ ab [43, 44]:

$$M = M_0 \sin(\varphi) \frac{1 - e^{-\frac{T_R}{T_1}}}{1 - e^{-\frac{T_R}{T_1}} \cos(\varphi)} e^{-\frac{\tau_E}{T_2^*}} \quad (3.12)$$

Die meisten Gradientenechopulssequenzen verwenden einen anfänglichen Anregungswinkel φ von weniger als 90° . φ beeinflusst den Anteil der longitudinalen Magnetisierung, der sich im Vektormodell nach dem Puls in der xy -Ebene findet. Durch die Verwendung eines kleinen Anregungswinkels bleibt ein Großteil der Längsmagnetisierung M_z erhalten und steht für die nächsten Experimente zur Verfügung. Dies ist wichtig bei Gradientenechopulssequenzen, die typischerweise mit sehr kurzen $T_R < T_1$ verwendet werden. Als Folge des kurzen T_R wird der T_1 -Kontrast oft dominant, was zu gewünschten oder ungewünschten Effekten führt. Für eine maximale Magnetisierung M_{opt} bei gegebenem T_R und T_1 kann der optimale Anregungswinkel φ_{opt} berechnet werden [44].

$$\varphi_{\text{opt}} = \arccos\left(e^{-\frac{T_R}{T_1}}\right) \quad (3.13)$$

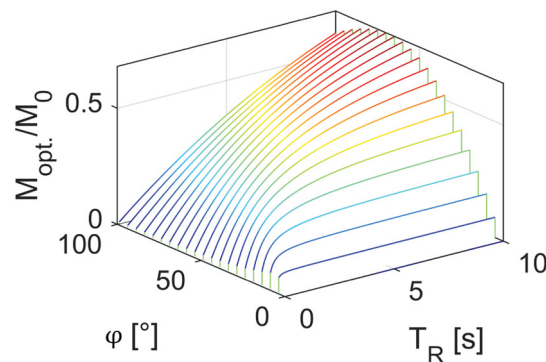


Abbildung 3.5: Abhängigkeit von M_{opt}/M_0 von T_R und φ bei $T_1 = 10$ s.

3.3.2 Rapid Acquisition Relaxation Enhancement

Die „rapid acquisition with relaxation enhancement“ (RARE) Pulssequenz ist eine schnelle Spinechopulssequenz, die die transversale Magnetisierung über einen Multiechozug refokussiert und so mehrere Echos innerhalb einer Repetitionszeit T_R erfasst. Zwischen den oft auch schichtselektiv gestalteten 180° -Refokussierungspulsen wird die Gradientenstärke des Phasengradienten verändert, was es ermöglicht, die Echos über die Phasenrichtung des k -Raums zu verteilen und so integral schneller zu messen. Vorteile einer Spinechopulssequenz gegenüber einer Gradientenechopulssequenz ist die geringere Anfälligkeit gegenüber Artefakten und Inhomogenitäten sowie die Relevanz von T_2 anstelle von T_2^* .

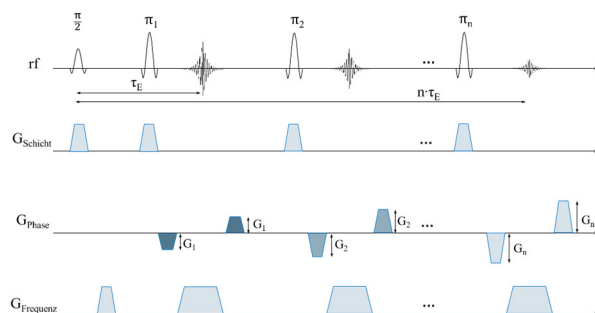


Abbildung 3.6: Die RARE-Pulssequenz ermöglicht schnelle Spinecho-basierte Messungen. Während T_R werden mehrere Echos gemessen und durch unterschiedliche Phasengradienten auf mehrere k -Raumlinien verteilt.

Die Anzahl der nutzbaren Echos in einer RARE-Sequenz ist u. a. abhängig von T_2 der Probe. In den Messeinstellungen wird dies über den RARE-Faktor (RF) berücksichtigt. Bei höherer Auflösung verlängert sich in der gegenwärtigen Implementation die Akquisitionszeit und damit die Echozeit, wodurch RF abhängig von T_2 der Probe und dem gewünschten Bildkontrast und der Bildgüte beschränkt wird. Auch bei Proben mit sehr kurzen T_2 ist die Messung mit $RF > 1$ zu überdenken und an der zu beantwortenden Frage auszurichten. Daher muss zu Beginn eines Experiments abgeschätzt werden, inwiefern die Messzeit über RF verkürzt werden kann. Des Weiteren verändert sich der T_2 -Kontrast durch die Messung der Echos zu unterschiedlichen Zeiten ($n \cdot \tau_E$). Da das MR-Bild sich aus unterschiedlich phasenkodierten Signalen in einem Multiechozug zusammensetzt, bei dem die k -Raumabtafung auch noch unterschiedlich gewählt werden kann, führt Bruker die effektive Echozeit $\tau_{E,eff}$ ein, um eine einfachere Beschreibung zu ermöglichen. Diese effektive Echozeit ist verantwortlich für den Bildkontrast, aus ihr kann jedoch nicht auf den T_2 -Kontrast geschlossen werden. $\tau_{E,eff}$ bestimmt sich aus der Wahl der Abtastung der Phasenrichtung: Zu der Zeit, zu der der geringste Phasengradientenschritt gesetzt wird ($k_p = 0$), wird $\tau_{E,eff}$ definiert.

3.3.2.1 Auswirkung der Echoverteilung auf effektive Echozeit

Die Echos werden entlang k_p über G_p verteilt. Die in dieser Arbeit verwendeten Verteilungen sind die in ParaVision6 implementierten linearen und zentrischen Anordnungen. Bei der linearen Anordnung werden die Echos linear von $k_{p,min}$ bis $k_{p,max}$ verteilt. D.h. das erste Echo wird auf den kleinsten Phasenschritt (unten im k -Raum) gesetzt und mit zunehmenden n , der Zahl der Echos, nach oben hin verteilt. Dies hat den Vorteil, dass die Bilder nicht so anfällig gegenüber Artefakten sind. Jedoch ist die effektive Echozeit $\tau_{E,eff}$ größer als bei einer zentrischen Anordnung. Im Zentrum des k -Raums werden die Signale dadurch kleiner, was bei signalschwachen Proben und kleinen Relaxationszeiten gravierend sein kann.

Die zentrische Anordnung hat dagegen den Vorteil, dass $\tau_{E,eff}$ durch die Positionierung des ersten Echos in die Mitte des k -Raums vergleichsweise klein ist, was sich wiederum in einer höheren Signalintensität widerspiegelt. Der Nachteil ist, dass Artefakte, die u.a. durch fehlerhafte 180° -Refokussierungspulse und schlechten Shim zustande kommen können, stärker ausgeprägt sind. Als Beispiel für die Auswirkung von

RF und der Anordnung der Phasenkodierung wurde eine Multikanalmembran als Phantom in einem 200 MHz MRI-Gerät gemessen. Die zentrische und lineare Anordnung der k_p -Abtastung wurden bei einem RARE-Experiment mit $RF = 64$ verglichen.

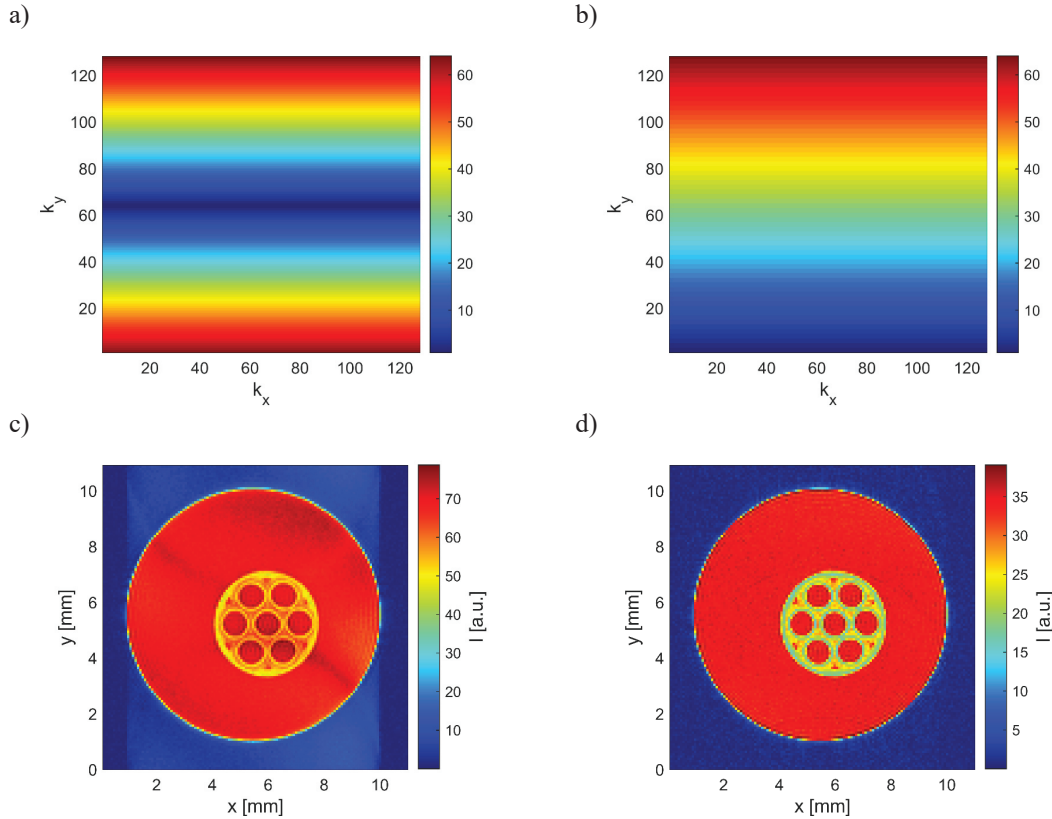


Abbildung 3.7: Vergleich zwischen einer a) zentrischen und b) linearen Anordnung der Echos im k -Raum. Die Farben beschreiben die Echoabfolge. In diesem Beispiel wurden mit $RF = 64$ gemessen. Bei der zentrischen Anordnung wird das erste Echo der Multiechosequenz in die Mitte des k -Raumes positioniert, mit zunehmendem n nimmt auch G_p zu, während bei der linearen Anordnung die Echos von unten nach oben im k -Raum der Reihenfolge nach gesetzt werden. Als Resultat sind die entlang k_p c) zentrisch abgetastete und d) linear abgetastete MR-Bilder zu sehen. Das zentrische Bild c) hat eine höhere Signalintensität und damit SNR , ist jedoch anfälliger für Artefakte. Das lineare Bild d) zeigt ein geringeres SNR , ist dafür robuster gegenüber Artefakten.

Aus den Messungen wird ersichtlich, dass die lineare Anordnung zu einer Reduzierung der Artefakte führen kann. Voraussetzung für die lineare Anordnung ist ausreichend hohes Signal und lange T_2 für alle abzubildenden Komponenten, was in diesem Fall bei vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) und polymerer Multikanalmembran gegeben ist.

3.3.3 Geschwindigkeitsbildgebung über Phasenkontrast

In der MRI werden Geschwindigkeiten *in-situ* und nichtinvasiv auch während der Prozesse gemessen. Nutzt man den Phasenkontrastansatz, werden zwei MR-Bilder mit bipolaren Flussgradienten G_{Fluss} unterschiedlicher Amplitude (oft $G_{\text{Fluss}} = 0$ und $G_{\text{Fluss}} \neq 0$, aber auch bipolar) gemessen und anschließend die Geschwindigkeit aus der Phasendifferenz $\Delta\Phi$ der Bilder berechnet. Die Berechnung der Geschwindigkeit soll im Folgenden beschrieben werden [45, 46].

Die Phase der Magnetisierung ist eine Funktion des zeitabhängigen Gradienten und ihrer zeitabhängigen Position.

$$\Phi(t') = \gamma \int \mathbf{G}(t') \mathbf{r}(t') dt' \quad (3.14)$$

Für kleine Zeiten wird eine Taylorreihenentwicklung für den Positionsvektor \mathbf{r} durchgeführt.

$$\mathbf{r}(t') = \mathbf{r}_0 + \frac{\partial \mathbf{r}}{\partial t'} t' + \frac{\partial^2 \mathbf{r}}{\partial (t')^2} (t')^2 + \dots \quad (3.15)$$

Diese kann umgeschrieben werden zu:

$$\mathbf{r}(t') = \mathbf{r}_0 + \mathbf{v}t' + \dots \quad (3.16)$$

Somit ergibt sich für die Phase:

$$\Phi(t') = \gamma \int \mathbf{G}(t') \mathbf{r}_0 dt' + \gamma \int \mathbf{G}(t') \mathbf{v}_0 t' dt' + \dots \quad (3.17)$$

Die Zeitintegrale über den Gradienten werden durch Momente M_{0i} ersetzt. M_{00} steht für das Gradientenintegral nullter Ordnung, d.h. für $\mathbf{r}_0 \neq \mathbf{r}_0(t')$ das Zeitintegral des Gradienten selbst. M_{00} ist also ein wichtiger Parameter für die Ortskodierung über MRI-Phasenkodierung. M_{01} steht für das Gradientenintegral erster Ordnung, d.h. das Integral des Gradienten multipliziert mit der Zeit und mit der Geschwindigkeit. Durch die Einführung der Momente ergibt sich:

$$\Phi(t') = \gamma M_{00} \mathbf{r}_0 + \gamma M_{01} \mathbf{v}_0 + \dots \quad (3.18)$$

Bei bipolaren Flussgradienten ist die Phasendifferenz für stationäre Spins $\Delta\Phi = 0$ bzw. das nullte Moment $\Delta M_{00} = 0$. Das Signal von bewegten Spins erfährt eine Phasenverschiebung, die proportional zur Phasendifferenz $\Delta\Phi$ und ΔM_{01} ist.

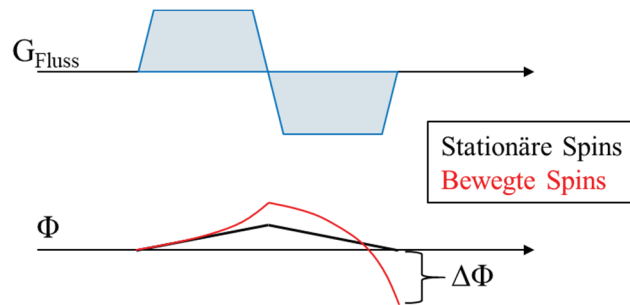


Abbildung 3.8: Auswirkung der bipolaren Gradienten auf die NMR-Signalphase von statischen und von bewegten Spins. Die Magnetisierungsphase bei stationären Spins und somit das nullte Moment gehen gegen Null, wohingegen die Magnetisierung von bewegten Spins eine Phasendifferenz aufgrund der Geschwindigkeit erfährt. Diese Phasendifferenz ist proportional zur Geschwindigkeit, bearbeitet nach [47].

Die Geschwindigkeit v aus der Phasendifferenz zweier Bilder kann folgendermaßen berechnet werden [45].

$$v = \frac{\Delta\Phi}{\gamma \Delta M_{01}} = \frac{\Delta\Phi v_{\text{FOF}}}{\pi} \quad (3.19)$$

Das „field of flow“ (FOF) v_{FOF} ist der Parameter, der vor den Messungen in der Software ParaVision6 manuell eingestellt werden muss und dient zur Berechnung des Gradienten. Diese Größe ist entscheidend

für die messbare Maximalgeschwindigkeit im Bild, die einer 180° -Phasenverschiebung der Daten entspricht. Größere Gradienten bewirken eine stärkere Dephasierung und somit zu kleineren Werten von v_{FOF} .

Ist das gewählte v_{FOF} zu groß gewählt, wird der Bereich der abgebildeten Strömungen nur einen begrenzten Phasenverschiebungsbereich umfassen, wodurch die Qualität der Daten sich verschlechtert. Kleine Geschwindigkeitsunterschiede können eventuell nicht unterscheidbar sein, und Bereiche mit langsamer Strömung sind unter Umständen nicht zu erkennen. Wenn v_{FOF} zu niedrig gewählt wird, tritt Geschwindigkeitsrückfaltung auf.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Pulssequenz handelt es sich um eine Gradientenecho-Methode, bei der zwei Intensitätsbilder mit zusätzlichem bipolaren Flussgradienten G_{Fluss} gemessen werden (Abbildung 3.9). Magnetfeldinhomogenitäten und Suszeptibilitätsunterschiede führen zu zusätzlichen Phasenverschiebungen, die die Interpretation von Geschwindigkeitsbildern beeinträchtigen. Aus diesem Grund werden die bipolaren Gradienten umgeschaltet, um diese Einflussfaktoren zu minimieren. Bei niedrigen Werten für v_{FOF} wird in den MRI-Geschwindigkeitsbildern häufig ein kleiner „Offset“ beobachtet, weshalb zuvor Geschwindigkeitsbilder ohne Strömung gemessen wurden, um diesen „Offset“ über eine 2D lineare Regression zu korrigieren.

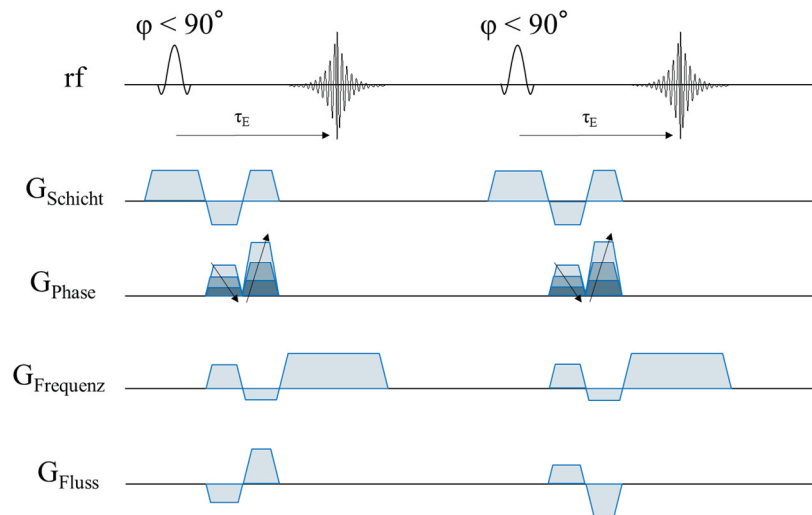


Abbildung 3.9: Gradientenecho-Pulssequenz zur Messung von Geschwindigkeiten. Durch die Anregung der Schicht mit einem Flipwinkel $\varphi < 90^\circ$ kann T_R verkürzt werden und so die Messzeit reduziert werden. Die bipolaren Flussgradienten lassen sich in allen drei Raumrichtungen einstellen, wodurch Geschwindigkeitsverteilungen gemessen werden können. Die Gradientenanordnung führt zu einer Rephasierung der Magnetisierung, wodurch Magnetfeldinhomogenitäten und ungewünschte Phasendispersionen verbessert werden. Es werden zwei Intensitätsbilder hintereinander gemessen und anschließend die Geschwindigkeit über $\Delta\Phi$ berechnet.

3.3.4 Partial-FT MRI als schnelle Bildgebung

Bei der MRI gibt es verschiedene Ansätze, die Messzeit zu verkürzen, um beispielsweise verfahrenstechnische Prozesse mit einer höheren zeitlichen Auflösung abbilden zu können. Einer davon ist Partial-FT, bei der nur etwas mehr als die Hälfte der Messpunkte entlang der Phasenrichtung gemessen und der Rest des k -Raums durch entsprechende Algorithmen, z.B. [48-52] rekonstruiert wird.

Vorzugsweise wird die Unterabtastung in Phasenrichtung durchgeführt, um so eine effektive Messzeitverkürzung zu erreichen. Jedoch werden in manchen Fällen die Echos nicht symmetrisch akquiriert und so die Anzahl an Datenpunkten in Frequenzrichtung reduziert, um eine Verkürzung der minimalen Echozeit $\tau_{E,\min}$ zu erreichen. In dieser Arbeit wird die Partial-FT ausschließlich in Phasenrichtung verwendet, wodurch sich die prozentuale Verringerung der Messpunkte $s_{\text{PartialFT}}$ aus der Anzahl an tatsächlich gemessenen Phasenschritten n_p und der theoretischen Dimension dim_p ergibt.

$$s_{\text{PartialFT}} = \frac{n_p}{\text{dim}_p} \cdot 100 \quad (3.20)$$

Zerofilling:

Der einfachste Weg für die Rekonstruktion von Partial-FT Daten ist das Füllen der nicht gemessenen Datenpunkten mit Nullen (Zerofilling) und einer anschließenden Fourier-Transformation. Als Resultat erhält man je nach Anzahl an weggelassenen Punkten ein unscharfes, verschwommenes Bild.

Phase correction and conjugate synthesis Algorithmus:

Um diesen Nachteil der Unschärfe zu verbessern, wurden Algorithmen entwickelt [48-52], die in der Matrix fehlenden Punkte über dedizierte Algorithmen generieren. Meist wird zunächst eine Phasenkorrektur der komplex gemessenen Daten durchgeführt, um die dem k -Raum eigene Symmetrie zu erzeugen. Für die Phasenkorrektur wird bei diesem Algorithmus das Zentrum des k -Raums gewählt, in dem diese Symmetrie gegeben und numerisch gut darstellbar ist. Die Phase dieses Bildes mit niedriger Auflösung wird dann zur Phasenkorrektur des gesamten Datensatzes verwendet. Das phasenkorrigierte Bild wird wieder in den k -Raum über eine inverse Fourier-Transformation zurücktransformiert und die nicht gemessenen Daten über die komplex konjugierte Symmetrie des k -Raums berechnet. Nach einer weiteren Fourier-Transformation erhält man das „schärfere“ Bild („phase correction and conjugate synthesis algorithm“, Abbildung 3.10 a)) [50, 51].

Projection onto Convex Sets:

Ein weiterer Algorithmus zur Rekonstruktion der Partial-FT Messdaten ist der „Projection onto Convex Sets“ (POCS) Algorithmus (Abbildung 3.10 b)), der ähnlich zu dem zuvor beschriebenen Algorithmus ist. Beim POCS handelt es sich um ein iteratives Verfahren. Dazu wird ebenfalls zunächst eine Phasenkorrektur über das Bild mit „niedriger Auflösung“ durchgeführt. Im Unterschied zum „Phase correction and conjugate synthesis“ Algorithmus werden die Daten anschließend jedoch nicht über die komplex konjugierte Symmetrie berechnet, sondern lediglich Fourier-transformiert. Das so erhaltene Bild wird in den k -Raum zurücktransformiert, so dass die fehlenden Messpunkte in der Matrix aufgefüllt werden. Dieser „neue“ k -Raumdatensatz wird iterativ so lange verbessert, bis eine Anzahl an entsprechenden Iterationsschritten erreicht ist (POCS Abbildung 3.10 b)) [48-52].

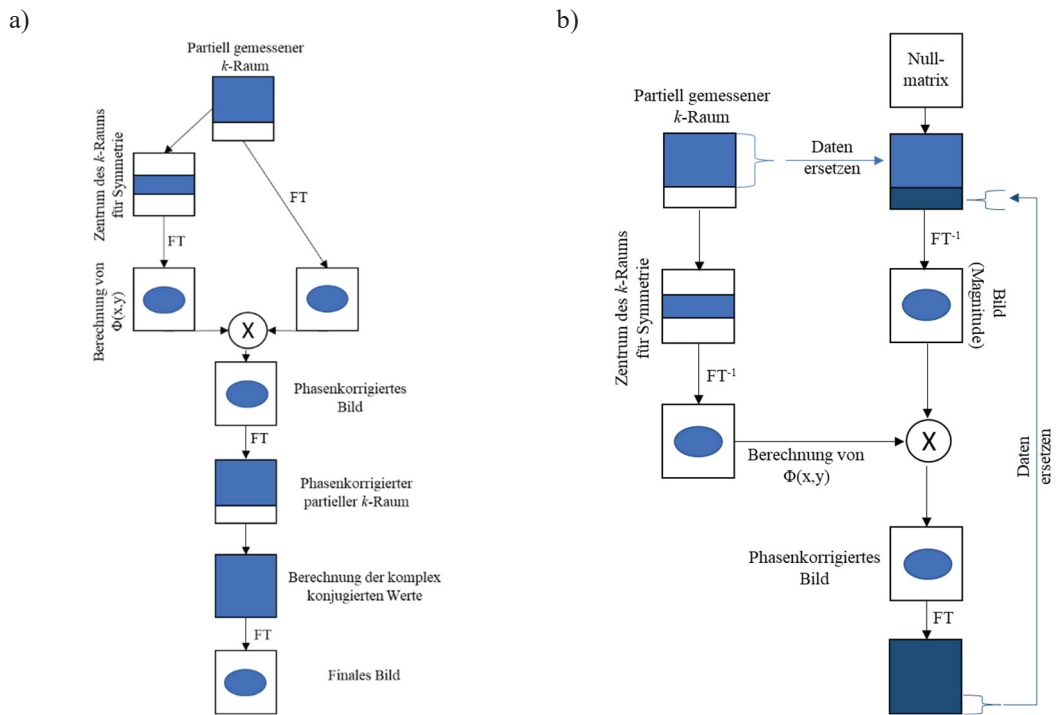


Abbildung 3.10: Schematische Darstellung des a) „Phase correction and conjugate synthesis“ Algorithmus und des b) POCS Algorithmus. Bearbeitet nach [50].

4 NMR – Compressed Sensing

Fundamentale mathematische Zusammenhänge des Compressed Sensings (CS) wurden unter anderem von Candès, Donoho und Tao entwickelt [53-55], woraus sich zahlreiche neue Möglichkeiten ergaben, die in Natur- und Ingenieurwissenschaften sowie bei medizinischen Anwendungen beispielsweise zur Beschleunigung von Signalmessungen genutzt wurden [10-12, 14-16, 18-20, 56, 57]. CS beruht auf dem Prinzip des unvollständigen, zufälligen Abtastens von Datenpunkten und der Rekonstruktion nicht vorhandener Datenpunkte über entsprechende Algorithmen. Dadurch lässt sich die Messzeit, die abhängig von der Anzahl an Messpunkten n ist, reduzieren. In dieser Arbeit beschränkt sich die Reduktion der Messpunkte auf die Phasenrichtung, wodurch die prozentuale Verkürzung der Messzeit t_{rate} gleichgesetzt werden kann mit der prozentualen Rate der Phasenschritte s_{rate} . n_p ist die Anzahl an Phasenschritten und dim_p die Dimension in Phasenrichtung.

$$s_{\text{rate}} = \frac{n_p}{\text{dim}_p} \cdot 100 \quad (4.1)$$

Eine bedeutende Implementierung von CS auf MRI wurde u.a. von *Lustig et al.* [58] gezeigt und konnte auf diverse technische Fragestellungen angewandt werden [10, 18, 56, 57]. In der MRI ergeben sich durch das zufällige Abtasten der Datenpunkte inkohärente Artefakte, die über verschiedene Methoden reduziert werden. Iterative Algorithmen, die ähnlich wie der POCS Algorithmus (siehe Kapitel 3.3.4) konstruiert sind, sorgen für eine Verbesserung der Bildqualität. In diesem Kapitel werden die Methoden zur Erstellung der verschiedenen Abtastmuster erläutert und die Anwendbarkeit sowie eine Optimierung der notwendigen Parameter untersucht.

4.1 CS-Rekonstruktion von Intensitäts- und Geschwindigkeitsbildern

Um inkohärente Artefakte zu reduzieren, die durch das nicht vollständige Abtasten des k -Raums entstehen, werden verschiedene Methoden verwendet. Eine klassische Methode ist das Setzen eines Schwellenwertes, da das Rauschen in der Regel geringere Intensitäten als der Signalanteil besitzt.

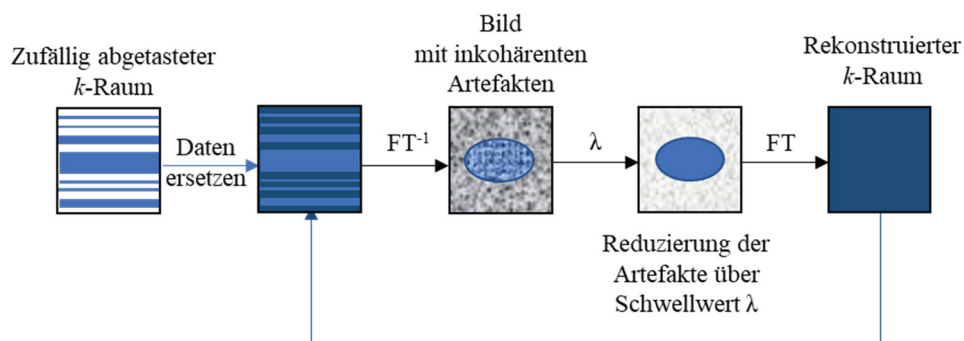


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung des iterativen Vorgehens des POCS Algorithmus beim CS. Durch das zufällige Abtasten der Messpunkte entlang der Phasenrichtung des k -Raums entstehen inkohärente Artefakte. Diese Artefakte können über einen Schwellenwert λ reduziert werden. Das mit dem Schwellenwert λ korrigierte MR-Bild wird Fourier-transformiert und durch die gemessenen Messdaten ersetzt. Der Prozess läuft iterativ, bis eine vorgegebene Zahl an Iterationen bzw. ein numerisches Kriterium erreicht ist. Schema bearbeitet nach [59].

Beim CS-MRI gibt es zahlreiche Ansätze und Algorithmen für die Bildrekonstruktion [60]. Der in dieser Arbeit verwendete „sparseMRI“-Algorithmus von *Lustig et al.* [61], der auch in anderen Arbeiten erfolgreich angewandt werden konnte [10, 18, 20], soll im Folgenden zusammengefasst werden. Zum besseren Verständnis der Rekonstruktionsalgorithmen wird zunächst die allgemeine l^p -Norm definiert:

$$\|Y\|_{l^p} = \left(\sum_{i=1}^{\infty} |Y_i|^p \right)^{\frac{1}{p}} \quad (4.2)$$

Dadurch ergibt sich beispielsweise die l^1 -Norm (Summennorm bzw. Mittelwert) zu:

$$\|Y\|_1 = \sum_{i=1}^n |Y_i| \quad (4.3)$$

oder die l^2 -Norm (Euklidische Norm) zu:

$$\|Y\|_2 = \sqrt{\sum_{i=1}^n |Y_i|^2} \quad (4.4)$$

Beim CS wird zunächst die Annahme getroffen, dass ein MR-Bild über eine Transformation ψ komprimierbar ist. Hierbei wird auch von Sparsität gesprochen: Der Informationsgehalt des gesamten Signals ist mit nur wenigen Koeffizienten ungleich null beschreibbar. Wenn K der unterabgetastete k -Raum ist, dann kann das MR-Bild Y rekonstruiert werden, indem folgendes Optimierungsproblem gelöst wird:

$$\min \|\psi Y\|_1 \quad (4.5)$$

$$\text{unter der Nebenbedingung: } \|FY - K\|_2 \leq \varepsilon$$

wobei F der Fourier-Operator und ε der mittlere quadratische Fehler sind. Die Lagrangesche Formulierung dieses numerischen Problems ist gegeben durch:

$$\operatorname{argmin}_Y \|FY - K\|_2^2 + \lambda_1 \|\psi Y\|_1 \quad (4.6)$$

λ_1 ist ein Regularisierungsparameter, der einen Ausgleich zwischen Datenkonsistenz und der Sparsität schafft. Die Lösung von Gleichung 4.6 ergibt eine gute Näherung des Originalbilds. MR-Bilder lassen sich über Wavelets komprimieren, wodurch sich Ψ über entsprechende Wavelet-Basen bilden lässt. Zusätzlich kann die „total variation“ TV hinzugefügt werden, um die Sparsität zu erhöhen. Der Operator der TV-Norm ist hier mit \hat{V}_{total} definiert. Da MRI-Bilder nicht glatt sind, sondern auch viele texturierte Regionen enthalten, wird häufig die TV-Norm [62] verwendet, d.h. die Summe der Variationen der Pixelintensität eines MR-Bildes. Die l^1 -Norm in Kombination mit der TV-Norm kann durch die Erhöhung der Sparsität zu einer zusätzlichen Verbesserung des Rekonstruktionsergebnis führen, wodurch sich das Optimierungsproblem aus Gleichung 4.6 umformulieren lässt zu:

$$\operatorname{argmin}_Y \|FY - K\|_2^2 + \lambda_1 \|\psi Y\|_1 + \lambda_2 \|Y\|_{\hat{V}_{\text{total}}} \quad (4.7)$$

λ_1 und λ_2 sind die Regularisierungsparameter, die einen Kompromiss zwischen der Datenkonsistenz und der Sparsität herstellen. Die isotrope TV für ein zweidimensionales Bild (x - und y -Richtung) ist folgendermaßen definiert.

$$\|Y\|_{\tilde{v}_{\text{total}}} = \sum_{i,j} \sqrt{|Y_{i+1,j} - Y_{i,j}|^2 + |Y_{i,j+1} - Y_{i,j}|^2} \quad (4.8)$$

Gleichung 4.7 ist aufgrund der l_1 - und TV-Regularisierung nicht differenzierbar, weshalb *Lustig et al.* [58] dieses Problem über eine nichtlineare konjugierten Gradientenmethode lösen. Dieser iterative Optimierungsalgorithmus eignet sich für große, unvollständige Datensätze. *Lustig et al.* [58] lösen dabei das folgende nichtlineare Minimierungsproblem:

$$f(x) = \frac{1}{2} \|FY - K\|_2^2 + \lambda_1 \|\Psi Y\|_1 \quad (4.9)$$

$$\operatorname{argmin}_Y f(x)$$

Für dieses Problem kann der Gradient von $f(x)$ folgendermaßen formuliert werden:

$$\nabla f(x) = F^T(FY - K) + \lambda_1 \nabla \|\Psi Y\|_1 \quad (4.10)$$

wobei die l^1 -Norm nicht differenzierbar ist. *Lustig et al.* [58] führten dafür eine Approximation für den absoluten Wert $|\Psi Y|$ ein:

$$|\Psi Y| \approx \sqrt{(\Psi Y)^T(\Psi Y) + \mu} \quad (4.11)$$

μ ist ein Glättungsparameter mit $\mu \in [10^{-15}, 10^{-6}]$. Dieser ist im „sparseMRI“ Skript [61] zu $\mu = 10^{-15}$ gesetzt. Mit

$$\frac{d|\Psi Y|}{d(\Psi Y)} \approx \frac{\Psi Y}{\sqrt{(\Psi Y)^T(\Psi Y) + \mu}} \quad (4.12)$$

kann der Gradient von $f(x)$ mit

$$\nabla f(x) \approx F^T(FY - K) + \lambda_1 \Psi^T W^{-1} \Psi Y \quad (4.13)$$

approximiert werden. Für W gilt:

$$W = \operatorname{Diag}(\{w_i\}_{i=1,\dots,n}) \text{ und } w_i = \sqrt{(\Psi Y)_i^T(\Psi Y) + \mu} \quad (4.14)$$

Nachdem der Gradient näherungsweise berechnet wurde, muss im nächsten Schritt die Schrittweite bestimmt werden, mit der man sich der endgültigen optimalen Lösung nähert. Um die geeignete Schrittweite zu finden, haben *Lustig et al.* [58] die Technik des Liniensuchverfahrens („descent method“) angewandt ([63], Algorithmus. 9.3). Der Algorithmus der nichtlinearen Gradientenmethode ist in [60] (Algorithmus 16) zusammengefasst. Als Liniensuchparameter im „sparseMRI“ Skript [61] ist $\xi = 0,01$ und $\beta = 0,6$ gewählt.

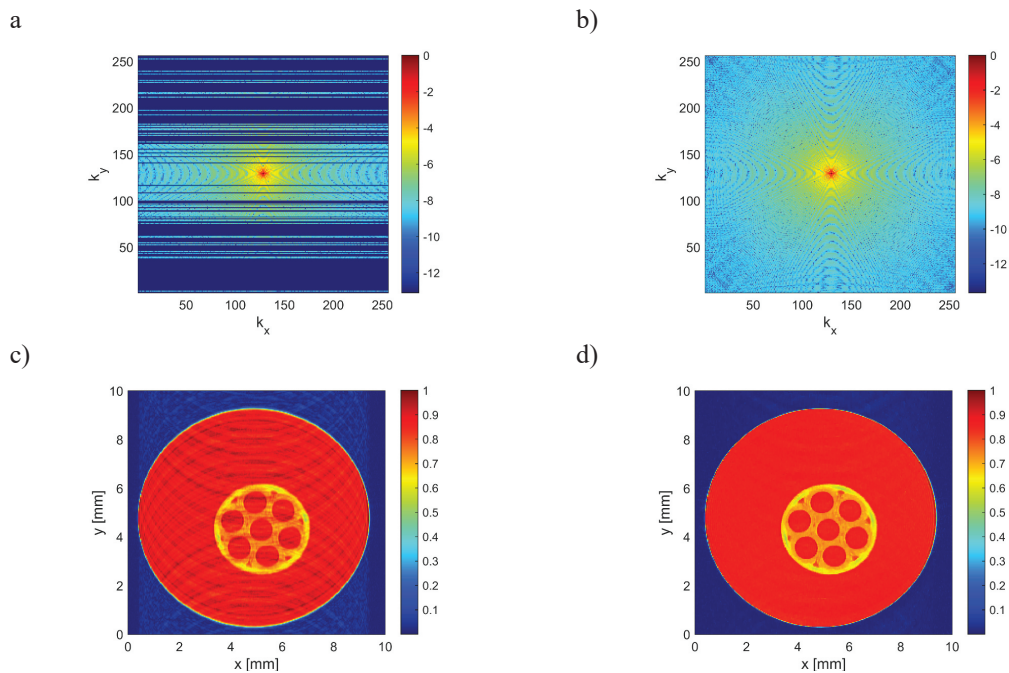


Abbildung 4.2: a) Unterabgetasteter, mit Nullen aufgefüllter k -Raum (Intensität als Magnitude normiert und logarithmiert) mit einer $s_{\text{rate}} = 37,5\%$. c) Eine 2D Fourier-Transformation führt zu den typischen CS-Artefakten. b) k -Raum und d) Magnitudenbild nach der Rekonstruktion über den „sparseMRI“-Algorithmus mit der TV-Regularisierung. Die CS-Artefakte sind nach der Rekonstruktion deutlich reduziert.

Der Transformation ψ über Wavelets wurde in dieser Arbeit nicht weiter nachgegangen, da aus Voruntersuchungen keine deutliche Verbesserung gegenüber der Fourier-Transformation zu erkennen war und die Rekonstruktionszeit über die Wavelet-Transformation deutlich größer ist. Dieses Problem wird gerade bei 3D MRI-Rekonstruktionen aufgrund der sehr viel größeren Datenmatrix signifikant. Auch in der Arbeit von *Ramskill et al.* [18] führte die Rekonstruktion ohne Wavelets und mit einer TV-Regularisierung zur besten Bildqualität. Die Rekonstruktionen in dieser Arbeit wurden mit einem modifizierten MATLAB®-Skript von *Lustig et al.* [61] durchgeführt. Weitere CS-Algorithmen finden sich in [60]. Eine Zusammenführung zahlreicher Algorithmen ist im MATLAB®-Skript von *Küstner et al.* [64, 65] zu finden. Im Folgenden werden zu berücksichtigende Aspekte bei der konkreten Anwendung des CS diskutiert. Für die Rekonstruktion müssen weitere Parameter wie die Anzahl an Iterationsschritten und die Regularisierungsparameter $\lambda_{1,2}$ gewählt werden. Die Wahl dieser Parameter zur Rekonstruktion wird in Kapitel 4.3 detailliert ausgeführt.

Ein Problem, das sich bei den gemessenen Daten ergab, war die nicht optimale Zentrierung des maximalen Signals im Zentrum des k -Raums, wodurch bei den Rekonstruktionen ungewünschte Artefakte entstanden. Durch eine zusätzliche Programmierung konnte dieser Fehler korrigiert und die Artefakte reduziert werden.

Parameter	Beschreibung
<code>data</code>	<i>k</i> -Raum Datensatz
<code>x_mitte</code>	Mitte in <i>x</i> -Richtung
<code>y_mitte</code>	Mitte in <i>y</i> -Richtung
<code>x_diff</code>	Differenz in <i>x</i>
<code>y_diff</code>	Differenz in <i>y</i>
<code>data_new</code>	Korrigierter <i>k</i> -Raum


```

x_mitte = floor(size(data,1)/2);
y_mitte = floor(size(data,2)/2+1);
[x_max,y_max] = find(data==max(max(data)));
x_diff = x_mitte-x_max;
y_diff = y_mitte-y_max;
data_new = circshift(data,[x_diff y_diff]);

```

Abbildung 4.3: Ausschnitt der Programmierung zur zentrischen Korrektur des *k*-Raums. Zunächst wird das Maximum im *k*-Raum gesucht, die Differenz zum Zentrum berechnet und anschließend über die MATLAB® Funktion `circshift` korrigiert.

Die Verbesserung der Bilder über die zentrische Korrektur ist in Abbildung 4.4 gezeigt.

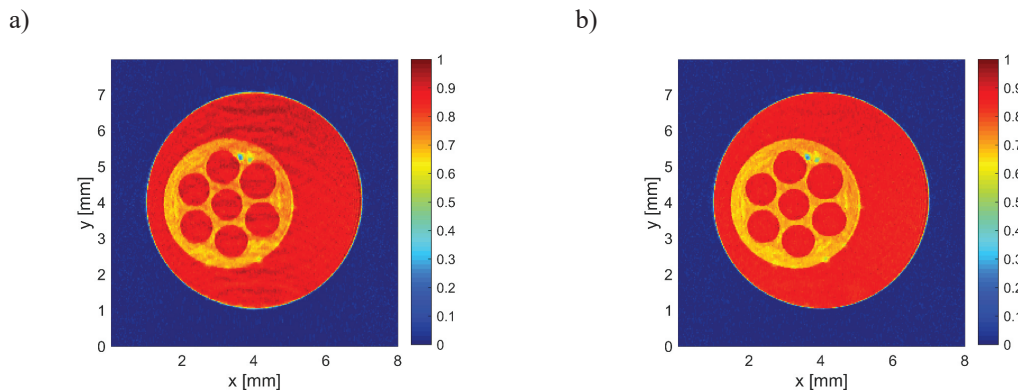


Abbildung 4.4: a) Vor der Korrektur des *k*-Raums. Durch die nicht optimale Zentrierung des maximalen Signals im *k*-Raum entstehen bei der Rekonstruktion über den „sparseMRI“-Algorithmus fehlerhafte Artefakte im Bild. b) Über eine Korrektur der *k*-Raumsymmetrie werden diese Artefakte minimiert.

CS kann nicht nur zur Messung von Intensitätsbildern eingesetzt werden. Auch MR-Geschwindigkeitsbilder können mittels CS schneller bzw. mit besserem *SNR* gemessen werden [10, 11]. Die in dieser Arbeit verwendeten Geschwindigkeitsmessungen wurden über den Phasenkontrast gemessen, die Methode ist in Kapitel 3.3.3 beschrieben. Das Vorgehen zur Rekonstruktion der mit Methoden aus Kapitel 3.3.3 gemessenen Geschwindigkeitsbilder wird im Folgenden beschrieben.

Die unvollständige Abtastung des *k*-Raums beider Intensitätsbilder führt zu den typischen inkohärenten Artefakten. Beide flusskodierte Intensitätsbilder werden über den „sparseMRI“-Algorithmus (Kapitel 4.1) rekonstruiert. Nach der Reduzierung der CS-Artefakte muss zur Berechnung der Geschwindigkeit eine Phasenkorrektur der beiden Bilder durchgeführt werden. Dazu wird im ersten Intensitätsbild der Phasenwinkel Φ (ϕ_i) in jedem bestimmt. Anschließend folgt die Phasenkorrektur beider Intensitätsbilder über diesen berechneten Phasenwinkel. Die Programmierung der Phasenkorrektur ist in Abbildung 4.5 gezeigt.

<pre> phi = angle(data1); [data1_corr] = pc(data1,phi) [data2_corr] = pc(data2,phi) function [data_corr] = pc(data,phi) R = real(data); I = imag(data); Real = R.*cos(phi) + I.*sin(phi); Imag = R.*sin(phi) - I.*cos(phi); data_corr = complex(Real,Imag); end </pre>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Parameter</th> <th>Beschreibung</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>data1</td> <td>Intensitätsbild 1</td> </tr> <tr> <td>data2</td> <td>Intensitätsbild 2</td> </tr> <tr> <td>phi</td> <td>Phasenwinkel</td> </tr> <tr> <td>data1_corr</td> <td>Phasenkorrigiertes Intensitätsbild 1</td> </tr> <tr> <td>data2_corr</td> <td>Phasenkorrigiertes Intensitätsbild 2</td> </tr> <tr> <td>R</td> <td>Realteil</td> </tr> <tr> <td>I</td> <td>Imaginärteil</td> </tr> </tbody> </table>	Parameter	Beschreibung	data1	Intensitätsbild 1	data2	Intensitätsbild 2	phi	Phasenwinkel	data1_corr	Phasenkorrigiertes Intensitätsbild 1	data2_corr	Phasenkorrigiertes Intensitätsbild 2	R	Realteil	I	Imaginärteil
Parameter	Beschreibung																
data1	Intensitätsbild 1																
data2	Intensitätsbild 2																
phi	Phasenwinkel																
data1_corr	Phasenkorrigiertes Intensitätsbild 1																
data2_corr	Phasenkorrigiertes Intensitätsbild 2																
R	Realteil																
I	Imaginärteil																

Abbildung 4.5: Programmierung der Phasenkorrektur zur Berechnung der Geschwindigkeitsbilder. Zunächst wird der Phasenwinkel ϕ (phi) in jedem einzelnen Pixel berechnet. Anschließend werden beide Intensitätsbilder über die Funktion `pc` phasenkorrigiert.

Sind beide Intensitätsbilder nun CS rekonstruiert und phasenkorrigiert, wird die Geschwindigkeit in jedem Pixel über den Zusammenhang in Gl. 3.19 berechnet (Abbildung 4.6). Dazu wurde eine Multibore[®] Membran mit einem kontinuierlichen Volumenstrom von $\dot{V} = 6,3 \text{ mL/min}$ mit vollentsalztem Wasser (VE-Wasser) durchströmt und die Messungen mit $v_{\text{FOF}} = 8 \text{ cm/s}$ durchgeführt. Die Dimension der Matrix ist 256×256 , wobei eine $s_{\text{rate}} = 50\%$ in Phasenrichtung (y -Richtung) verwendet wurde. Dadurch wurde die Messzeit von 6 min 48 s auf 3 min 24 s verkürzt. Die obere Reihe zeigt die Rekonstruktion der im k -Raum unvollständig gemessenen Bilder ohne „sparseMRI“-Rekonstruktion. Die fehlenden Datenpunkte wurden durch Nullen gefüllt (zerofilling), wodurch die inkohärenten CS-Artefakte in Phasenrichtung der Intensitätsbilder (Abbildung 4.6 a) und b)) sichtbar werden. Bei der Berechnung der Geschwindigkeiten aus den Intensitätsbildern bleiben diese Artefakte erhalten und führen zu Fehlern in den Geschwindigkeiten (Abbildung 4.6 c)). Eine vorherige Rekonstruktion der beiden Intensitätsbilder über den „sparseMRI“-Algorithmus führt zu einer deutlichen Reduzierung der CS-Artefakte sowohl in den beiden Intensitätsbildern (Abbildung 4.6 d) und e)) als auch im Geschwindigkeitsbild (Abbildung 4.6 f)). Bei der Geschwindigkeitsberechnung werden meist Schwellwerte in den Intensitätsbildern gesetzt, die das Rauschen unterdrücken. In Abbildung 4.6 c) und f) wurden diese Schwellwert-Methode nicht verwendet, um die CS-Artefakte zu verdeutlichen. Die Geschwindigkeiten außerhalb der Membran sind fehlerhaft als Resultat des Rauschens der MRI-Messungen.

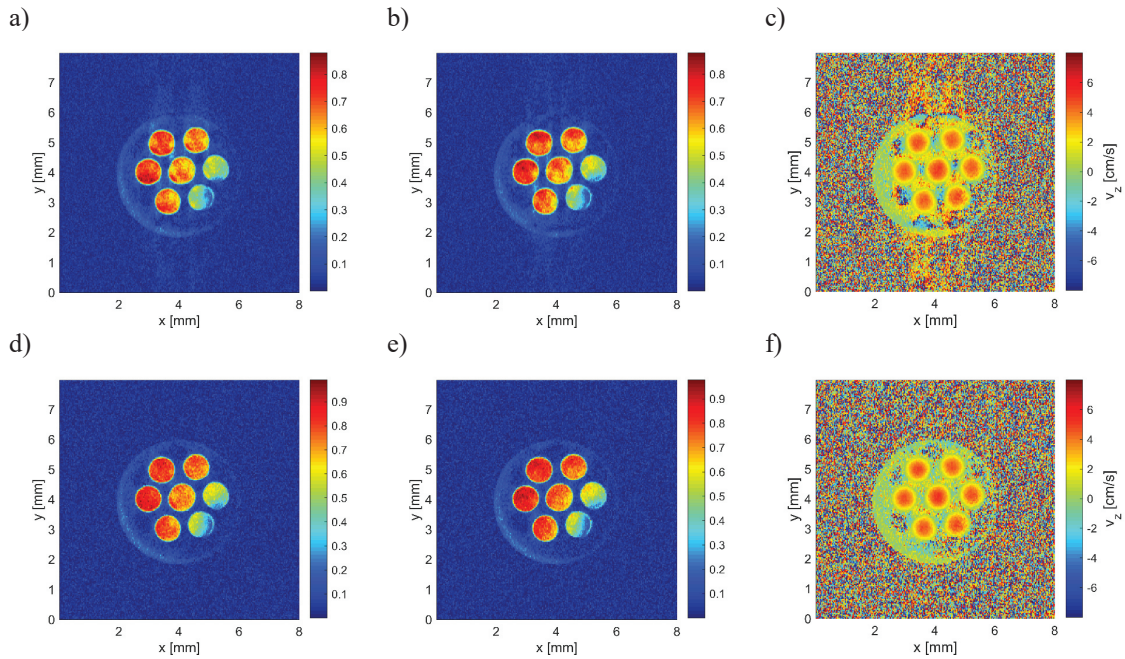


Abbildung 4.6: CS-Geschwindigkeitsmessungen: a) Erstes Intensitätsbild (zerofilled) und b) zweites Intensitätsbild (zerofilled). c) Die CS-Artefakte führen zu Fehlern in den berechneten Geschwindigkeitsbildern. d) Erstes und e) zweites Intensitätsbild nach der Rekonstruktion über den „sparseMRI“-Algorithmus. Die CS-Artefakte reduzieren sich deutlich, und die Geschwindigkeitsmessungen über CS-MRI werden deutlich besser.

4.2 CS-MR-Bildqualität

Der Fokus wird in dieser Arbeit auf zwei mathematische Parameter gelegt, anhand derer die Qualität des rekonstruierten Bildes aus einer nicht vollständigen Messung quantitativ bewertet wird.

Mittlere quadratische Abweichung:

Die mittlere quadratische Abweichung (engl. mean squared error, MSE) ist ein häufig gewählter Parameter in der Mathematik und Statistik zur Quantifizierung von Bildqualitäten. Dieser Parameter gibt an, wie sehr ein Messwert Y um den Erwartungswert der Messung \hat{Y} streut. Zur Bewertung der CS-Bildqualität ist Y das CS-rekonstruierte Bild und \hat{Y} das vollständig gemessene Bild. MSE wird über Gl. 4.15 berechnet, wobei n die Anzahl an Messpunkten angibt.

$$MSE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [Y(i) - \hat{Y}(i)]^2 \quad (4.15)$$

MSE kann aufgrund der Quadrierung nur positive Werte annehmen. Je größer der Fehler in einem Bild ist, d.h. je mehr die Pixelwerte im CS und vollständig gemessenen Bild voneinander abweichen, desto größer ist der Wert für MSE . Zwei gleiche Bilder und somit ein ideal rekonstruiertes Bild besitzt den Wert $MSE = 0$. Der Nachteil dieses Streuungsmaßes ist die überproportional starke Gewichtung von Ausreißern durch die Quadrierung der Terme vor deren Summierung. Bei der Quadrierung werden größere Fehler stärker gewichtet als kleine. Weiterhin fließt das typische statistische Rauschen der MR-Bilder ebenfalls in die Bewertung mit ein [66, 67], so dass der Vergleich von stark rauschbehaftete Bilder vorsichtig zu interpretieren ist.

Strukturelle Ähnlichkeit:

Die strukturelle Ähnlichkeit (engl. structural similarity, *SSIM*) ist eine Vergleichsgröße zur Quantifizierung der wahrgenommenen Bildqualität. *SSIM* wird für die Bewertung der Ähnlichkeit zwischen zwei Bildern verwendet. Die Messung der Bildqualität mit Hilfe dieser Methode basiert auf dem Vergleich mit einem vollständig gemessenen Bezugsbild. Der *SSIM*-Index berücksichtigt den Einfluss der menschlichen, visuellen Wahrnehmung - im Gegensatz zu den anderen in dieser Arbeit verwendeten Parameter.

$$SSIM = \frac{(2\mu_Y\mu_{\hat{Y}} + C_1) * (2\sigma_{Y\hat{Y}} + C_2)}{(\mu_Y^2 + \mu_{\hat{Y}}^2 + C_1) * (\sigma_Y^2 + \sigma_{\hat{Y}}^2 + C_2)} \quad (4.16)$$

Tabelle 1: Beschreibung der Parameter zur Berechnung des *SSIM*

Parameter	Beschreibung
μ_Y	Mittelwert der Signalintensität des vollständig gemessenen Bildes (x)
$\mu_{\hat{Y}}$	Mittelwert der Signalintensität des rekonstruierten CS-Bildes (y)
$\sigma_{Y\hat{Y}}$	Kovarianz der Signalintensität von vollständigem Bild und rekonstruiertem CS-Bild
σ_Y^2	Varianz der Signalintensität des vollständig gemessenen Bildes
$\sigma_{\hat{Y}}^2$	Varianz der Signalintensität des rekonstruierten CS-Bildes
C_1	$= (0,01 * L_B)^2$ (nach [68])
C_2	$= (0,03 * L_B)^2$ (nach [68])
L_B	Kontrastumfang der Bildpunktweite (Verhältnis aus Minimal-zu Maximal-Kontrast)

Die Gleichung setzt sich aus drei Vergleichsgleichungen zur Berechnung von „Leuchtdichte“, Kontrast und Struktur zusammen. Der Wert des *SSIM* kann sich zwischen -1 und 1 bewegen. Der Wert 1 kann nur erreicht werden, wenn zwei identische Bilder verglichen werden [68, 69]. Kritik an diesem Index wurde von *Dosselmann und Yang* [70] geäußert. Sie behaupten, dass die *SSIM*-Werte nicht besser mit menschlicher Bewertung übereinstimmen als *MSE*-Werte. Zur Bildqualitätsabschätzung in dieser Arbeit werden aus diesem Grund sowohl der *MSE* als auch der *SSIM* betrachtet.

4.3 Iterationsschritte und Regularisierungsparameter

Eine ungeklärte Frage ist die Wahl der Rekonstruktionsparameter beim CS, die die Qualität der Rekonstruktion maßgeblich beeinflusst. Beim „sparseMRI“-Algorithmus müssen hierzu die Regularisierungsparameter λ_1 (Fourier-Regularisierung) und λ_2 (TV-Regularisierung) sowie die Iterationsschritte vorgegeben werden. Damit die Rekonstruktionszeit möglichst gering ausfällt, sollte versucht werden, bei einer möglichst geringen Anzahl an Iterationsschritten eine zufriedenstellende Bildqualität zu erreichen.

Zur Untersuchung der Rekonstruktionsparameter wurde ein Membran-Phantom als Testobjekt verwendet. Die gewonnenen Erkenntnisse wurden in den darauffolgenden Kapiteln auf Filtrationsprozesse angewandt. Als Pulssequenz wurde eine FLASH-Sequenz zur Untersuchung der CS-Parameter verwendet. Um eine zusätzliche Reduktion von T_R zu erreichen und so die Messzeit zu verkürzen, wurde das dominant T_1 Kontrastmittel Gd-DTPA mit einer Konzentration von $c = 0,5$ mol/L hinzugegeben. Damit gleiche Werte für $\lambda_{1,2}$ auf unterschiedliche Probleme angewendet werden können, müssen die Daten zuvor skaliert werden. Dies wird im „sparseMRI“-Algorithmus folgendermaßen realisiert [61].

<pre> % scale data such that the maximum image % pixel in zf-w/dc is around 1 % this way, we can use similar lambda for % different problems data = data/max(abs(im_zfwdc(:))); </pre>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Parameter</th> <th>Beschreibung</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>data</td> <td>k-Raum Matrix</td> </tr> <tr> <td>im_zfwdc</td> <td>„Zerofilled with density compensation“ Bildmatrix</td> </tr> </tbody> </table>	Parameter	Beschreibung	data	k -Raum Matrix	im_zfwdc	„Zerofilled with density compensation“ Bildmatrix
Parameter	Beschreibung						
data	k -Raum Matrix						
im_zfwdc	„Zerofilled with density compensation“ Bildmatrix						

Abbildung 4.7: Ausschnitt aus dem „sparseMRI“ MATLAB® Skript [61]. Die Daten werden auf das „zerofilled“ Fourier-transformierte Bild des unterabgetasteten k -Raums skaliert. Dadurch können die gleichen Regularisierungsparameter auf unterschiedliche Probleme angewendet werden.

Die Auswirkungen der Rekonstruktionsparameter wurden quantitativ über MSE untersucht. Dazu wurden zwei vollständig gemessene Bilder ($s_{\text{rate}} = 100\%$) als Referenz verwendet und mit CS-Messungen mit unterschiedlichen s_{rate} verglichen. Wird MSE von zwei Bildern mit $s_{\text{rate}} = 100\%$ berechnet, so zeigt sich, dass ein Idealwert von $MSE = 0$ nicht erreicht wird. Aufgrund des unvermeidlichen Rauschanteils ergeben sich Unterschiede in den Bildern, die sich in MSE wiederfinden. Bei der Variation der Regularisierungsparameter wurden λ_1 und λ_2 auf den gleichen Wert λ gesetzt. Hier könnten in Zukunft noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden ($\lambda_1 \neq \lambda_2$), die eventuell zu einer weiteren Verbesserung der Bildqualität führen könnten.

Bei der Auftragung des MSE über die Anzahl an Iterationsschritten ist eine deutliche Verbesserung des Wertes mit zunehmender Zahl an Iterationen sichtbar. Die stärkste Veränderung der Bildqualität ist in den ersten Iterationsschritten zu erkennen, was auch subjektiv bei der Beobachtung der Bilder zu sehen ist. Nach einer gewissen Anzahl an Iterationsschritten nähern sich die Werte von MSE für $1 \cdot 10^{-6} < \lambda < 1 \cdot 10^{-1}$ einem Grenzwert. Dieser wird für höhere λ früher erreicht als für niedrigere Werte. Für $\lambda \geq 1 \cdot 10^{-1}$ zeichnet sich kein Trend einer Verbesserung der Bildqualität aus und die Werte schwanken willkürlich hin und her. Eine robuste funktionsfähige Rekonstruktion über den „sparseMRI“-Algorithmus ist in diesem Wertebereich mit einer Verbesserung der Bildqualität nicht möglich. Zunehmend stabil läuft der Algorithmus mit Werten von λ zwischen $1 \cdot 10^{-5}$ und $1 \cdot 10^{-2}$. Hier ist zu sehen, dass selbst bei einer s_{rate} von 31,25% ein niedriger MSE erreicht wird. Zwischen den Werten von $\lambda = 1 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ sind nur kleine Unterschiede im MSE zu sehen und auch eine subjektive Betrachtung der Bilder liefert eine zufriedenstellende Bildqualität.

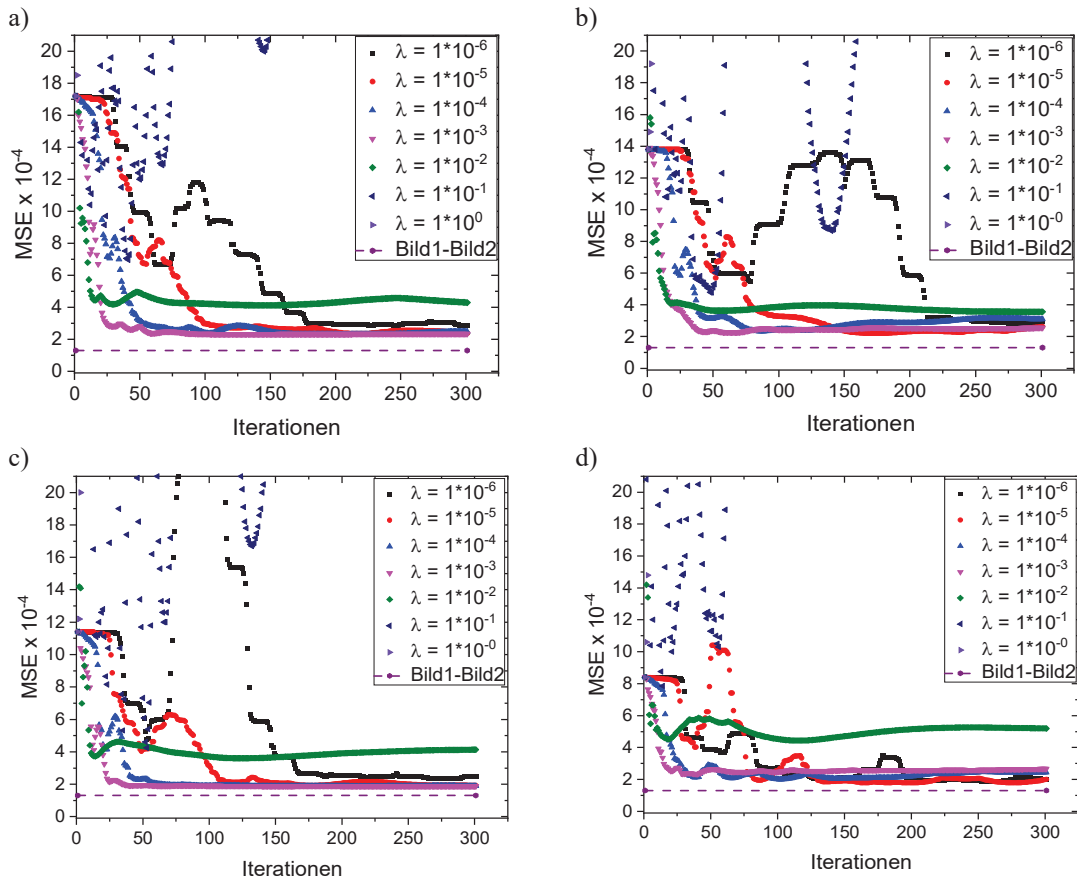


Abbildung 4.8: Entwicklung von MSE mit zunehmenden Iterationsschritten für s_{rate} von a) 31,25% b) 37,5% c) 43,75% und d) 50,00%. Für alle CS-Bilder konnte ein geringer MSE erreicht werden, der sich mit zunehmender s_{rate} dem Wert zweier vollständig gemessener Bilder annähert. Für $\lambda \in [1*10^{-5}, 1*10^{-3}]$ ist eine robuste Rekonstruktion bei Iterationszahlen > 150 über den „sparseMRI“-Algorithmus gegeben.

Zusätzlich zu den MSE -Werten werden die rekonstruierten Bilder subjektiv über verschiedene λ und deren Differenzbilder verglichen. Bei der Betrachtung der Bilder und der Differenzbilder bei einer $s_{rate} = 31,25\%$ (Abbildung 4.9) sind nur geringfügige Unterschiede zu erkennen. Bei $\lambda = 1*10^{-6}$ sind die typischen CS-Artefakte auch nach 200 Iterationsschritten weiterhin zu erkennen, was auch mit den höheren MSE -Werten korreliert. Bei Werten zwischen $\lambda = 1*10^{-3}$ und $\lambda = 1*10^{-2}$ ist eine Verbesserung der Bilder zu sehen. Auffällig sind die Differenzen gerade in den Randbereichen der Bilder (Membranmodul-Luft), die wahrscheinlich für die hohen MSE -Werte verantwortlich sind. Eine Erklärung können die erhöhten Suszeptibilitätsunterschiede θ an den Rändern sein, die dominant beim CS ins Gewicht fallen. Es könnte bei der CS-Rekonstruktion zu einer Glättung dieser Intensitätserhöhungen kommen, die sich in den Differenzbildern zeigt. Um diese Annahmen zu bestätigen, müssen jedoch in Zukunft noch weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

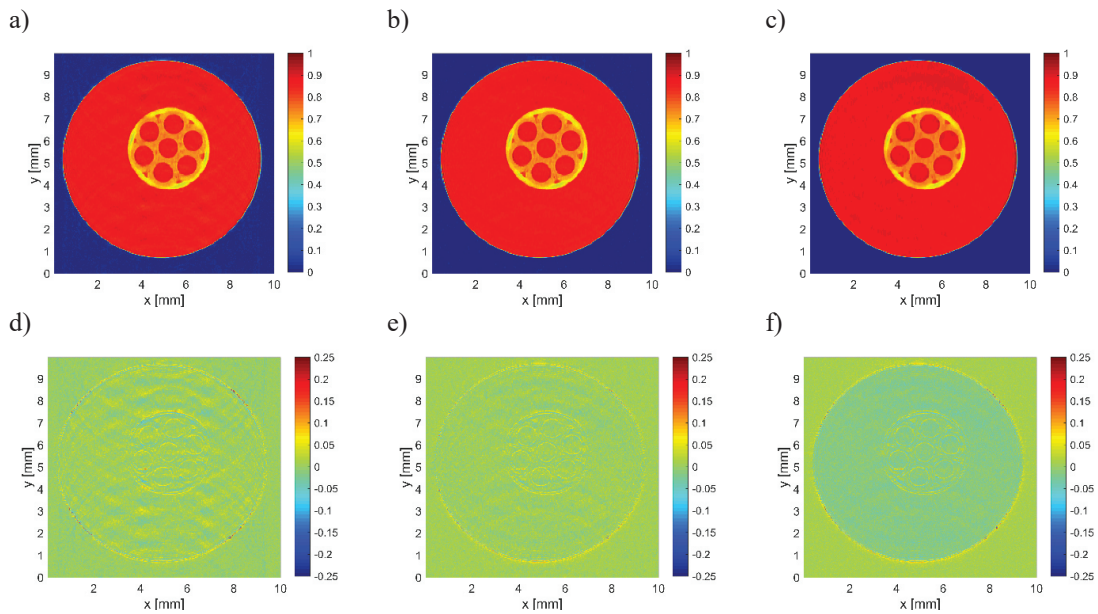


Abbildung 4.9: Mit unterschiedlichen λ rekonstruierte CS-Bilder (oben) mit einer s_{rate} von 31,25 % und deren Differenzbilder bezüglich des vollständig gemessenen Datensatzes (unten) bei a,d) $\lambda = 1 \cdot 10^{-6}$; b,e) $\lambda = 1 \cdot 10^{-3}$ und c,f) $\lambda = 1 \cdot 10^{-2}$. Unterschiede zwischen den Bildern sind mit bloßem Auge nur schwer zu erkennen. In den Differenzbildern lassen sich Fehler vor allem im Bereich des Modulandes erkennen. Mit zunehmenden λ reduzieren sich die Artefakte, wobei bei zu hohen Werten hin Feinstrukturen verschwimmen. Eine zufriedenstellende Bildqualität wird hier mit $\lambda = 1 \cdot 10^{-3}$ erreicht.

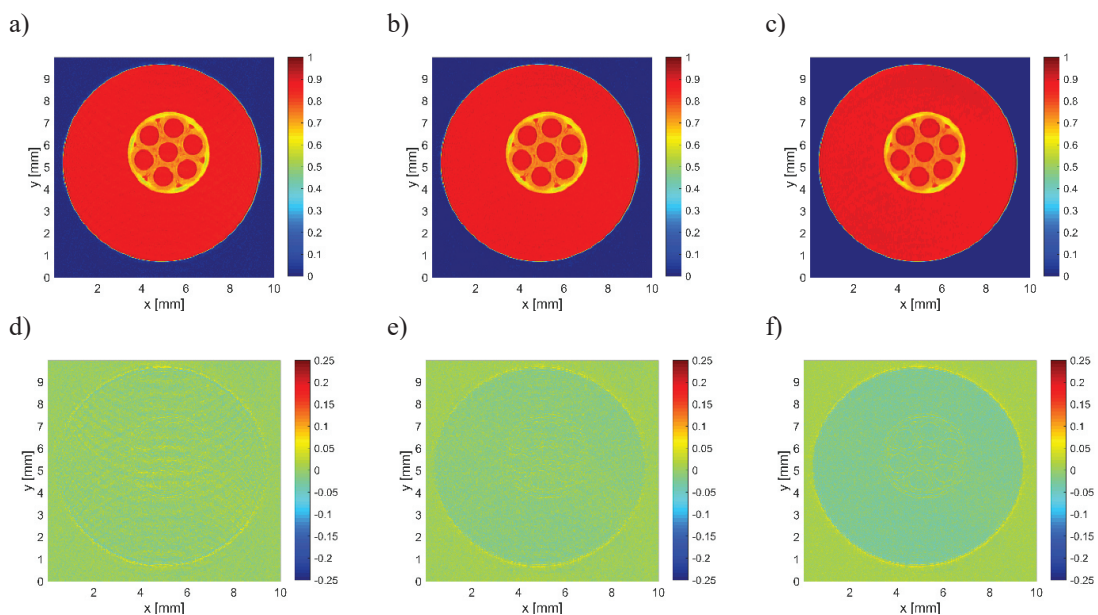


Abbildung 4.10: Rekonstruierte CS-Bilder (oben) und deren Differenzbilder bezüglich des vollständig gemessenen Datensatzes (unten) nun mit einer s_{rate} von 50% mit a,d) $\lambda = 1 \cdot 10^{-6}$; b,e) $\lambda = 1 \cdot 10^{-3}$ und c,f) $\lambda = 1 \cdot 10^{-2}$. Unterschiede zwischen den Bildern sind mit bloßem Auge nur schwer zu sehen. Lediglich in den Differenzbildern lassen sich Fehler vor allem im Bereich der Ränder erkennen. Mit zunehmenden λ reduzieren sich die Artefakte, wobei bei zu hohen Werten Feinstrukturen verschwimmen.

Auch bei den Bildern mit einer $s_{\text{rate}} = 50\%$ (Abbildung 4.10) sind die gleichen Phänomene wie bei Abbildung 4.9 zu erkennen. Die besten Ergebnisse werden zwischen $\lambda = 1 \cdot 10^{-3}$ und $\lambda = 1 \cdot 10^{-2}$ erzielt, was auch

hier mit den MSE -Werten korreliert. Die Fehler an den Randbereichen sind am dominantesten, jedoch deutlich reduziert im Vergleich zu $s_{rate} = 31,25\%$ (Abbildung 4.9). Für die Untersuchung zum Filtrationsfouling spielen sich die wichtigsten Veränderungen im Inneren der verwendeten Membranen ab, da diese von innen nach außen filtriert werden und somit das Fouling hauptsächlich in den Kanälen stattfindet. Die Randbereiche zwischen Membranmodul und Luft sind bei der Auswertung von Filtrationsversuchen nicht von entscheidender Bedeutung, weshalb sich CS mit geringen Qualitätsverlust auf Filtrationsuntersuchungen anwenden lässt, um so eine erhöhte zeitliche Auflösung bzw. eine bessere Bildqualität zu erreichen.

4.4 CS-Methoden zur Generierung von Abtastmustern

In diesem Kapitel werden zunächst die verschiedenen Methoden zur Generierung von Abtastmuster für CS-MRI beschrieben und diskutiert. Sie sind oft von entscheidender Bedeutung für die Bildqualität und werden aus diesem Grund analysiert und über entsprechende Fehlerbetrachtung quantifiziert. Die CS-Phasenschritte bzw. Abtastmuster wurden in der Software MATLAB[®] realisiert. Um die so erstellten Abtastmuster in der Software ParaVision6 verwenden zu können, musste zunächst eine Modifizierung der MRI-Methoden in der ParaVision6 Umgebung durchgeführt werden. Diese Änderungen sind im Anhang der Arbeit zu finden.

4.4.1 Zufallsabtastung über Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion

Der Titel „Random number generation is too important to be left to chance“ von *Coveyou* [71] zeigte schon, dass die Gestaltung des „zufälligen“ Abtastens sehr wichtig ist und nicht dem Zufall überlassen werden kann. Auch beim CS-MRI ist ein reines „zufälliges“ Abtasten nicht ausreichend, um eine zufriedenstellende Bildqualität zu erhalten. Die Abtastung des k -Raums erfolgt viel mehr über eine Kombination aus Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion (engl. probability density function, pdf) und zufälligem Abtasten. Dies liegt in der Natur des k -Raums. Die Intensitätswerte bei größeren k -Werten enthalten grob die Informationen zu Rändern und Konturen (Feinstrukturen) [72]. Aus diesem Grund wird bei der Gestaltung des CS-Abtastmusters häufig ein Ansatz gewählt, der die Punkte im Zentrum des k -Raums stärker gewichtet als die Punkte außen bei hohen k -Werten. Die zufällig und unabhängig voneinander gewählten Punkte werden mit einer bestimmten Verteilung gewichtet. Ein häufig gewählter Ansatz ist die Gestaltung des Abtastmusters über eine Potenzfunktion f_{pdf} :

$$f_{pdf} = (1 - r_{norm})^p \quad (4.17)$$

mit:

$$r_{norm} = \frac{k_p}{n_p} \quad (4.18)$$

Der „Radius“ r_{norm} wird durch den Phasen-kodierenden k -Raum-Wert definiert, der über die Anzahl der Phasenschritte n_p normiert wird. Der Parameter p legt die Form von f_{pdf} fest und gibt so die Gewichtung der Frequenzen im k -Raum vor. Der Ansatz einer Potenzfunktion wird in vielen Arbeiten verwendet, wobei nicht im Detail geklärt ist, wie der Parameter p optimal gewählt werden muss. Dazu sollen in den folgenden Kapiteln verschiedene Ansätze zur Gestaltung der Abtastmuster diskutiert werden.

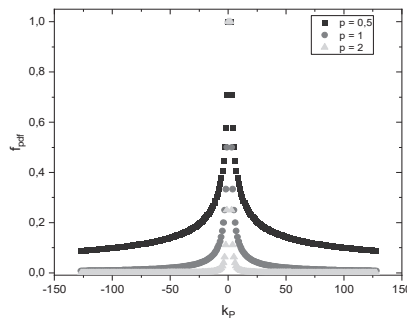


Abbildung 4.11: Beispiel für verschiedene, auf das Maximum normierte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktionen. Die Form der Verteilung hängt vom Parameter p ab.

Ausgehend von der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion werden zufällige Zahlen zwischen 1 und 0 generiert. Die Anzahl entspricht dabei der Anzahl an Messpunkten in Phasenrichtung. Liegt die zufällige erstellte Zahl unterhalb der Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion, so wird an diesem Phasenschritt ein Messpunkt festgelegt. Liegt die Zahl oberhalb, so wird der Messpunkt ausgelassen. Damit die vorgegebene Anzahl an Messpunkten aus f_{pdf} extrahierbar wird, muss diese zuvor skaliert werden zu $f_{pdf,skal}$. Wenn die Summe von $f_{pdf,skal}$ genau der Anzahl an Messpunkten entspricht, so ist die Wahrscheinlichkeit hoch, dass die Anzahl der Messpunkte aus den zufälligen erstellten Zahlen genau der Anzahl an gewünschten Messpunkten entspricht. Dieses Vorgehen wird in der Literatur als „variable density random undersampling“ bezeichnet [58] und ist die grundlegende Methode für die in dieser Arbeit verwendeten Abtastmuster der 2D CS-MRI-Messungen.

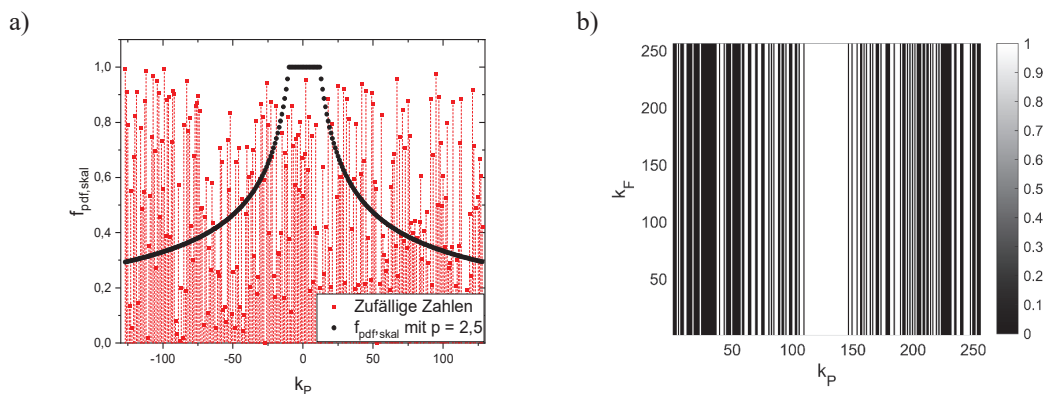


Abbildung 4.12: Links: Die schwarzen Werte zeigen die skalierte pdf, die roten Punkte zeigen die zufällig generierten Werte zwischen 0 und 1. Rechts: Aus der pdf und den zufällig generierten Zahlen kann eine Messmaske für CS erstellt werden.

4.4.2 Neben-zu-Hauptmaxima-Verhältnis zur Berechnung der Kohärenz

Für CS ist es wichtig, dass das unvollständige Abtasten der Datenpunkte zu vorwiegend inkohärenten Artefakten führt, um eine zufriedenstellende Rekonstruktion über entsprechende Algorithmen zu gewährleisten. Um die Kohärenz bzw. Inkohärenz der Messpunkte zu berechnen, wird die Punktbildfunktion (engl. point spread function, psf) und davon ausgehend das Maximum des Verhältnisses der Neben- zu den Hauptmaxima (engl. sidelobe-to-peak-ratio, spr) verwendet [53, 54, 58]. Realisiert ist die Berechnung der Inkohärenz in dem MATLAB® Skript von *Lustig et al.* [61] und soll hier an einem Beispiel einer 1D Abtastung erläutert werden. Dabei werden zunächst ausgehend von einer skalierten pdf, die Zufallszahlen $Z < f_{pdf}$ zu

$M_{\text{mask}} = 1$ gesetzt. M_{mask} wird im Folgenden als Messmatrix bzw. Messmaske bezeichnet. Zur Berechnung der f_{psf} wird M_{mask} über $f_{\text{pdf,skal}}$ normiert und anschließend invers Fourier-transformiert (F^{-1}).

$$f_{\text{psf}} = \left| F^{-1} \left(\frac{M_{\text{mask}}}{f_{\text{pdf,skal}}} \right) \right| \quad (4.19)$$

In f_{psf} entspricht der erste Wert dem Hauptmaximum ($f_{\text{psf}}(k_P = 1)$) und die restlichen Werte werden den Nebenmaxima ($\max(f_{\text{psf}}(k_P > 1))$) zugeordnet. Daraus lässt sich f_{spr} über das Verhältnis des Maximums der Nebenmaxima zu der Spitze berechnen. Je kleiner der Wert von f_{spr} ist, desto größer ist die Inkohärenz der Messmaske. Zur Erstellung der Messmaske werden iterativ Zufallszahlen erstellt und die Messmaske mit dem niedrigsten f_{spr} verwendet.

$$f_{\text{spr}} = \left(\frac{\max(f_{\text{psf}}(k_P > 1))}{f_{\text{psf}}(k_P = 1)} \right) \quad (4.20)$$

Die Standardabweichung des f_{spr} (σ_{spr}) hängt von der Dimension der Matrix sowie von s_{rate} ab und kann über folgende Gleichung abgeschätzt werden:

$$\sigma_{\text{spr}} = \sqrt{\frac{\frac{1}{s_{\text{rate}}} - 1}{\text{dim}_p}} \quad (4.21)$$

```
M_mask = zeros(size(pdf_skal));
M_mask = rand(size(pdf_skal)) < pdf_skal;

psf = ifft2(M_mask./pdf_skal);
sidelobe = max(abs(psf(2:end)));
peak = abs(psf(1));

spr = sidelobe/peak;
```

Parameter	Beschreibung
pdf_skal	skalierte pdf
M_mask	Messmatrix mit Phasenschritten
psf	Punktbildfunktion
sidelobe	Nebenmaxima
peak	Hauptmaxima
spr	Neben- zu- Hauptmaxima-Verhältnis

Abbildung 4.13: Ausschnitt aus dem nach *Lustig et al.* [61] bearbeitetem MATLAB® Skript zur Berechnung der Inkohärenz. Ausgehend von der skalierten $f_{\text{pdf,skal}}$ und den erstellten Messpunkten wird die Inkohärenz über die f_{psf} berechnet. Dabei werden die Nebenmaxima ins Verhältnis zu den Hauptmaxima gesetzt. Niedrige Werte von f_{spr} führen zu kleineren, nur inkohärenteren Aliasing-Artefakten in den Bildern, wodurch sich die Bildqualität verbessert.

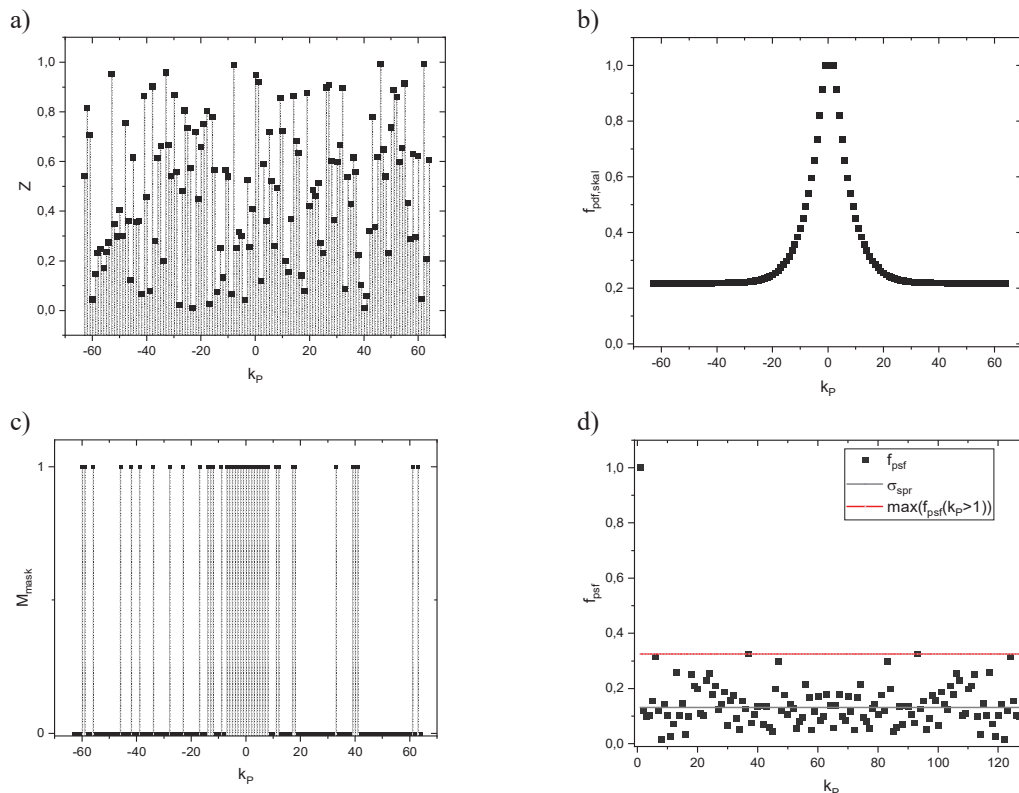


Abbildung 4.14: a) 128 Zufallszahlen zwischen 0 und 1 wurden mit der MATLAB® Funktion `rand` generiert. b) Skalierte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion zur Erstellung des Abtastmusters. c) Messpunkte (M_{mask}) aus a) und b). Bei dem Wert 1 wird der Phasenschritt gemessen, bei 0 wird der Phasenschritt ausgelassen. d) f_{psf} berechnet sich aus M_{mask} und $f_{\text{pdf,skal}}$. Die Standardabweichung von f_{spr} kann über σ_{spr} abgeschätzt und die Kohärenz über das Maximum der Nebenmaxima berechnet werden.

4.4.3 „sparseMRI“-Abtaststrategie

Lustig et al. stellt im Internet ein MATLAB® Skript zur Erstellung von Messmustern frei zur Verfügung [61], das häufig in Arbeiten mit CS-MRI verwendet wird. Es arbeitet nach dem folgenden Prinzip: Zunächst werden die gewünschte Matrix, der Parameter p und die gewünschte Anzahl an Messpunkten vorgegeben. Daraus wird f_{pdf} bzw. pdf berechnet, die anschließend auf die Anzahl der Messpunkte skaliert wird. Dazu wird zur f_{pdf} bzw. pdf in einer „while“-Schleife solange der Wert `val` addiert, bis die Summe von f_{pdf} bzw. pdf der Anzahl der Messpunkte entspricht. Führt die Addition zu einem Wert größer 1, so wird dieser zu 1 gesetzt. Für detailliertere Informationen kann der Programmcode in Abbildung 4.15 herangezogen werden.

```

val = 0.5;
minval = 0;
maxval = 1;
n_steps = round(dim*undersampling);
while
    val = minval/2 + maxval/2;
    pdf = (1-r).^p + val;

    pdf(find(pdf>1)) = 1;
    N = floor(sum(pdf(:)));
    if N > n_steps
        maxval=val;
    end
    if N < n_steps
        minval=val;
    end
    if N == n_steps
        break;
    end
end
end

```

Parameter	Beschreibung
val	Skalierungsparameter
kmax	Größter Phasenschritt
N	Gerundete Summe der PDF
n_steps	Anzahl der Messwerte
p	pdf Parameter
pdf	Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion
r	Laufvariable der Phasenschritte

Abbildung 4.15: Programmierung der Skalierung der pdf beim „sparseMRI“ MATLAB® Skript von *Lustig et al* [61]. f_{pdf} bzw. pdf wird mit dem Wert val solange addiert bis die Summe von pdf der Anzahl an Messpunkten n_steps entspricht [61].

Nachdem die pdf skaliert ($f_{pdf,skal}$) ist, werden die Messpunkte im k -Raum definiert. Dazu werden Zahlen zwischen 0 und 1 mit der MATLAB® Funktion rand zufallsgeneriert und alle Punkte, die kleiner als $f_{pdf,skal}$ bzw. pdf_skal sind auf den Wert 1 gesetzt. Diese Punkte zählen als Messpunkt und werden im Programm ParaVision6 zu den entsprechenden Phasengradientenamplituden G_P umgerechnet.

```

pdf_skal(find(pdf_skal>1)) = 1;
K = floor(sum(pdf_skal(:)));
M = zeros(size(pdf_skal));

while abs(sum(M_mask(:)) - K) > tol
    ran = rand(size(pdf_skal));
    M_mask = ran<pdf_skal;
end
end

```

Parameter	Beschreibung
M_mask	Messpunkte
pdf_skal	Skalierte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion
K	Gerundete Summe der pdf
tol	Toleranz-Parameter
ran	Zufällige Zahlen zwischen 0 und 1

Abbildung 4.16: Programmierung zur Generierung des Abtastmusters im „sparseMRI“ MATLAB® Skript von *Lustig et al*. [61]. Zufallszahlen zwischen 0 und 1, die kleiner als $f_{pdf,skal}$ sind, werden als zu messenden Punkt gesetzt.

4.4.3.1 Parameter für die „sparseMRI“-Abtaststrategie

Je nach p in der pdf verändern sich die Verteilung und dadurch das Abtastmuster. In Abbildung 4.17 sind verschiedene skalierte $f_{\text{pdf,fskal}}$ mit unterschiedlichen s_{rate} und p dargestellt.

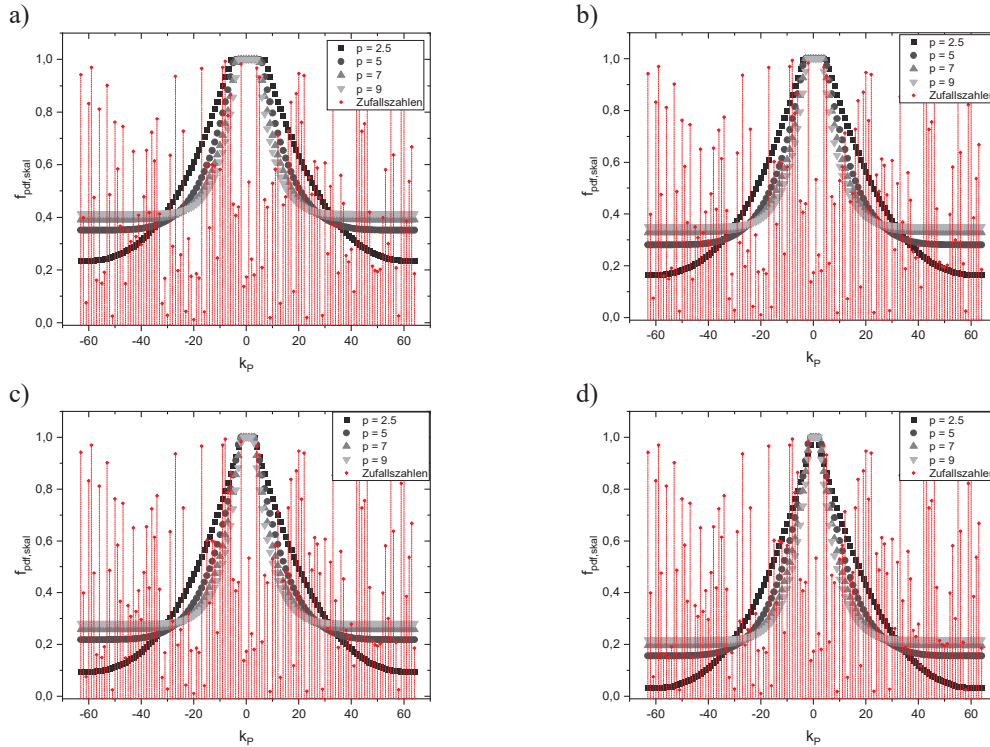


Abbildung 4.17: Auswirkung von p auf skalierte pdf mit $s_{\text{rate}} =$ a) 50,00%, b) 43,75%, c) 37,50% und d) 31,25%. Unterschiedliche p führen zu einer anderen Verteilung und somit zu einem anderen Abtastmuster. Dabei gilt: je kleiner p , desto stärker sind die Messpunkte in der Mitte des k -Raums platziert und je kleiner s_{rate} , desto enger die Verteilung.

Für p gibt es eine untere Grenze, die abhängig von der Anzahl der Phasenschritte und der Bildmatrix ist. Ist die Summe von f_{pdf} zu Beginn größer als die Anzahl an Messpunkten, so wird die while-Schleife aus Abbildung 4.15 zu einer Endlosschleife und die gewünschte Anzahl an Phasenschritten wird nicht erreicht. Aus diesem Grund wird vorher überprüft, ob der Algorithmus durchführbar ist. Wesentlich ist die Frage, inwiefern sich die Bildqualität in Abhängigkeit von s_{rate} und p verändert. Bei den Messungen am Membranphantom (Kapitel 4.3) ergab sich bei der FLASH-Pulssequenz ein deutlicher Trend für eine optimale Bildqualität hin zu kleinen p -Werten. Für λ für die Rekonstruktion wurde der Wert $1 \cdot 10^{-3}$ mit 200 Iterationsschritten gewählt (vergl. Kapitel 4.3). MSE wird kleiner, $SSIM$ größer mit zunehmender s_{rate} und abnehmendem p , was bedeutet, dass die Bildqualität zunimmt. Zusätzlich sind in Abbildung 4.18 immer wieder Ausreißer zu sehen, die durch das willkürliche individuelle Bildrauschen verursacht werden. Eine optimale Bildqualität wird erreicht, wenn p so klein wie möglich gewählt wird. Für eine 256×256 Bildmatrix ergeben sich dabei Werte (abhängig von s_{rate}) im Bereich von $2 < p < 4$. Diese Werte finden sich auch in anderen Arbeiten, bei denen kleine Werte von p zu den besten Ergebnissen führten [10, 18].

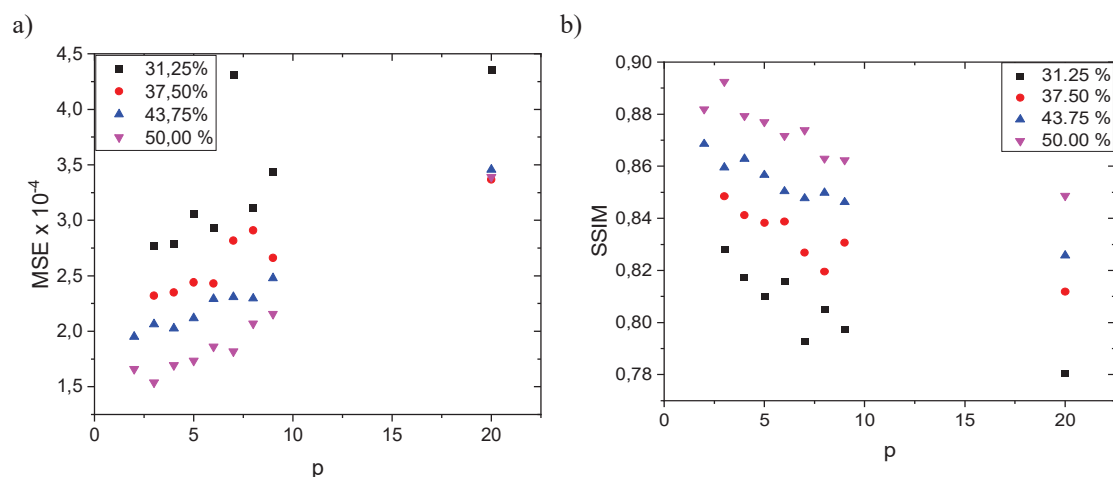


Abbildung 4.18: a) MSE für verschiedene s_{rate} aus Experimenten an einem Mehrkanalphantom. Der Fehler nimmt wie zu erwarten mit höherem s_{rate} ab. Dabei ist ein deutlicher Trend hin zu kleineren p zu erkennen. Für alle s_{rate} werden die besten Ergebnisse, d.h. die kleinsten Fehler, für kleine p erreicht. b) Für den $SSIM$ ist ein ähnlicher Trend zu sehen. Dieser verbessert sich ebenfalls mit abnehmenden p .

4.4.4 „tinyCS“-Abtaststrategie

Eine weitere Möglichkeit zur Generierung der Messmaske ist in dem im Internet frei verfügbaren MATLAB® Skript „tinyCS“ von *David S. Smith* [73] realisiert. Hier wird analog zu *Lustig et al.* der Ansatz einer Potenzfunktion gewählt, unterscheidet sich jedoch in der Art der Skalierung der pdf.

Zunächst wird eine Laufvariable k definiert, die sich aus der Anzahl der Phasenschritte der Bildmatrix n berechnen lässt. Eine zusätzliche Laufvariable kw wird eingeführt, die zur Skalierung von $f_{\text{pdf,skal}}$ benötigt wird. Diese startet bei 1 und läuft bis zum größten Phasenschritt k_{max} . pdf_skal wird so lange mit kw verändert bis die Summe von pdf_skal genau der Anzahl an gewünschten Phasenschritten (n_{steps}) entspricht (Abbildung 4.19).

<pre> k = (1:n) - ceil(n/2) - 1; for kw = 1:kmax pdf_skal = P(k, kw, q); if sum(pdf_skal) >= n_steps, break; end end function pdf_skal = P(k, kw, q) pdf_skal = (abs(k) / kw).^(-q); pdf_skal(k == 0) = 0; pdf_skal(abs(k) <= kw) = 1; end </pre>	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Parameter</th> <th>Beschreibung</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>k</td> <td>Laufvariable in Phasenrichtung</td> </tr> <tr> <td>k_{max}</td> <td>Größter Phasenschritt</td> </tr> <tr> <td>kw</td> <td>Laufvariable zur Skalierung</td> </tr> <tr> <td>n</td> <td>Dimension der Phase</td> </tr> <tr> <td>n_{steps}</td> <td>Anzahl der Messwerte</td> </tr> <tr> <td>pdf_skal</td> <td>Skalierte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion</td> </tr> <tr> <td>P</td> <td>Funktion zur Skalierung der pdf</td> </tr> </tbody> </table>	Parameter	Beschreibung	k	Laufvariable in Phasenrichtung	k_{max}	Größter Phasenschritt	kw	Laufvariable zur Skalierung	n	Dimension der Phase	n_{steps}	Anzahl der Messwerte	pdf_skal	Skalierte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion	P	Funktion zur Skalierung der pdf
Parameter	Beschreibung																
k	Laufvariable in Phasenrichtung																
k_{max}	Größter Phasenschritt																
kw	Laufvariable zur Skalierung																
n	Dimension der Phase																
n_{steps}	Anzahl der Messwerte																
pdf_skal	Skalierte Wahrscheinlichkeitsdichtefunktion																
P	Funktion zur Skalierung der pdf																

Abbildung 4.19: Ausschnitt der Programmierung zur Skalierung der pdf beim „tinyCS“ MATLAB® Skript [73]. pdf_skal wird über die Variation von kw so lange verändert bis die Summe pdf_skal der Summe an Messpunkten n_{steps} entspricht.

Ausgehend von $f_{\text{pdf,skal}}$ bzw. pdf_skal können zufällig mit Wahrscheinlichkeit gewichtete Phasenschritte gesetzt werden. Dazu werden in einer while-Schleife solange zufällige Zahlen erstellt bis die Anzahl der Werte die unterhalb der pdf liegen der Anzahl an gewünschten Phasenschritten entspricht.

```
while true
    ra = rand(n,1);
    M_mask = ra <= P;
    if sum(M) == n_steps, break; end
end
```

Parameter	Beschreibung
M_mask	Ausgewählte Phasenschritt mit 1 = Messpunkt und 0 ≠ Messpunkt
ra	Zufällige Zahlen zwischen 1 und 0

Abbildung 4.20: Programmierung zur Berechnung der Messpunkte.

Bei der „tinyCS“ Strategie gibt es zusätzlich die Möglichkeit, das Abtastmuster in einer Kombination aus Partial-FT und CS zu generieren. Dazu wird die pdf nur bis zu einem Wert $s_{\text{PartialFT}}$ berechnet. Die Messpunkte sind so auf einer Seite dichter, was zu einer Reduzierung an Aliasing-Artefakten führt. Nachteil ist, dass Details aufgrund der Asymmetrie des k -Raums, die z.B. durch Phasenfehler entstehen, verloren gehen. Experimentelle Untersuchungen folgen in den nachfolgenden Kapiteln.

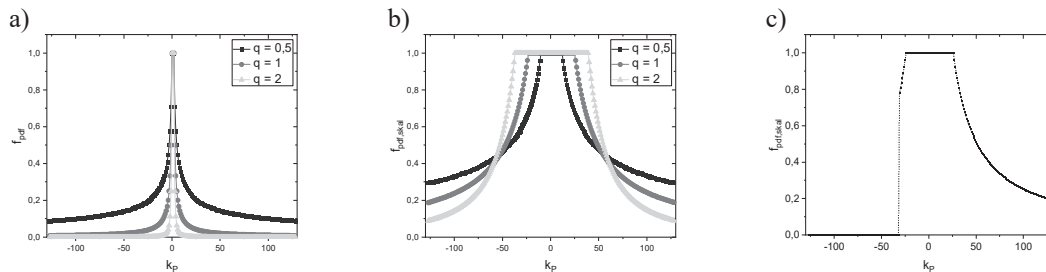


Abbildung 4.21: a) f_{pdf} Zu Beginn des Algorithmus (Abbildung 4.19) ohne Skalierung mit $k_w = 1$. b) $f_{\text{pdf,skal}}$ nach der Skalierung über den Algorithmus aus Abbildung 4.19. Die Summe von $f_{\text{pdf,skal}}$ entspricht der gewünschten Anzahl an Phasenschritten. c) $f_{\text{pdf,skal}}$ für die Kombination aus CS und Partial-FT.

4.4.4.1 Parameter der „tinyCS“-Abtaststrategie

Die Skalierung der pdf unterscheidet sich bei *Smith* [73] und *Lustig et al.* [61] (Abbildung 4.19). Hier wird der Parameter q zur Berechnung der pdf verwendet, der die Verteilungsbreite des Abtastmusters wiedergibt. In Abbildung 4.22 ist der Einfluss von q auf das Abtastmuster dargestellt. Mit zunehmenden q wird der Anteil der Phasenschritte im Zentrum, d.h. bei kleinen k_y ausgeprägter.

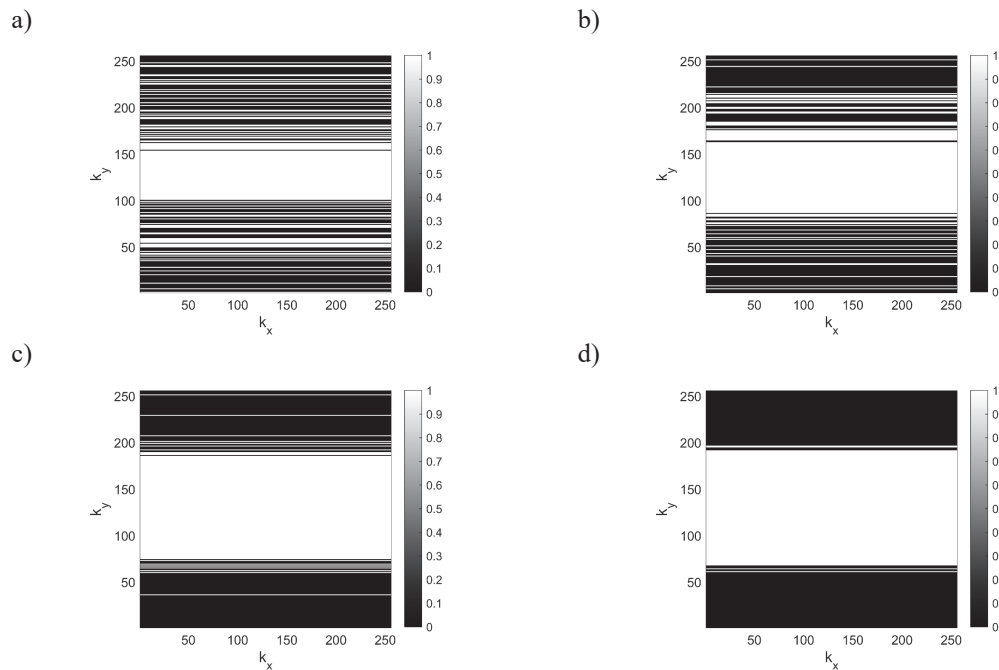


Abbildung 4.22: Auswirkung von q auf die Messmaske bei einer s_{rate} von 50% mit a) $q = 0,75$, b) $q = 1,5$, c) $q = 5$ und d) $q = 10$. Mit zunehmenden q werden die Punkte im Zentrum des k -Raums stärker gewichtet.

Zur experimentellen Bestätigung der Wahl des optimalen q für maximale Bildqualität wurde wieder das Membranphantom aus Kapitel 4.3 verwendet. Bei den Ergebnissen ist wie zu erwarten zu sehen, dass die Bildqualität mit abnehmenden Phasenschritten abnimmt. Sowohl MSE als auch $SSIM$ zeigen eine Verbesserung mit zunehmender Anzahl an Messpunkten. MSE zeigt ein Optimum für $q = 1,5$. Für den $SSIM$ Parameter sind die besten Ergebnisse für große Werte für q zu erkennen, denn: Mit zunehmenden q wird das Zentrum des k -Raums und somit die Hauptinformation des Bildes stärker gewichtet. Diese Eigenschaften werden bei der Berechnung von $SSIM$ stärker gewichtet als bei MSE , bei dem die Feinstrukturen stärker miteinfließen. Für eine optimale Bildqualität wird daher ein Kompromiss bei $q = 3$ getroffen. Hier liefert sowohl MSE als auch $SSIM$ zufriedenstellende Ergebnisse für die Bildqualität.

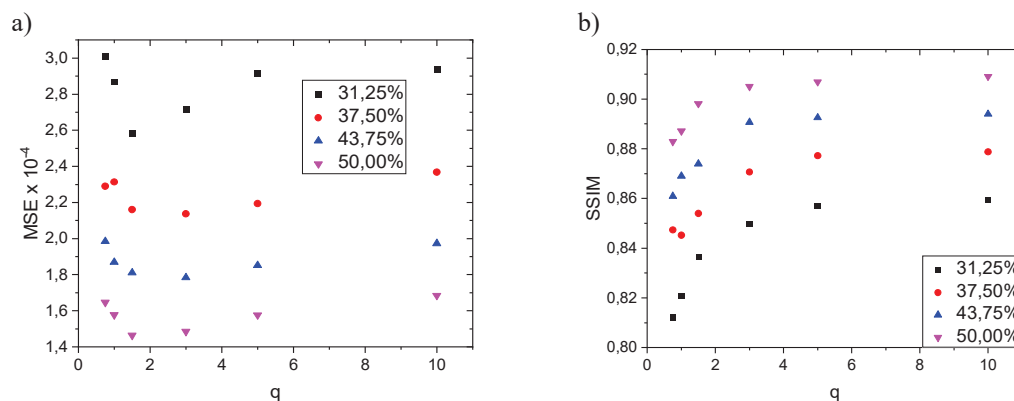


Abbildung 4.23: a) MSE zeigt ein Optimum bei $q = 1,5$. Mit s_{rate} verringert sich MSE , was eine bessere Bildqualität bedeutet. b) $SSIM$ nimmt mit q und s_{rate} zu, was eine Verbesserung der Bildqualität bedeutet. Ein Kompromiss aus MSE und $SSIM$ liefert eine zufriedenstellende Bildqualität bei $q = 3$.

4.4.4.2 Partial-FT und CS bei der „tinyCS“-Abtaststrategie

Beim „tinyCS“-Algorithmus zur Generierung des Abtastmusters gibt es zusätzlich die Option zur Kombination von Partial-FT und CS. Klassischerweise werden für Partial-FT Messungen etwas weniger Phasenschritte als die Hälfte weggelassen, damit die Hauptinformation in der Mitte des k -Raums erhalten bleibt. Aus diesem Grund wurden diese Messungen mit einem $s_{\text{PartialFT}} = 62.5\%$ durchgeführt und die s_{rate} variiert. Diese Messungen wurden anschließend mit einer herkömmlichen CS-Messung ohne Partial-FT verglichen. Bei beiden Messungen wurde $q = 3$ gewählt, was sich in vorangegangenen Experimenten als optimaler Wert herausgestellt hatte.

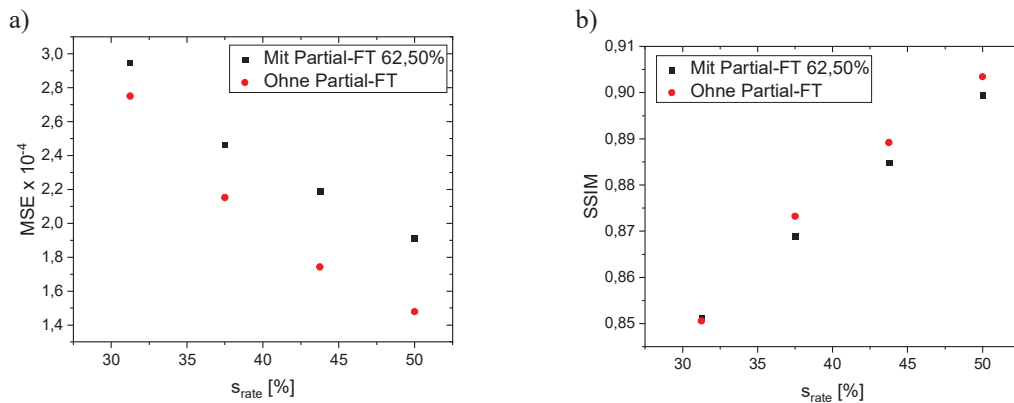


Abbildung 4.24: Vergleich zwischen CS-Messungen mit und ohne Kombination mit Partial-FT. Für alle Messungen wurde ein $q = 3$ gewählt. Sowohl MSE (a)) als auch $SSIM$ (b)) zeigen eine bessere Bildqualität bei den Messungen ohne Partial-FT.

Beide Fehlerbetrachtungen (MSE und $SSIM$) zeigen, dass sich die Bildqualität bei einer Kombination aus Partial-FT und CS nicht verbessert. Eine gute Bildqualität kann über die Verwendung des „tinyCS“-Algorithmus bei einem $q = 3$ ohne Partial-FT erzielt werden. Dennoch kann die Kombination im Fall von 3D MRI-Messungen gewinnbringend sein und sollte beachtet werden.

4.4.5 Energy Preserved Sampling – CS-Abtaststrategie

Eine Alternative aus den zwei vorherigen Arbeiten liefert Zhang [74] mit der „energy preserved sampling“ (ePRESS) Methode. Dabei wird das Abtastmuster ausgehend von einer zuvor gemessenen Probe generiert. Die k -Raum-Daten korrelieren mit der Struktur des Objektes. Ähnliche Strukturen des Objektes resultieren in der zugrundeliegenden Hypothese in einem statistisch ähnlichen k -Raum. Die Absolutwerte des k -Raums werden als Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung betrachtet und als Ausgangsfunktion zur Generierung des Abtastmusters verwendet. Das Vorgehen der ePRESS-Methode lässt sich in drei Schritte unterteilen:

- 1.) Als Ausgangspunkt wird eine Projektion des k -Raums (Magnitude) in Frequenzrichtung für eine Verteilung der Messpunkte in Phasenrichtung genutzt. Die normierte Projektion wird als „initial probability distribution function“ (ipdf) bezeichnet.
- 2.) Die ipdf wird mit einem Hamming-Fenster der Breite b korrigiert, um außenliegenden Werten eine höhere Gewichtung zu geben. Das Hamming-Fenster kann zusätzlich über α skaliert werden. Die so überarbeitete ipdf wird als „windowed probability distribution function“ (wpdf) bezeichnet.

$$w(b) = \left(0.54 - 0.46 \cos \left(2\pi \frac{b}{dim_p} \right) \right) \quad (4.22)$$

$$wpdf(b, \alpha) = \frac{ipdf}{w(b)^\alpha} \quad (4.23)$$

- 3.) Ein Grenzwert wird so lange variiert, bis die Anzahl an gewünschten Messpunkten s_{rate} übrigbleibt.

Zur Untersuchung der Methode wurde das modifizierte Shepp Logan Phantom in MATLAB[®] mit einer Matrixgröße von 256 x 256 genutzt und daraus die Magnitude des k -Raums über eine inverse Fourier-Transformation berechnet. Über eine Projektion werden die ipdf und zusätzlich die wpdf entlang obigem Vorgehen berechnet. Durch die kontinuierliche Reduktion eines Schwellwerts erhält man die Messpunkte ausgehend von der wpdf (siehe Abbildung 4.25).

Problem bei diesem Vorgehen liegt in der Wahl der Breite der Fenster-Funktion m sowie in der Wahl des Skalierungsparameters α . Diese zwei Parameter beeinflussen maßgeblich die wpdf und somit das Abtastmuster. Bezüglich Parameter α heißt es in der Veröffentlichung von Zhang [74]:

„Parameter α is an empirical parameter adjusting the distribution of the wPDF. For the 2D phantom, which contains mostly the piecewise-constant objects, we found $\alpha = 0.8$ is appropriate. For the 2D realistic brain, which contains complex textures, we found $\alpha = 1.4$ is suitable. Besides the content of the imaging subject, the acceleration factor also influenced the selection of α . In practice, we used trial and error method to choose the optimal value of α ; namely, let α vary from the lower bound 0.5 to upper bound 2 with increment as 0.1 and choose the one corresponding to the best reconstruction quality. How to determine the best value remains a challenge for the proposed algorithm, but we will try to solve it in our future research.”

Das ePRESS-Verfahren ist eine vielversprechende Methode, die bei der Beantwortung der Frage nach dem optimalen Abtastmuster einen wichtigen Beitrag liefert. Auch die Frage, ob für jede Probe und Geometrie ein optimales Abtastmuster existiert und damit generiert werden muss, wird im Vergleich der Methoden zu beantworten sein. Aufgrund der zwei Parameter α und b müssen jedoch zunächst weitere Forschungen durchgeführt werden, um ein robustes, stabiles Verfahren zu gewährleisten. Durch die zusätzlichen Dimensionen der zwei neuen Parameter soll das ePRESS-Verfahren in dieser Arbeit nicht weiter betrachtet werden.

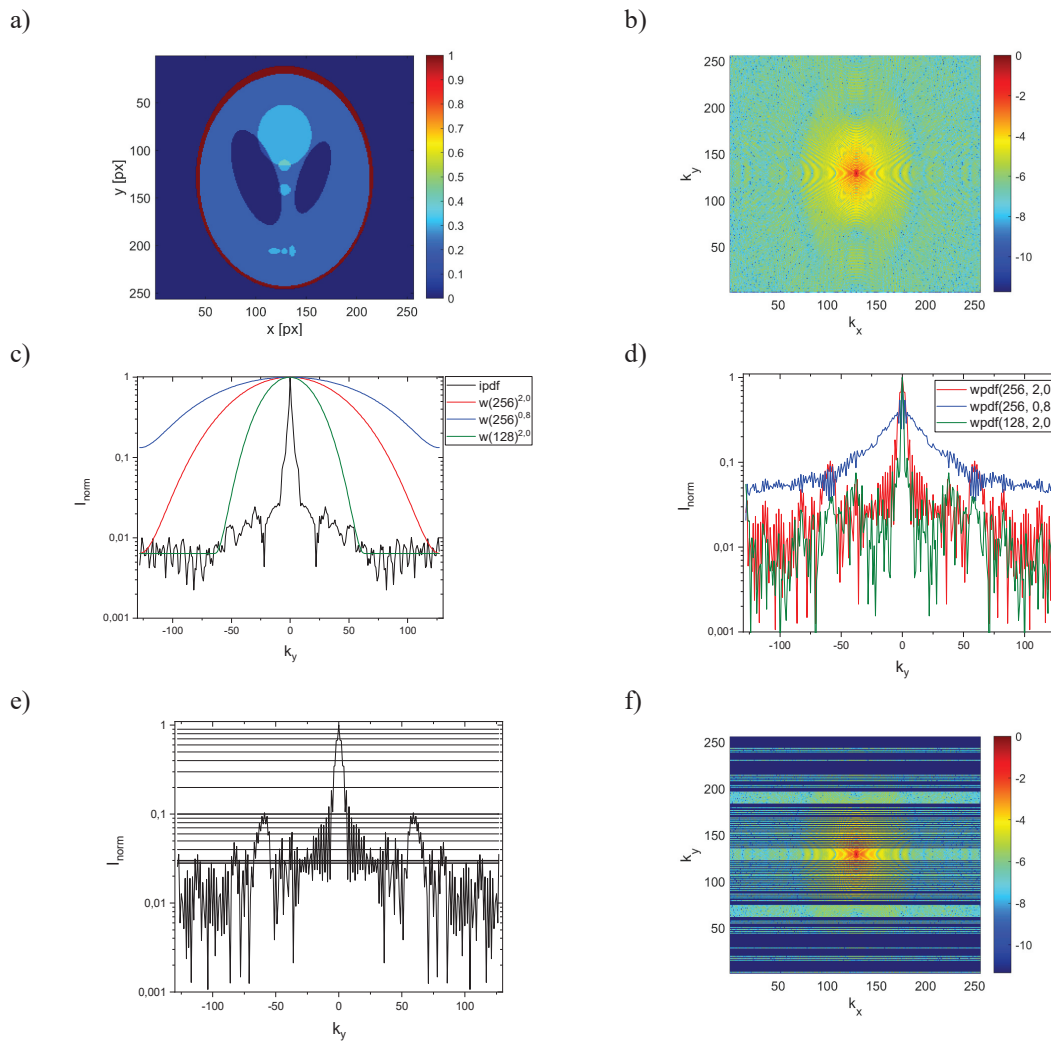


Abbildung 4.25: Vorgehen bei der ePRESS Methode. Zur Untersuchung der Methode wurde ein Shepp Logan-Phantom in MATLAB® erzeugt (a) und invers Fourier-transformiert (b). Ausgehend vom k -Raum (hier logarithmische Auftragung) wird die ipdf ermittelt (c) und über unterschiedliche Skalierungen der Hamming-Fensterfunktion w zur wpdf umgerechnet. Die wpdf verändert sich durch die Variation der Fensterbreite b und dem Skalierungsparameter α . e) Ausgehend von der wpdf (hier mit $b = 256$ und $\alpha = 2,0$) wird ein Schwellenwert von oben nach unten gelegt und die jeweiligen Signale, die größer sind als Messpunkt gesetzt. Dieser Schwellenwert wird Schritt für Schritt reduziert bis die gewünschte s_{rate} erreicht ist. f) Generiertes 2D Abtastmuster aus e) über die ePRESS Methode.

4.4.6 Box-Muller Methode

Das Box-Muller Verfahren wurde 1958 von *Box et al.* [75] entwickelt und beschreibt die Erstellung von Zufallszahlen über Normalverteilungen. Diese Methode eignet sich zur Generierung von Zufallszahlen beim CS-MRI, bei denen eine Gewichtung im Zentrum des k -Raums notwendig für eine gute Bildqualität ist. Die Realisierung dieser Methode in ParaVision6 wurde von Sascha Köhler (Bruker BioSpin GmbH) durchgeführt. Um ein zweidimensional phasenkodierendes Abtastmuster, wie es z.B. bei der 3D MRI oder dem „chemical shift imaging“ nötig wird, über diese Methode zu erzeugen, müssen zunächst zwei unabhängige Zufallszahlen zwischen 0 und 1 (U_1 und U_2) generiert werden. Hierzu kann beispielsweise die Funktion `rand` in MATLAB® verwendet werden. Aus den Zufallszahlen lassen sich über eine Umrechnung zwei standardnormalverteilte unabhängige Zufallszahlen Z_1 und Z_2 erzeugen.

$$Z_1 = \sqrt{-2 \cdot \log(U_1)} \cdot \cos(2 \cdot \pi \cdot U_2) \quad (4.24)$$

$$Z_2 = \sqrt{-2 \cdot \log(U_1)} \cdot \sin(2 \cdot \pi \cdot U_2) \quad (4.25)$$

Zur linearen Umrechnung der standardnormalverteilten Zahlen auf beliebige Parameter werden folgende Transformationen verwendet:

$$k_x = \mu_{kx} + Z_1 \cdot \sigma_{kx} \quad (4.26)$$

$$k_y = \mu_{ky} + Z_2 \cdot \sigma_{ky} \quad (4.27)$$

μ_{kx} und μ_{ky} sind dabei die Mittelwerte der Verteilung und entsprechen der Mitte des k -Raums. Für die Verteilungsbreiten σ_{kx} und σ_{ky} wurde der Wert 0,33 festgelegt, der eine zufriedenstellende Bildqualität ergab. In künftigen Untersuchungen könnte eine Variation dieses Wertes noch zu einer Optimierung des Abtastmusters führen. Bei der Programmierung der Box-Muller Methode ist darauf zu achten, dass eine Abfrage nach den bereits erstellten Koordinaten verwendet wird, da ansonsten der gleiche Messpunkt im Abtastmuster potentiell auftauchen kann und in der Folge die gewünschte s_{rate} nicht erreicht wird. Bei der Generierung des CS-Abtastmusters wird zusätzlich zur Gewichtung der Zufallszahlen über eine Normalverteilung ein fester Bereich im Zentrum des k -Raums vorgegeben werden, um die Hauptinformationen des Bildes zusätzlich stärker zu berücksichtigen. Dieser Bereich wird im Folgenden als LF (engl. low frequency) bezeichnet und gibt den prozentualen Anteil der Messpunkte im Zentrum des k -Raums an. LF ist das Verhältnis aus Punkten im Zentrum des k -Raums $n_{Zentrum}$ und der Gesamtanzahl an Phasenschritten n_p .

$$LF = \frac{n_{Zentrum}}{n_p} \cdot 100 \quad (4.28)$$

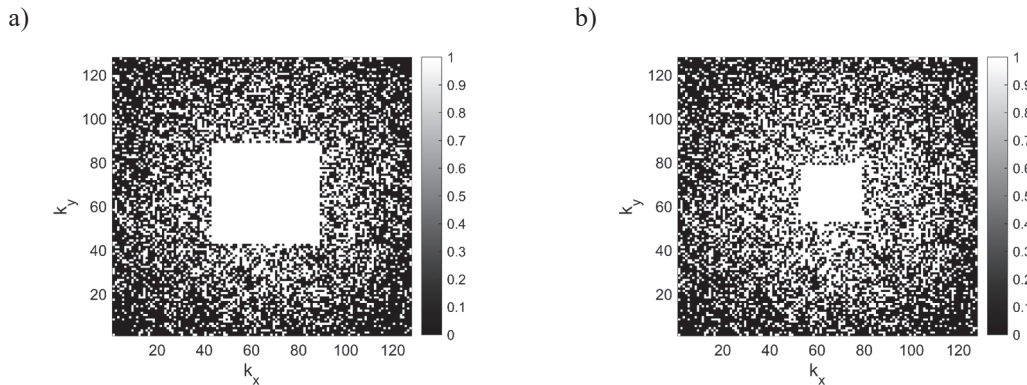


Abbildung 4.26: Box-Muller CS-Abtastmuster mit einer s_{rate} von 43,75%. Bei den beiden Abtastmustern wurde die Gewichtung der k -Raummitte unterschiedlich gewählt mit a) $LF = 30\%$ und b) $LF = 10\%$.

4.4.7 Vergleich der 2D Abtaststrategien

In diesem Abschnitt liegt der Fokus auf den Abtaststrategien von *Lustig* und *Smith* [61, 73]. Zuvor wurden die optimalen Parameter zur Erstellung der Abtastmuster gefunden. Diese werden nun im Hinblick der Bildqualität verglichen und es wird untersucht, in wie weit sich die Datenpunkte und dadurch die Messzeit reduzieren lässt.

Zunächst wird der Algorithmus von *Lustig et al.* [61] betrachtet, bei dem eine optimale Bildqualität für $p = 2,5$ gefunden wurde. Das Abtastmuster wurde für verschiedene s_{rate} erstellt. Die Fehler, die durch die fehlenden Datenpunkte entstanden, wurden analysiert. Alle Bilder wurden mit 200 Iterationsschritten und $\lambda = 1 \cdot 10^{-3}$ über den „sparseMRI“-Algorithmus rekonstruiert (Abbildung 4.27). Bei $s_{\text{rate}} > 25,00\%$ wird eine gute CS-Bildqualität erreicht. Optisch betrachtet lassen sich in den Bildern nur geringe Unterschiede erkennen. Die Bilder werden mit zunehmender Anzahl an Phasenschritten detailreicher, und feine Konturen lassen sich noch besser erkennen. Aber auch das Bild mit $s_{\text{rate}} = 25,00\%$ zeigt eine zufriedenstellende Bildqualität mit nur geringen Verlusten an Feinstruktur. Wird s_{rate} weiter reduziert auf ca. 14%, sind deutliche Artefakte in Phasenrichtung zu erkennen. Hier gelangt diese CS-Methode an ihre Grenze, weshalb bei 2D CS-Messungen $s_{\text{rate}} > 25,00\%$ gewählt wurde, um nur geringe Detailverluste bei gleichzeitig deutlicher Reduktion der Messzeit zu erreichen.

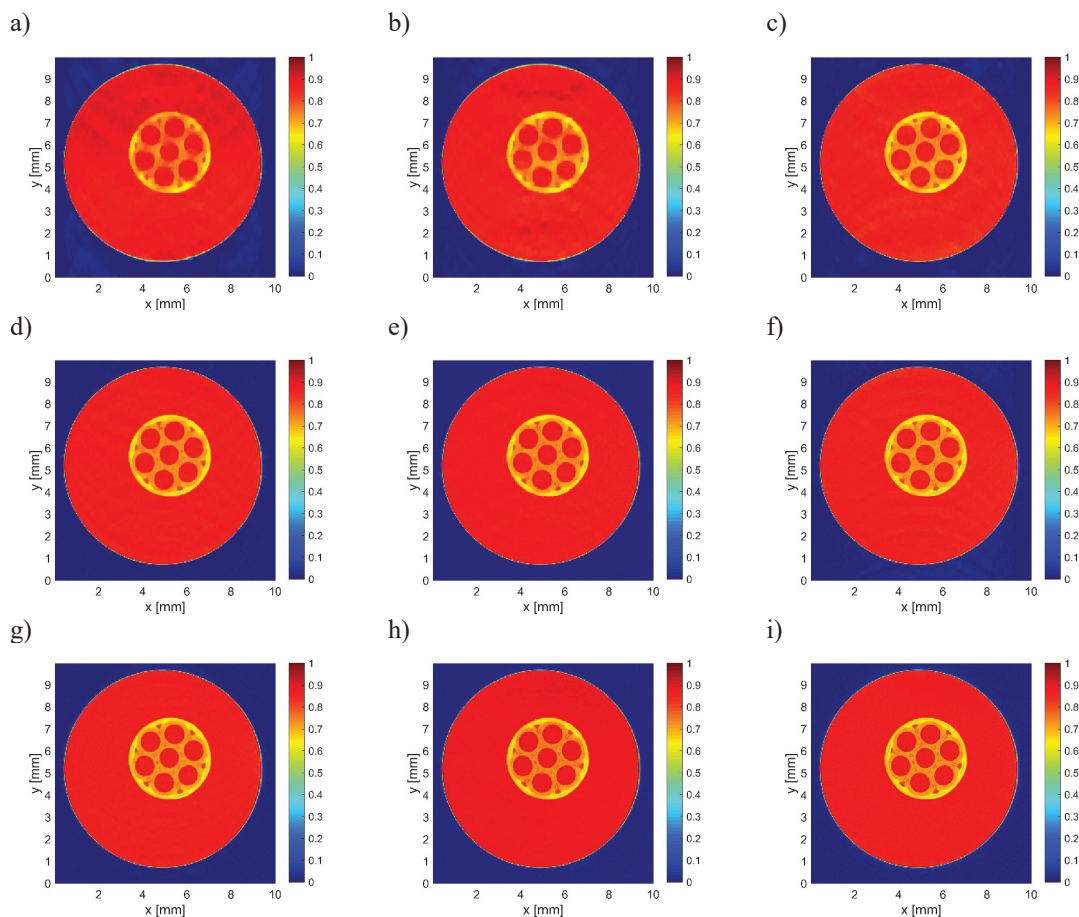


Abbildung 4.27: Alle Bilder wurden über die Abtaststrategie von *Lustig et al.* mit $p = 2,5$ gemessen und über den „sparseMRI“-Algorithmus rekonstruiert. Die Anzahl an Messpunkten wurde variiert: $s_{\text{rate}} =$ a) 12,5%, b) 14,0625%, c) 18,75%, d) 25,00%, e) 31,25%, f) 37,50%, g) 43,75%, h) 50,00% und i) 100 %. Mit zunehmender Anzahl an Messpunkten ist eine Verbesserung der Bildqualität zu erkennen. Bei $s_{\text{rate}} < 25,00\%$ nehmen die Fehler deutlich zu und diese CS-Methode gelangt an ihre Grenzen.

Auch die Generierung der Abtastmuster über die Methode von *Smith* [73] zeigt gute Ergebnisse bei der MRI des Membranphantoms. Aufgrund der Vorversuche war $q = 3$. Die Bilder wurden ebenfalls mit dem „sparseMRI“-Algorithmus rekonstruiert (Abbildung 4.28). Analog zu *Lustig et al.* [61] lassen sich die Pha-

senschritte auf $s_{\text{rate}} = 25,00\%$ mit nur geringen Einbußen an Bildqualität reduzieren. Bei $s_{\text{rate}} \approx 14\%$ verstärken sich die CS-Artefakte signifikant, sodass eine $s_{\text{rate}} > 25,00\%$ zu empfehlen ist, um eine ausreichende Bildqualität beim 2D CS-MRI zu garantieren.

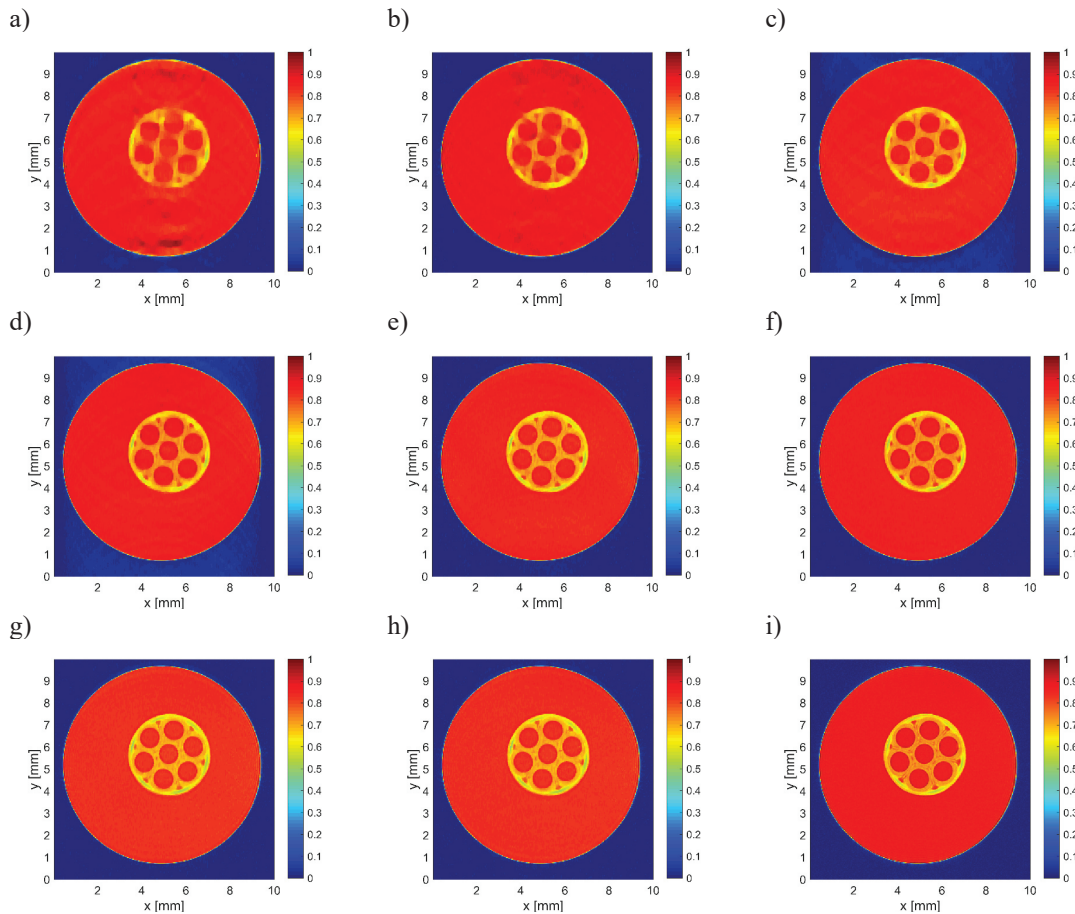


Abbildung 4.28: Die Generierung der Abtastmuster über die Methode von *Smith* [73] mit $q = 3$ zeigt wurde mit $s_{\text{rate}} =$ a) 12,5%, b) 14,0625%, c) 18,75%, d) 25,00%, e) 31,25%, f) 37,50%, g) 43,75%, h) 50,00% und i) 100 % durchgeführt. Bei einer $s_{\text{rate}} < 25,00\%$ nehmen die CS-Artefakte deutlich zu und die Bilder eignen sich nicht zur quantitativen Charakterisierung der Membran. Bei den Bildern mit $s_{\text{rate}} > 25,00\%$ sind nur geringfügig Unterschiede in Feinstrukturen zu erkennen. Die Messzeit lässt sich mit geringfügigen Einbußen an Bildqualität auf bis zu 25,00% reduzieren.

In Abbildung 4.27 und Abbildung 4.28 wurde gezeigt, dass beide Methoden, d.h. die nach *Lustig* und *Smith* [61, 73] sich zur Erstellung von CS-Abtastmustern eignen. Ein direkter Vergleich der beiden Methoden mit $s_{\text{rate}} = 25\%$ (Abbildung 4.29) verdeutlicht die geringen Unterschiede in den MR-Bilder.

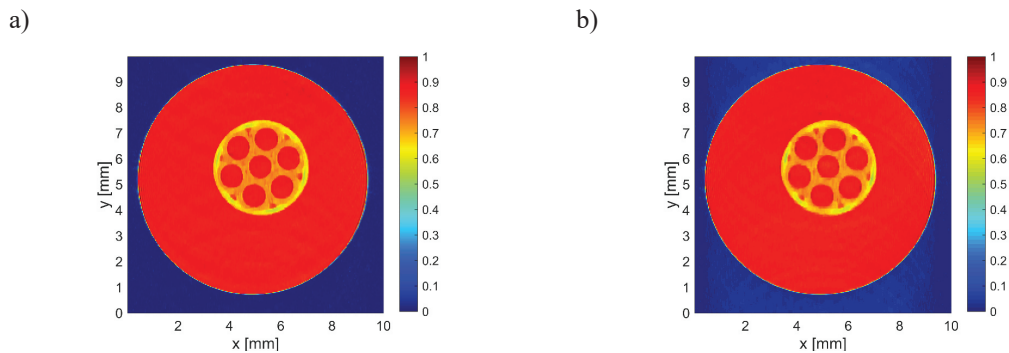


Abbildung 4.29: Beide Bilder wurden mit einer s_{rate} von 25,00% gemessen mit der Abtaststrategie nach a) *Lustig et al.* ($p = 2,5$) und b) *Smith* ($q = 3$) [61, 73]. In den Bildern lassen sich mit bloßem Auge nur geringe Unterschiede erkennen.

Für eine genauere Betrachtung werden beide Methoden über die Bildqualitätsparametern *MSE* und *SSIM* verglichen. Die *MSE*-Werte zeigen eine Bestätigung der subjektiven Betrachtung der Bilder: *MSE* für die Bilder der beiden Methoden unterscheiden sich nur minimal für alle s_{rate} . Auch der *SSIM* zeigt eine ähnliche Bildqualität für beide Methoden. Lediglich bei höheren s_{rate} ergeben sich etwas bessere Werte für die *Smith* Methode.

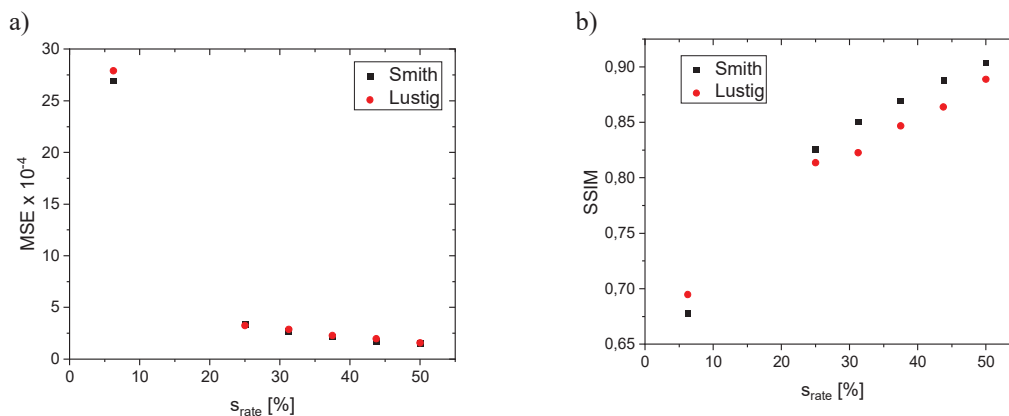


Abbildung 4.30: Vergleich der Methode von *Smith* und *Lustig et al.* [61, 73] zur Generierung der Abtastmuster für 2D CS-MRI. Für die Methode von *Lustig et al.* wurde ein $p = 2,5$ und für *Smith* ein $q = 3$ gewählt. Sowohl *MSE* als auch *SSIM* zeigen nur kleine Unterschiede. Die Abtaststrategie von *Lustig et al.* und *Smith* liefern bis zu $s_{\text{rate}} = 25,00\%$ eine zufriedenstellende Bildqualität.

Schließlich ist festzuhalten, dass beide Abtaststrategien nach *Lustig et al.* und *Smith* zu einem zufriedenstellenden Ergebnis führen. Mit beiden Methoden lassen sich 2D Messungen durch die Reduktion der Phasenschritte auf eine Messzeit von bis zu 25,00% der ursprünglichen Messzeit ($s_{\text{rate}} = 100\%$) mit nur geringfügigen Verlusten an Detailinformationen verkürzen.

4.5 Vergleich zwischen CS-Simulation und CS-Messungen

Bei der Entwicklung von CS-Methoden werden häufig Simulationen durchgeführt, bei denen von einem komplett gemessenen MR-Bild mit $s_{\text{rate}} = 100\%$ ausgegangen wird und die Datenpunkte über entsprechende Abtastmasken im k -Raum reduziert werden. Dabei stellt sich die Frage, ob die Simulationen auch den „realen“ MRI-Messungen entsprechen oder ob beispielsweise Phasenfehler oder Rauschanteile, die bei einer Messung unvermeidlich in unterschiedlichem Ausmaß auftreten, zu einer Veränderung der Bildqualität führen. Dazu wurden zunächst Simulationen durchgeführt und die verwendeten Abtastmasken für „reale“

CS-MRI-Messungen am Membranphantom verwendet. Anschließend wurde der Fehler, der über die CS-Artefakte entsteht, berechnet und verglichen. Für verschiedene s_{rate} zeigen Differenzbilder mögliche Unterschiede zwischen Simulation und MRI-Messung.

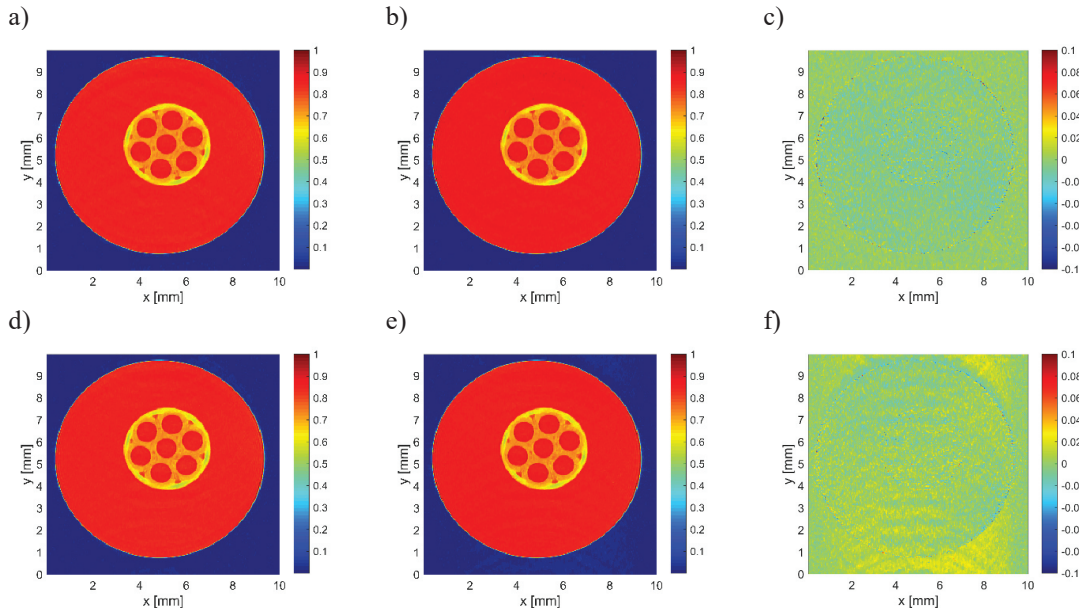


Abbildung 4.31: a) CS-Simulation und b) MRI-Messung bei $s_{rate} = 31,25\%$. c) Das Differenzbild zwischen Simulation und Messung zeigt nur geringfügige Unterschiede. d) Auch bei $s_{rate} = 37,5\%$ sind zwischen d) CS-Simulation und e) MRI-Messung kaum Unterschiede im f) Differenzbild erkennbar.

Beim Vergleich der Simulation mit der MRI-Messung zeigen sich Unterschiede in den Intensitätsbildern. Differenzbilder können diese geringen Abweichungen von max. 10% aufzeigen. Um diesen subjektiven Eindruck aus Abbildung 4.31 quantitativ zu belegen, wurden *MSE* und *SSIM* berechnet. Damit die Werte aus Simulation und Messung auch quantitativ einzuordnen sind, wird das Bild mit $s_{rate} = 100\%$ doppelt gemessen, da der Rauschanteil, der sich in *MSE* wiederfindet, berücksichtigt werden muss. Für die Simulation wird die Abtastmaske auf Bild 1 gelegt und die Differenz zu Bild 2 berechnet. Somit fällt der Rauschanteil der MR-Bilder bei *MSE* und *SSIM* mit ins Gewicht. In Abbildung 4.32 ist zu sehen, dass *MSE* und *SSIM* aus CS-Simulation und „realer“ MRI-Messung eine gute Übereinstimmung liefern. Die Streuung der Werte wird über den Rauschanteil der MR-Bilder begründet. Durch die „realen“ MRI-Messungen ergeben sich durch das statistisch verteilte Rauschen statistische Fehler.

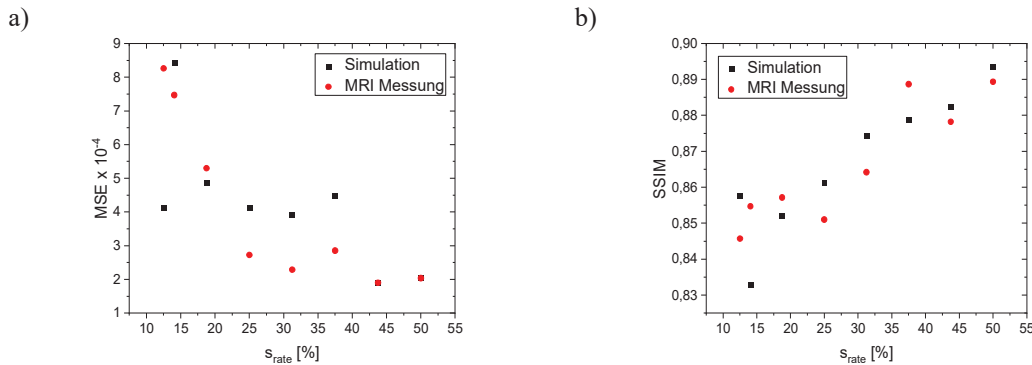


Abbildung 4.32: Die Bildqualität aus Simulation und MRI-Messung liefert ähnliche Ergebnisse sowohl für a) *MSE* als auch für b) *SSIM*. Die Abweichungen entsprechenden Rauschanteile der Bilder sind als statistische Abweichungen zu verstehen.

4.6 Vergleich schneller MRI-Messmethoden

In der MRI finden sich weitere Möglichkeiten, um Phasenschritte zu reduzieren und so Messzeit einzusparen. Zwei dieser Möglichkeiten werden mit der CS-Methode verglichen, eine Fehleranalyse wird durchgeführt. Eine der einfachsten Möglichkeiten zur Reduzierung der Messzeit ist die Messung eines niedrigeren aufgelösten Bildes und das zusätzliche Einfügen an Nullen (zerofilling). Ein weiteres Verfahren ist Partial-FT (Kapitel 3.3.4). Das Membranphantom diente als Messobjekt, MR-Bilder wurden über eine FLASH Pulssequenz mit einer Matrixgröße von 255×256 gemessen.

Für das niedriger aufgelöste Bild wurden in Phasenrichtung nur 128 Phasenschritte ($s_{\text{rate}} = 50\%$) im Zentrum des k -Raums gemessen. Die restlichen 128 außenliegenden Punkte entlang k_p wurden mit Nullen aufgefüllt. Für die Partial-FT werden etwas mehr als die Hälfte der Datenpunkte benötigt, um eine gute Bildqualität zu erzielen. Hier wurde konkret $s_{\text{PartialFT}} = 62,5\%$ gewählt. Für den Vergleich ist zu berücksichtigen, dass hier mehr Phasenschritte als bei den anderen Messungen vorhanden sind. Als dritte Messung wurde CS-MRI mit $s_{\text{rate}} = 50\%$ verwendet. Das Abtastmuster wurde über die *Lustig et al.* aus Kapitel 4.4.3.1 mit $p = 2,5$ generiert. Alle Bilder wurde über den gleichen „sparseMRI“-Rekonstruktionsalgorithmus mit 200 Iterationsschritten und $\lambda = 1 \cdot 10^{-3}$ errechnet.

Alle Methoden liefern ein gutes Ergebnis mit einer Verkürzung der Messzeit auf bis zu 50% (Abbildung 4.33). Zwischen dem vollaufgelösten Bild Abbildung 4.33 a) und den Bildern mit reduzierter Messzeit sind nur kleine Unterschiede zu sehen. In Abbildung 4.33 b) beim niedrig aufgelösten Bild sind gerade an den Randbereichen „Gibb’s ringing“ Artefakte zu sehen, die typischerweise bei kleinen Messmatrizen auftreten. Diese Artefakte ergeben sich durch Unstetigkeiten aufgrund der Eigenschaft der Fourier-Transformation und treten typischerweise an Stellen scharfer Übergänge auf. Des Weiteren ist hier zu sehen, dass erwartungsgemäß feine Konturen durch die Reduzierung der Messpunkte verloren gehen. Bei der Reduktion der Messzeit über Partial-FT ist eine deutliche Verbesserung dieser Details zu sehen. Auch die „Gibb’s ringing“ Artefakte verschwinden und sind in den Bildern nicht zu erkennen. Gerade an den Übergängen sind aber in den Differenzbildern weiterhin Unterschiede zwischen dem Originalbild und dem Partial-FT Bild zu sehen. Diese verbessern sich bei der CS-Methode. In dem CS-Differenzbild sind kaum Unterschiede zu erkennen, und auch die Unterschiede an den Rändern verbessern sich zunehmend. Bei der CS-Methode wurden dabei mit $s_{\text{rate}} = 50\%$ im Vergleich zu $s_{\text{PartialFT}} = 62,5\%$ weniger k -Raum Punkte gemessen.

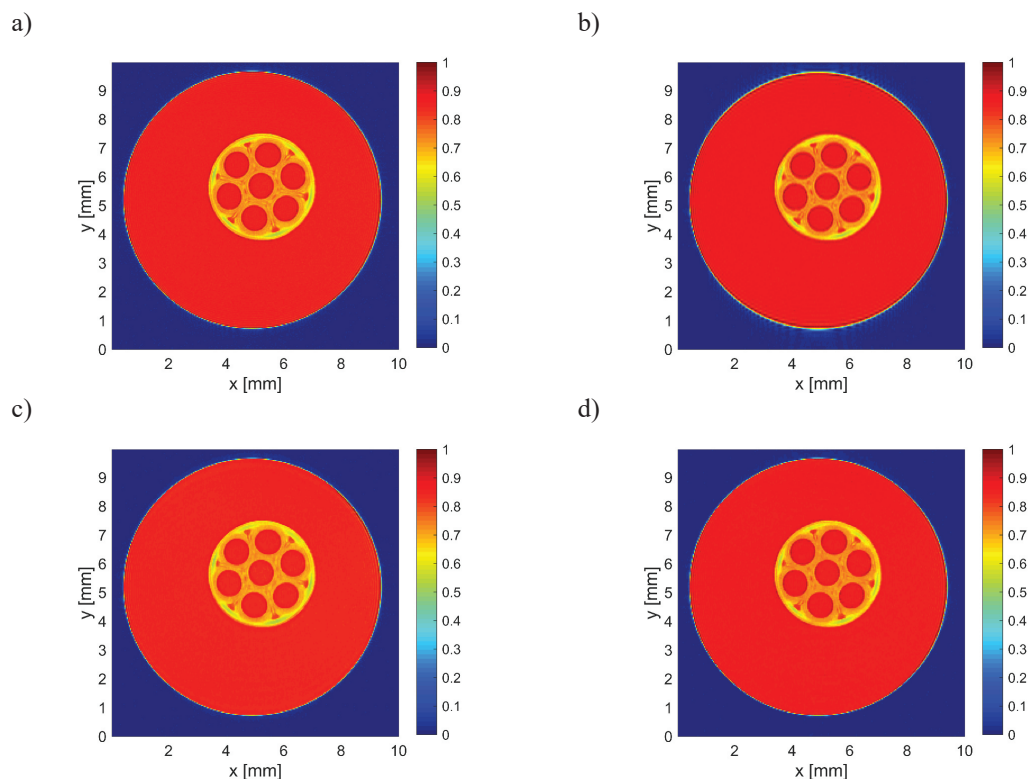


Abbildung 4.33: Vergleich der auf das jeweilige Signalmaximum normierten MR-Bilder aus unterschiedlichen, schnellen MRI-Methoden. a) Ein vollständig gemessenes Bild ($s_{\text{rate}} = 100\%$) eines Membranphantoms wird als Referenz verwendet. b) Mit einer $s_{\text{rate}} = 50\%$ in Phasenrichtung wird nur das Zentrum entlang k_p gemessen (niedrig aufgelöstes Bild). c) Die Partial-FT Messung wird mit einer etwas höheren $s_{\text{PartialFT}} = 62,50\%$ durchgeführt, um eine ausreichend gute Bildqualität zu erreichen. d) Das Abtastmuster des CS-MR-Bild wurde über die *Lustig et al.* Methode mit $p = 2,5$ generiert und mit $s_{\text{rate}} = 50\%$ gemessen. Alle Bilder wurden über den „sparseMRI“-Algorithmus rekonstruiert.

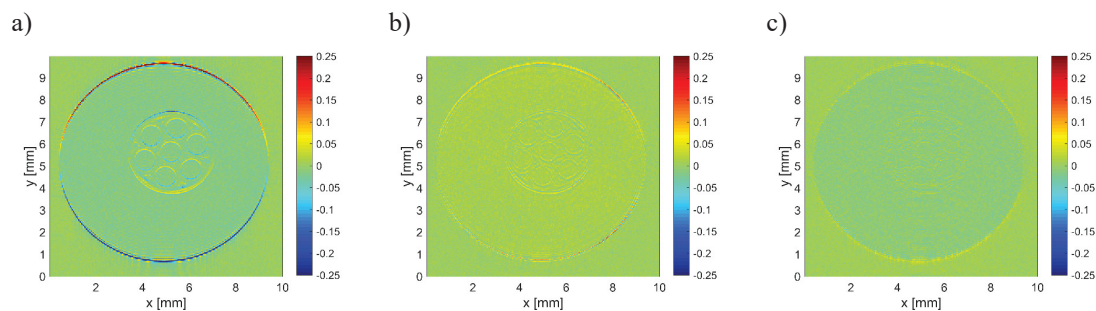


Abbildung 4.34: Differenzbilder für die Bilder aus Abbildung 4.33. a) Differenzbild zwischen niedrig aufgelöstem Bild ($s_{\text{rate}} = 50\%$) und komplett gemessenem Referenzbild. Deutliche Unterschiede sind an den Rändern und Materialübergängen zu sehen. Bei genauerem Betrachten können zudem die Gibb's ringing Artefakte registriert werden. b) Das Differenzbild zwischen der Partial-FT Methode ($s_{\text{PartialFT}} = 62,50\%$) und komplett gemessenem Bild zeigt eine deutliche Reduktion der Artefakte gegenüber a). Kleine Fehler in den Randbereichen bleiben jedoch erhalten. c) Die CS-Methode mit $s_{\text{rate}} = 50\%$ zeigt eine weitere Verbesserung der Detailinformation besonders in den Randbereichen und Materialübergängen.

Für eine quantitative Fehleranalyse wurden wieder zusätzlich *MSE* und *SSIM* betrachtet. Hier zeigte sich für *MSE* das beste Ergebnis für die CS-Methode, die also die beste Bildqualität zeigt. Bei *SSIM* ergaben sich etwas bessere Werte für die Partial-FT Methode im Vergleich zur CS-Methode. Ursachen dafür könnten sein, dass bei *SSIM* einzelne Fehlerpunkte gerade an den Randbereichen nicht so stark berücksichtigt werden wie bei *MSE*. Ebenfalls sollte berücksichtigt werden, dass bei Partial-FT mehr Phasenschritte im

Vergleich zur CS-Methode gewählt wurden und die Unterschiede der *SSIM*-Werte sehr gering sind, vergleicht man sie mit den statistischen Reproduzierbarkeitsfehlern.

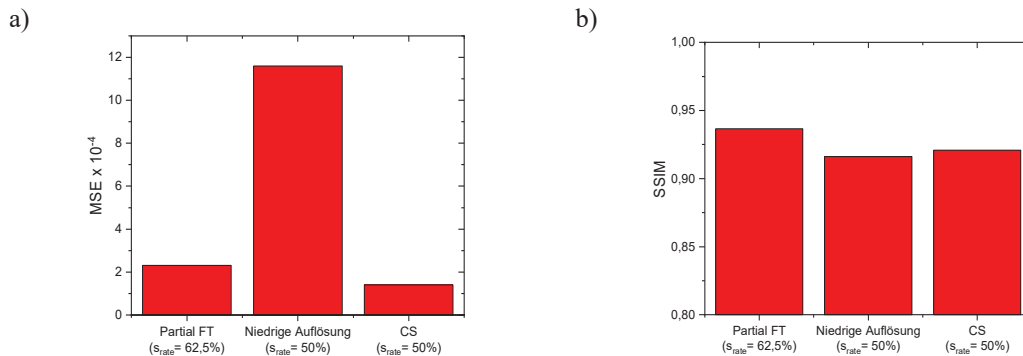


Abbildung 4.35: Die besten *MSE*-Ergebnisse a) wurden für die CS-Methode mit $s_{\text{rate}} = 50\%$ erzielt. Beim *SSIM* b) zeigten sich in den Werten nur sehr geringe Unterschiede. Die Partial-FT Messung erreichte das beste Ergebnis bei $s_{\text{PartialFT}} = 62,5\%$.

4.7 Auswirkungen von Signalmittelungen auf CS

Eine weitere Frage, die genauer zu adressieren ist, stellt sich nach der Auswirkung des experimentellen *SNR* auf CS-MRI-Messungen, da Rauschanteile bei der Betrachtung der Bildqualitätsparameter *MSE* und *SSIM* ins Gewicht fallen. Ein häufig gewählter Qualitätsparameter von MRI-Messungen ist *SNR* (Kapitel 3.2.3). Dazu wurde in vier Bereichen (*i*) eines MR-Bildes mit einer Matrix von 20×20 Pixeln, in dem nur Rauschanteile zu finden sind (Abbildung 4.36), der mittlere quadratische Fehler σ_{rms} berechnet. *SNR* ergibt sich über das Verhältnis aus der Bildintensität im Permeatbereich $I_{\text{mean(Permeat)}}$ zu σ_{rms} .

$$SNR_{\text{mean}} = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 \frac{I_{\text{mean(Permeat)}}}{\sigma_{\text{rms},i}} \quad (4.29)$$

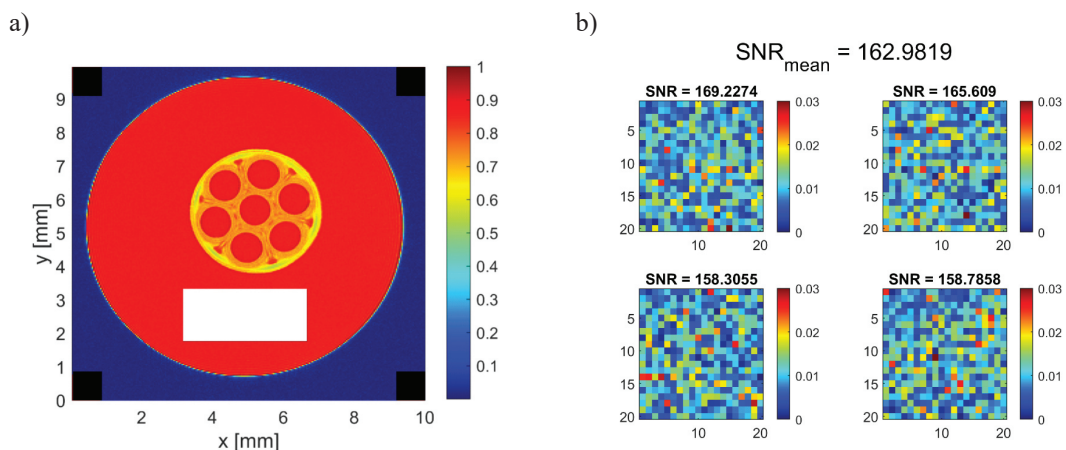


Abbildung 4.36: a) In den Ecken des MR-Bildes des Membranphantoms (schwarze Markierungen) sind die Bereiche dargestellt, die zur Berechnung des σ_{rms} gewählt wurden. Im Permeat des Membranphantoms (Weiße Markierung) wurde die mittlere Intensität bestimmt. b) Darstellung der vier Rauschbereiche, für die das Rauschen des MR-Bildes berechnet wurde.

SNR hängt von dem Parameter N_{av} ab (Kapitel 3.2.3) und ist proportional zur Quadratwurzel von N_{av} . Zur Untersuchung der Auswirkung des SNR auf die Bildqualität der CS-Methode wurden Bilder mit einem $N_{av} = 16$ und $N_{av} = 32$ mit unterschiedlichen s_{rate} gemessen und sowohl SNR als auch die Parameter MSE und $SSIM$ berechnet. Für ein vollständig gemessenes Bild ($s_{rate} = 100\%$) mit $N_{av} = 16$ und $N_{av} = 32$ bei ansonsten gleichbleibenden Messeinstellungen ergibt sich somit ein theoretisches Verhältnis von $\sqrt{2} \approx 1,41$. Die Messungen ergaben ein $SNR = 162,98$ für $N_{av} = 16$ und ein $SNR = 231,81$ für $N_{av} = 32$, woraus sich ein Verhältnis von 1,42 berechnet und somit in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert liegt. Bei der Betrachtung des SNR in Abhängigkeit von s_{rate} zeigt sich eine Veränderung hin zu höheren Werten für SNR mit abnehmender s_{rate} . Dies ist auf den Rekonstruktionsalgorithmus zurückzuführen, bei dem durch die Regularisierung Rauschanteile durch fehlende Datenpunkte geglättet werden und somit effektiv der Wert für σ_{rms} kleiner wird. Es ist jedoch kein eindeutiger Trend zu erkennen. Die Auswirkungen von N_{av} auf MSE sind in Abbildung 4.37 b) gezeigt. Die Verdopplung der Anzahl der Mittlungen wirkt sich nicht signifikant auf MSE aus. Zwar ist MSE bei $N_{av} = 32$ etwas besser als bei $N_{av} = 16$, jedoch gibt es auch Ausreißer bei 25% und 31,25%. MSE verändert sich nur geringfügig, da Rauschanteile mit überwiegend kleinen Intensitäten über die Quadrierung weniger gewichtet werden als Werte mit hohen Intensitäten. Für $SSIM$ zeigt sich eine systematische Veränderung mit N_{av} . $SSIM$ vergrößert sich im Mittel um 3,5% mit der Verdopplung von N_{av} .

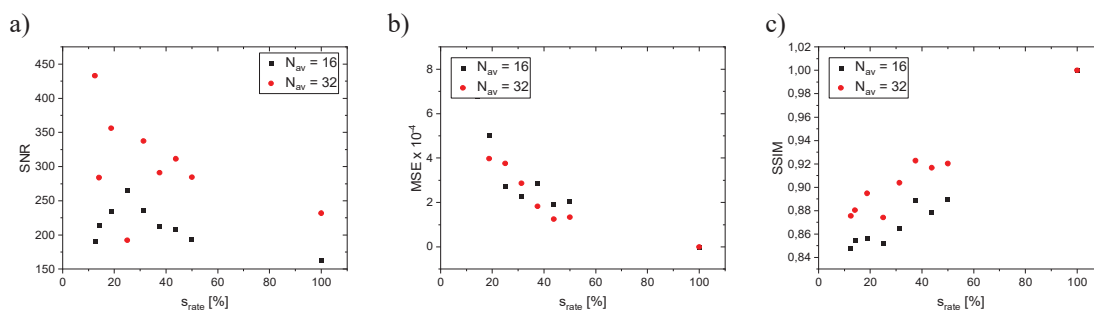


Abbildung 4.37: a) SNR verändert sich nach der Rekonstruktion der CS-Bilder mit unterschiedlichen s_{rate} . Nach der Rekonstruktion werden in der Regel höhere Werte für SNR erzielt. b) In MSE sind nur geringfügige Unterschiede zu sehen. Hier werden die niedrigen Rauschanteile durch die Quadrierung weniger berücksichtigt. c) Der $SSIM$ zeigt eine systematische Abweichung der Datenpunkte von ca. 3,5% bei einer Verdopplung von N_{av} .

Für einen direkten Vergleich werden zwei Intensitätsbilder und deren Differenzbilder mit $s_{rate} = 37,5\%$ und $N_{av} = 16$ (Abbildung 4.38 a) und b)) bzw. $N_{av} = 32$ (Abbildung 4.38 c) und d)) herangezogen. In den Differenzbildern zum vollständig gemessenen MR-Bild ist zu sehen, dass die Rauschanteile für die Messung mit $N_{av} = 16$ ausgeprägter sind als bei der Messung mit $N_{av} = 32$. Diese Rauschanteile finden sich vor allem bei der Betrachtung des $SSIM$ -Wertes wieder, der diese systematische Veränderung zeigt.

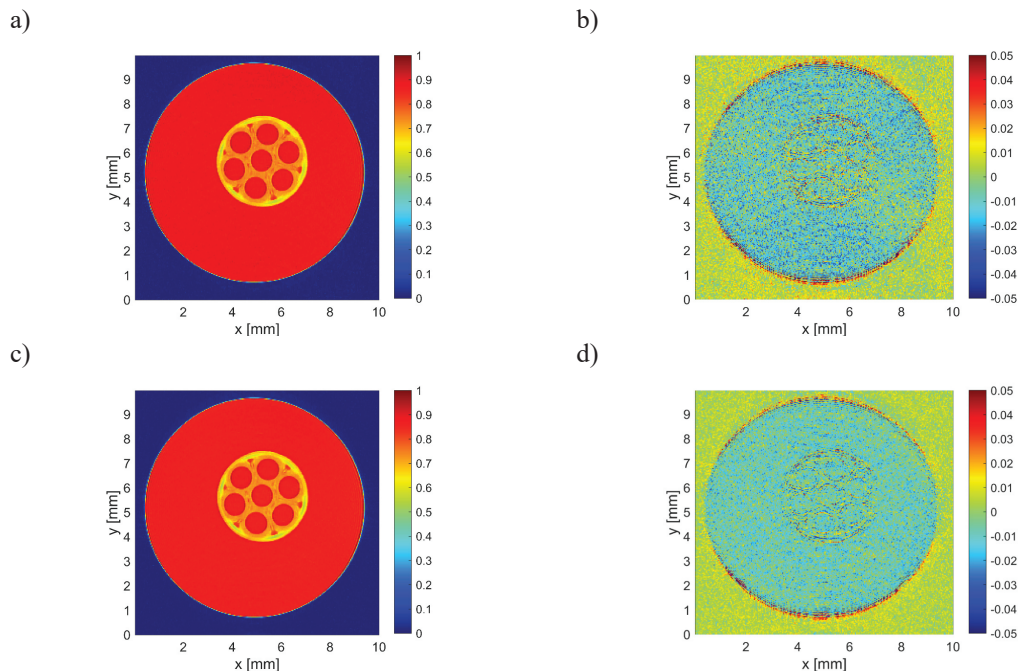


Abbildung 4.38: Die Bilder wurden mit $s_{\text{rate}}=50\%$ mit unterschiedlichen N_{av} gemessen. a) Das rekonstruierte Intensitätsbild zeigt ein gutes Ergebnis der CS-MRI-Messung. b) Im Differenzbild werden die Unterschiede zum komplett gemessenen Bild ($s_{\text{rate}} = 100\%$) sichtbar. Die größten Unterschiede sind an den Rändern und bei den Rauschanteilen zu erkennen. c) Beim Intensitätsbild mit $N_{\text{av}} = 32$ ist das bessere SNR bei genauem Betrachten des Bildes zu sehen. In dem zugehörigen Differenzbild zwischen CS- und vollständigem MR-Bild d) wird die Reduzierung des Rauschens durch das größere N_{av} deutlich sichtbar und systematische Abweichungen evident.

4.8 Anwendung von CS auf detailreiche Objekte

In den vorherigen Kapiteln wurde ein Membranphantom verwendet, das die prinzipielle Anwendbarkeit der CS-Methodik bei Filtrationsversuchen zeigen sollte. Dieses Phantom besitzt jedoch nur wenige komplexe Strukturen, weshalb die Frage zu klären ist, ob sich die CS-Messungen auch erfolgreich auf andere Objekte, die mehr Details und Feinstrukturen besitzen, anwenden lassen. MRI wird häufig auch verwendet, um zerstörungsfrei und nicht invasiv Früchte zu untersuchen. Aus diesem Grund wurde eine kernlose Traube als CS-Untersuchungsobjekt verwendet. Über den T_2 -Kontrast in einer Spinecho-Pulssequenz (RARE mit $RF = 1$, entspricht einer „multi slice multi echo“ (MSME) Sequenz) finden sich in einem MR-Bild zahlreiche Feinstrukturen, die sich durch die unterschiedliche Molekular dynamiken im MR-Bild abbilden. Die Traube wurde mit verschiedenen s_{rate} gemessen. Sowohl die Intensitäts- und Differenzbilder als auch die Bildqualitätsparameter MSE und $SSIM$ zeigen das Erwartete: Die Reduktion der Messpunkte führt zunehmend zu einer Unschärfe in den Bildern. Einige Feinstrukturen lassen sich für $s_{\text{rate}} \leq 31,25\%$ nicht mehr identifizieren (Abbildung 4.39).

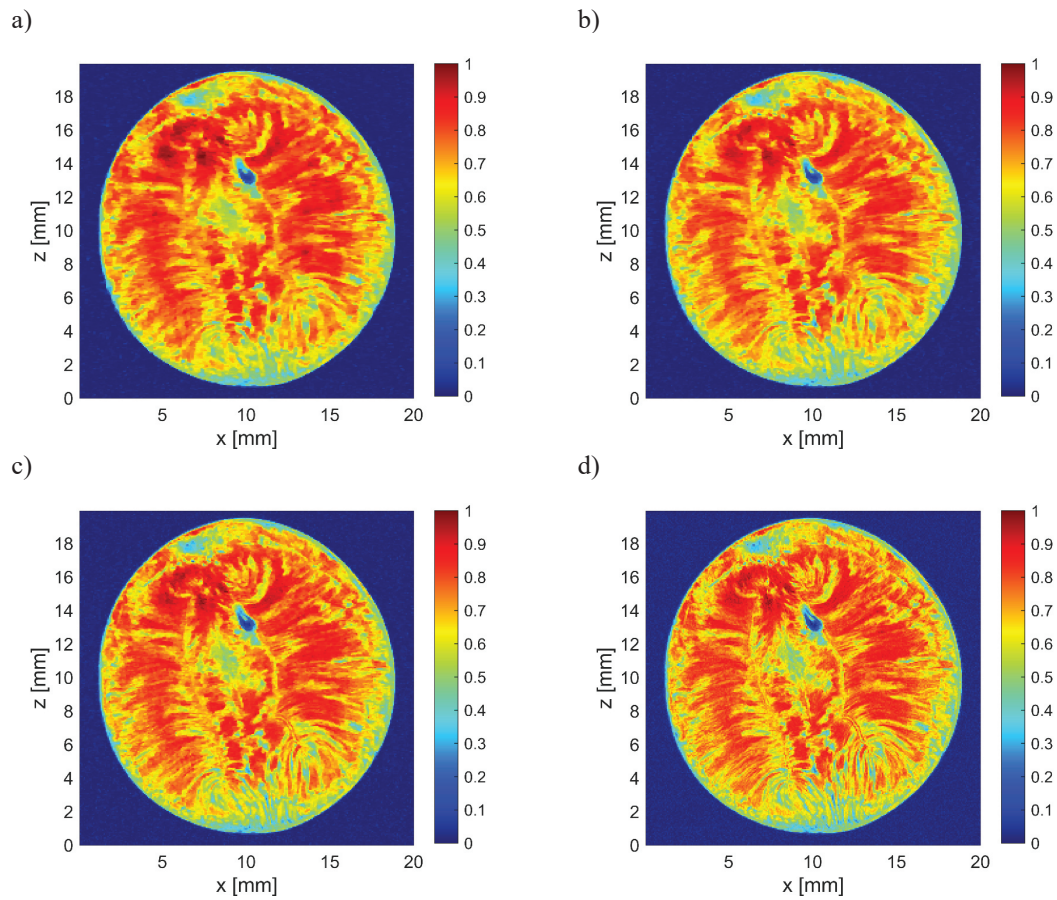


Abbildung 4.39: 2D CS-MRI an einer kernlosen Traube mit einer $s_{\text{rate}} =$ a) 25,00%, b) 31,25%, c) 50,00% und d) 100,00%. Ab einer $s_{\text{rate}} \leq 31,25\%$ gehen Feinstrukturen verloren, wobei die Hauptinformationen erhalten bleiben.

Die Fehler, die über die CS-Methode entstehen, werden bei der Betrachtung der Differenzbilder (Abbildung 4.40) noch evidenter. Die größten Fehler entstehen erwartungsgemäß in den Feinstrukturen. Bei einer $s_{\text{rate}} \geq 50\%$ werden nahezu alle Details erkennbar.

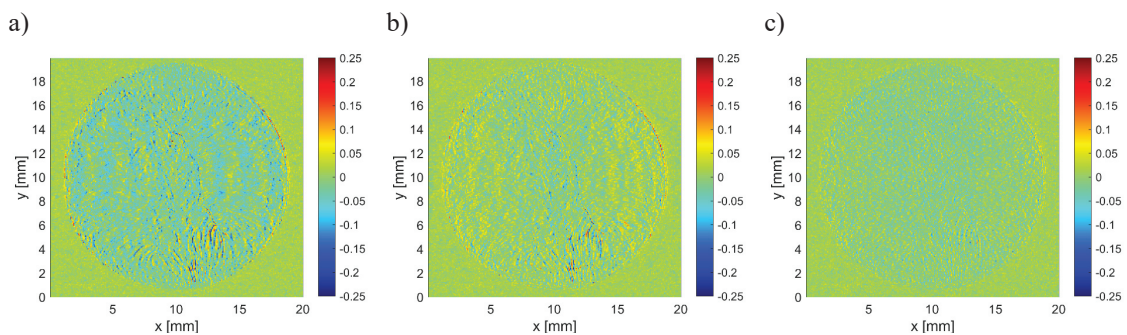


Abbildung 4.40: Die Differenzbilder zwischen vollständigen und 2D CS-MRI-Messungen der kernlosen Traube mit einer $s_{\text{rate}} =$ a) 25,00%, b) 31,25% und c) 50,00%. Die Feinstrukturen bleiben bei $s_{\text{rate}} = 50\%$ größtenteils erhalten. Erst ab $s_{\text{rate}} \leq 31,25\%$ gehen Detailinformationen sichtbar verloren.

Die CS-Messungen an einer kernlosen Traube werden zusätzlich verglichen mit denen an einem Membranphantom in den vorherigen Kapiteln. Dabei wurden verschiedene s_{rate} mit gleichen Abtastmuster verwendet und die Auswirkung von SNR , MSE und $SSIM$ untersucht. Um Unterschiede, vor allem in SNR zu verstehen, müssen die Messparameter (Tabelle 2) verglichen werden.

Tabelle 2: MRI-Parameter für die Messung am Membranphantom und an der Traube

MRI-Parameter	Membran (Gradientenecho)	Traube (Spinecho)
τ_E	2,6 ms	50 ms
T_R	0,8 s	1 s
N_{av}	16	16
$\Delta x, \Delta y$ jeweils	0,039 mm	0,078 mm
Schichtdicke	3 mm	1 mm

Die unterschiedlichen SNR können über die unterschiedlichen MRI-Parameter begründet werden. Aufgrund des T_2 -Kontrasts wurde bei der Traube $\tau_E = 50$ ms gewählt, um die Feinstrukturen abzubilden. Spinecho-Methoden eignen sich für lange τ_E besser als Gradientenecho-Pulssequenzen. SNR als Funktion von s_{rate} zeigt für beide Proben eine Verbesserung mit abnehmender s_{rate} . Dies ist über die Regularisierung während der Rekonstruktion begründbar, bei der rauschbehaftete Punkte zunehmend geglättet werden. Bei der Betrachtung des MSE fallen deutliche Unterschiede der beiden Proben auf. Die CS-Messungen der Traube ergeben höhere Werte für MSE als die Messungen der Membran. Dieser „offset“ könnte in den unterschiedlichen SNR begründet sein. Bei Betrachtung der Veränderung des MSE in Abhängigkeit des SNR aus Kapitel 4.7 ist jedoch davon auszugehen, dass dieser „offset“ nicht so stark ausgeprägt sein sollte. Bei genauerer Betrachtung des Verlaufs des MSE ist zu sehen, dass die Steigung bei der Traube deutlich höher ist als die bei der Membran. Hier liegt die Vermutung nahe, dass bei einem Objekt mit vielen Feinstrukturen und Details eine Veränderung der s_{rate} sich stärker auf die Bildqualität auswirkt. Auch beim $SSIM$ zeigen sich bessere Werte für die Messungen an der Membran im Vergleich zu der an der Traube. Hier ist ebenfalls eine Differenz zu sehen, die zunächst über die unterschiedlichen SNR begründet werden könnte. Aber auch hier zeigen sich zwei verschiedene Steigungen über s_{rate} . Bei detailreichen und feinstrukturierten Bildern wirkt sich eine niedrige s_{rate} stärker auf die Bildqualität aus als bei einfach strukturierten Bildern. Daher sollte vor den Messungen eine Abschätzung getroffen werden, wie viele Details bei der Messung notwendig sind.

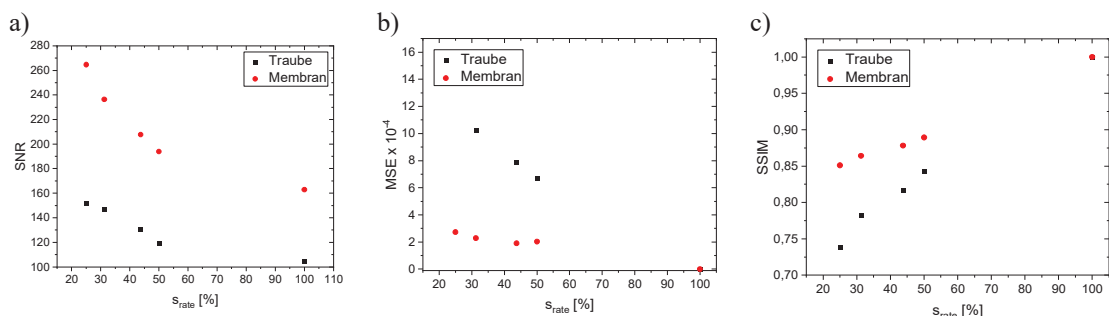


Abbildung 4.41: a) Die Unterschiede im SNR der Bilder der jeweiligen Objekte entstehen durch die unterschiedlichen Messeinstellungen. Mit abnehmender s_{rate} verbessert sich SNR . b) MSE zeigt eine unterschiedliche Veränderung der Bildqualität der Objekte in Abhängigkeit von s_{rate} . Für die Traube verändert sich MSE stärker als für die Membran. c) Diese unterschiedliche Veränderung der Bildqualität ist ebenfalls in $SSIM$ zu erkennen.

Zur Beantwortung der Frage, wie viele Messpunkte für das zu untersuchende Objekt notwendig sind, muss die Komprimierbarkeit (Sparsität) bekannt sein. In weiteren Arbeiten kann dieser Frage nachgegangen werden, so dass anhand von Kontrast, Struktur und Auflösung die notwendige Anzahl an Punkten, d.h. s_{rate} , im Vorhinein definiert werden könnte.

4.9 CS-RARE MRI

Die RARE-Pulssequenz ist eine schnelle Spinechopulssequenz, bei der innerhalb eines T_R mehrere Echos gemessen und entlang k_P verteilt werden. Wie in Kapitel 3.3.2.1 beschrieben ist dabei die Sortierung der Echos für die effektive Echozeit $\tau_{E,\text{eff}}$ entscheidend. Beim CS werden Phasenschritte k_P ausgelassen, so dass $\tau_{E,\text{eff}}$ zu modifizieren ist und in seiner Definition ein eher ungeeigneter Parameter für CS-RARE wird. Aus diesem Grund sollen die zwei Sortierungsmethoden „zentrisch“ und „linear“ unter CS untersucht und die Auswirkungen analysiert werden. Als Messobjekt diente eine kernlose Traube mit ihrer Vielzahl an Feinstrukturen. Die RARE-Pulssequenz wurde mit $RF = 8$ und bei verschiedenen s_{rate} mit den Sortierungen „linear“ und „zentrisch“ angewandt. In Abbildung 4.42 a)-f) sind die koronalen Schnittbilder mit zentrischer Anordnung mit den zugehörigen Abtaststrategien und Echoverteilungen dargestellt. Die Phasenkodierung in den koronalen Bildern wurde in x -Richtung, die Frequenzkodierung in z -Richtung gelegt (Abbildung 4.42 a)-f)). Das erste Echo wird bei der zentrischen Abtastung in das Zentrum des k -Raums gesetzt, wodurch $\tau_{E,\text{eff}}$ der gewählten Echozeit $\tau_E = 8$ ms entspricht. Für die lineare Anordnung (Abbildung 4.42 g)-l)) entspricht $\tau_{E,\text{eff}}$ der Echozeit in der Mitte des k -Raums und beträgt bei dem komplett gemessenen MR-Bild ($s_{\text{rate}} = 100\%$) $\tau_{E,\text{eff}} = 32$ ms, das dem 4. Echo in einer Multiechosequenz entspricht. Die Auswirkung der unterschiedlichen Anordnungen der Echos sind in den MR-Bildern sichtbar. Bei der zentrischen Anordnung treten vor allem die Gefäßbündel innerhalb der Traube in den Vordergrund, wohingegen sich bei der linearen k_P -Anordnung gute Kontraste im Bereich des Fruchtfleischs zeigen, weil die Signale der Gefäßbündel in den Hintergrund treten. Bei beiden, der linearen und der zentrischen Anordnung verlieren sich die Details mit abnehmender s_{rate} . Gerade im Bereich der Gefäßbündel in der Traube zeigt sich, dass diese Feinstrukturen immer weiter verschwimmen.

Zur Untersuchung der Auswirkung der Abtaststrategie bei RARE Messungen wurden zusätzlich Differenzbilder berechnet, um CS-Artefakte deutlicher hervorzuheben (Abbildung 4.43). Des Weiteren werden die Bildqualitätsparameter SNR , MSE und $SSIM$ (Abbildung 4.44) verglichen. In den Differenzbildern bei der zentrischen Abtastung zeigen sich erwartungsgemäß Artefakte vor allem in x -Richtung (Phasenrichtung). Diese sind am stärksten an den Randbereichen und bei hohen Kontrasten innerhalb des Bildes ausgeprägt. Die Hauptinformationen der Traube lassen sich durch die CS-RARE mit zentrischer Abtastung jedoch gut abbilden mit geringen Einbußen an Detailinformation.

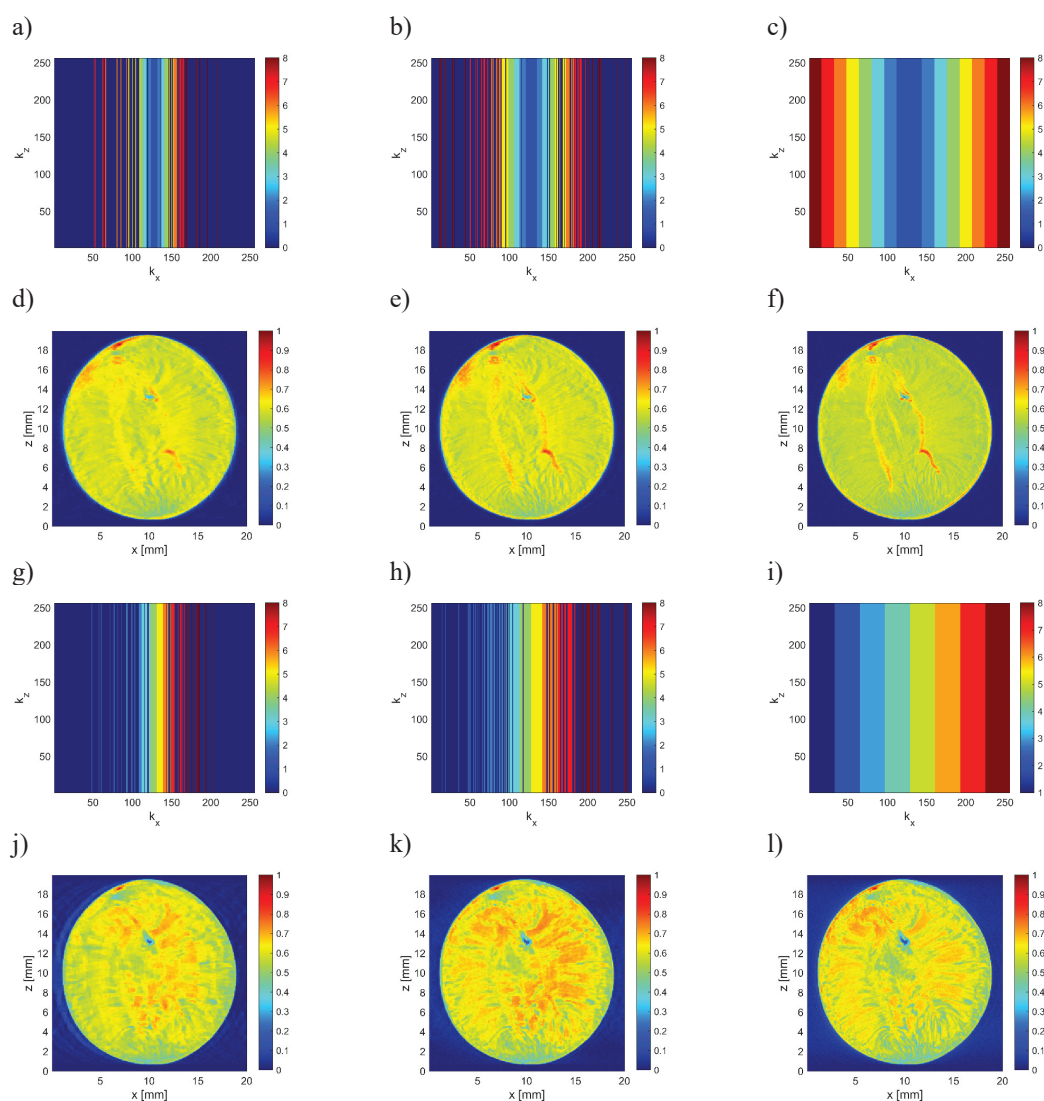


Abbildung 4.42: Obere Hälfte (a-f) sind die Bilder mit zentrischer Sortierung der Echos und einer $s_{\text{rate}} =$ a),d) 25%, b),e) 43,75% und c),f) 100%. Untere Hälfte (g-l) sind die koronalen Schnittbilder und der zugehörigen Abtastmuster mit einer linearen Sortierung bei einer $s_{\text{rate}} =$ g),j) 25%, h),k) 43,75% und i),l) 100%.

Für die lineare Abtastung zeigen sich größere Unterschiede im Vergleich zur zentrischen Abtastung. Durch das Auslassen der Phasenschritte verschieben sich die Echos. Verstärkt wird dieser Effekt durch die unterschiedliche Anzahl an Phasenschritten von $k_p = 0$ zu $k_{p,\text{min}}$ und $k_{p,\text{max}}$. Dadurch ist es entscheidend, ob die Echos von links nach rechts oder andersherum gemessen werden. Unterschiede in den Differenzbildern sind im Vergleich zur zentrischen Abtastung nicht nur an den Randbereichen zu sehen. Großflächige Differenzen erschweren eine detailreiche Betrachtung des Objektes mit abnehmender s_{rate} zunehmend.

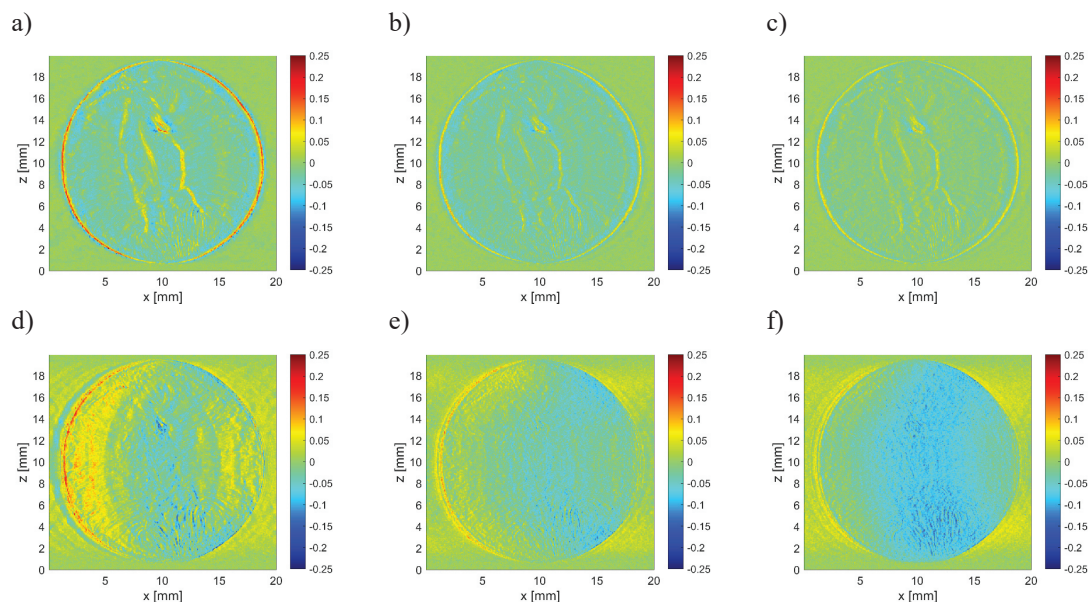


Abbildung 4.43: Oben: Differenzbilder bei zentrischer Sortierung der Echos und einer $s_{\text{rate}} =$ a) 25%, b) 43,75% und c) 50%. Unten: Differenzbilder mit linearer Sortierung mit einer $s_{\text{rate}} =$ d) 25%, e) 43,75% und f) 50%.

Die Bildqualitätsparameter geben zusätzliche Informationen hinsichtlich der Anwendbarkeit der Kombination CS-RARE. Für die zentrische Anordnung ist erwartungsgemäß SNR für alle Messungen höher als für die linearen Messungen. Die Auswirkungen der Sortierung des k -Raums auf MSE zeigen sich vor allem bei $s_{\text{rate}} = 50\%$, bei der der Fehler der zentrischen Messung deutlich geringer als bei der Messung der linearen Sortierung ist. Für geringere s_{rate} zeigen auch hier die MSE -Werte im allgemeinen bessere Ergebnisse als die der linearen Anordnung. $SSIM$ unterstreicht noch einmal den subjektiven Eindruck bei der Betrachtung der Bilder und zeigt für alle Messungen bessere Ergebnisse für die zentrische Methode.

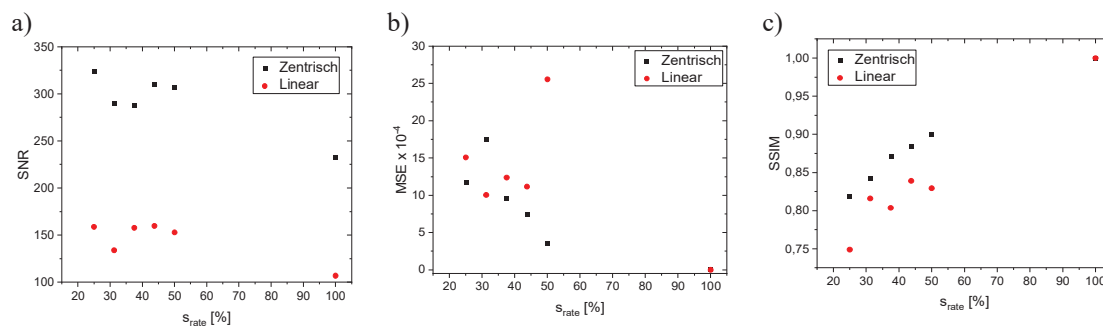


Abbildung 4.44: Auswirkung der Anordnung auf die MR-Bildqualität. a) SNR ist prinzipiell höher für zentrische RARE Messungen. b) MSE zeigt eine deutliche Abweichung bei einer $s_{\text{rate}} = 50\%$ für die unterschiedlichen Methoden. c) $SSIM$ bestätigt die subjektive Wahrnehmung und zeigt höhere Werte für die zentrische Sortierung.

Bei der CS-RARE ist die Sortierung der Echos für Bildkontrast und Bildqualität wichtig. Prinzipiell zeigen Messungen mit zentrischen Anordnungen bessere Ergebnisse bei CS-Methoden.

4.10 Qualität der CS-Geschwindigkeitsbilder

Wie in Kapitel 4.1 gezeigt wurde, lassen sich CS-Methoden auch auf MRI-Geschwindigkeitsmessungen anwenden. Um die Qualität der CS-Geschwindigkeitsbilder zu ermitteln, wird zunächst ein vollständiger Datensatz über die Pulssequenz aus Kapitel 3.3.3 gemessen. Anschließend werden nur 50% der Bildphasenschritte mit der CS-Abtaststrategie nach *Lustig et al.* [61] (Kapitel 4.4.3) gemessen. Aus anderen Experimenten [76] ist bekannt, dass sich in den Feedkanälen ein Poiseuille-Strömungsprofil ausbildet. Aus diesem Grund wird ein Profil im inneren Feedkanal der beiden gemessenen Bilder verglichen, um eine Fehleranalyse durchzuführen (schwarze Linie im inneren Feedkanal in Abbildung 4.45 und Abbildung 4.46).

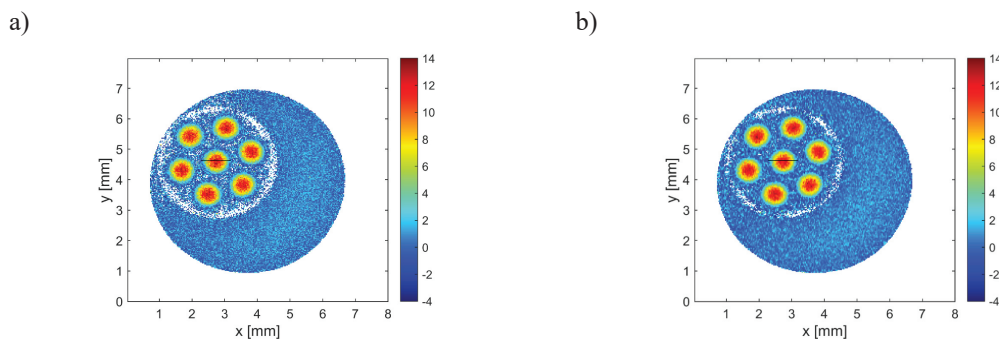


Abbildung 4.45: Vergleich der beiden Geschwindigkeitsbilder mit einem $v_{\text{FOF}} = 20$ cm/s und einer $s_{\text{rate}} =$ a) 100% und b) 50%. Die Farbskala bezieht sich auf v_z in cm/s, wobei die weißen Bereiche über einen Schwellwert im Intensitätsbild entfernt wurden. Zur Quantifizierung der Geschwindigkeitsbildqualität wurde der mittlere Feedkanal der beiden Bilder gewählt und das Strömungsprofil berechnet. Die schwarze Linie im mittleren Kanal zeigt die Position des extrahierten Profils.

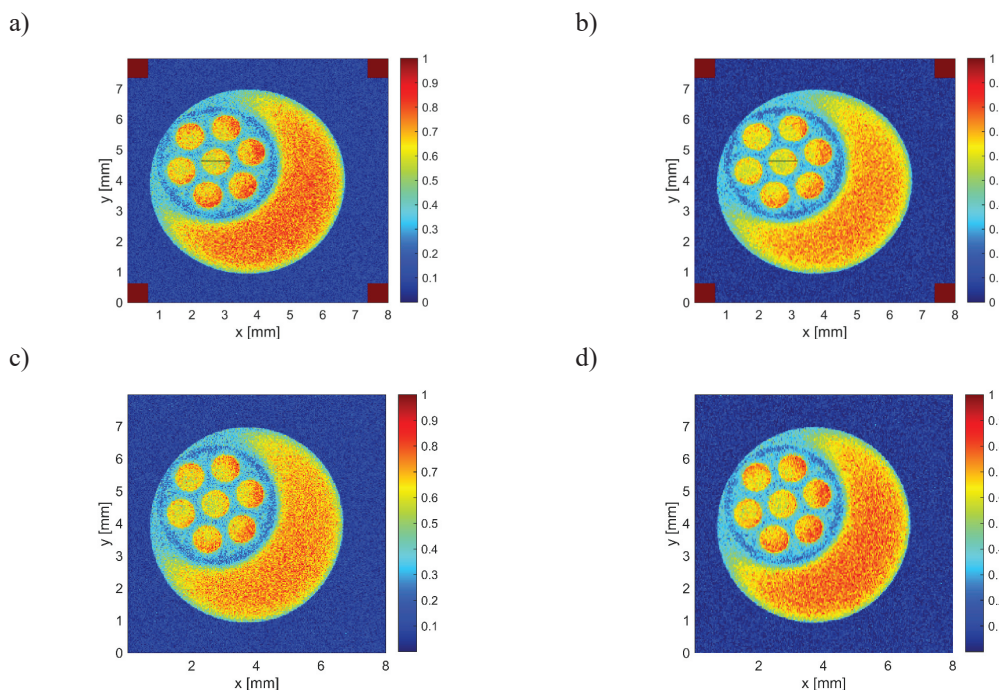


Abbildung 4.46: a) Komplettes gemessenes Intensitätsbild ($s_{\text{rate}} = 100\%$) zur Berechnung der Geschwindigkeitsbilder und c) zugehöriges flusskodierte Intensitätsbild. b) CS-Intensitätsbild ($s_{\text{rate}} = 50\%$) zur Berechnung des Geschwindigkeitsbildes und d) zugehöriges flusskodierte Intensitätsbild. Die schwarze Linie im mittleren Kanal zeigt die Position des extrahierten Profils.

des extrahierten Profils. Die roten Stellen in den Ecken der Bilder zeigen die ausgewählten Bereiche für die Berechnung des Rauschens.

Der Fehler der Geschwindigkeit lässt sich nach [77-79] über folgende Formel abschätzen, wobei v_{FOF} in diesem Beispiel 20 cm/s betrug:

$$\sigma_v = \frac{\sqrt{2}v_{\text{FOF}}}{\pi * \text{SNR}} \quad (4.30)$$

Um nun σ_v in jedem Pixel über SNR bestimmen zu können, wird das Rauschen in Form von σ_{rms} in den Ecken der Intensitätsbilder (Abbildung 4.46 rote Bereiche) berechnet.

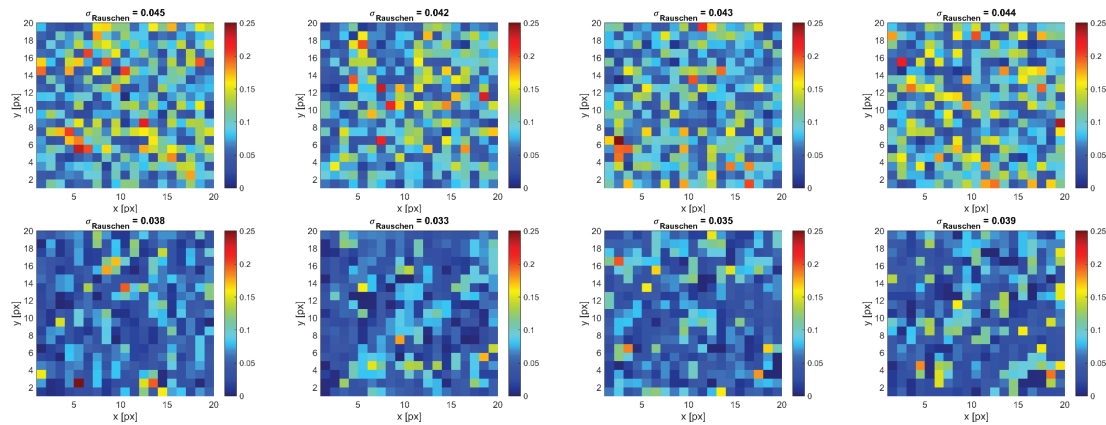


Abbildung 4.47: Ausgewählten Rauschbereiche der Intensitätsbilder zur Berechnung des SNR . Oben: Rauschbereiche des vollständig gemessenen Bildes mit einer $s_{\text{rate}} = 100\%$. Unten: Rauschbereiche des CS-Bildes mit $s_{\text{rate}} = 50\%$. Die Werte für σ_{rms} sind in jedem der vier Rauschbereiche geringer für die CS-Messungen im Vergleich zu den vollständig gemessenen Bildern.

Aus den vier Werten von σ_{rms} wird der Mittelwert $\overline{\sigma_{\text{rms}}}$ berechnet und daraus in jedem Pixel SNR bzw. σ_v über Gleichung 4.30 bestimmt (Abbildung 4.48). Der theoretische Fehler σ_v für die CS-Bilder mit einer $s_{\text{rate}} = 50\%$ (vergl. Kapitel 4.7) ist aufgrund des höheren SNR geringer. Zur weiteren Fehleranalyse wird das Strömungsprofil im Inneren des Feedkanals für beide Bilder verglichen. Wie erwartet zeigt sich hier ein Poiseuille-Strömungsprofil für v_z , und die Parameter der Poiseuille-Gleichung (Gleichung 4.31) werden zur Beschreibung der Daten gefittet. Dabei ist X der Innendurchmesser des mittleren Kanals.

$$v(x) = v_{\text{max}} \left(1 - \frac{x^2}{X} \right) \quad (4.31)$$

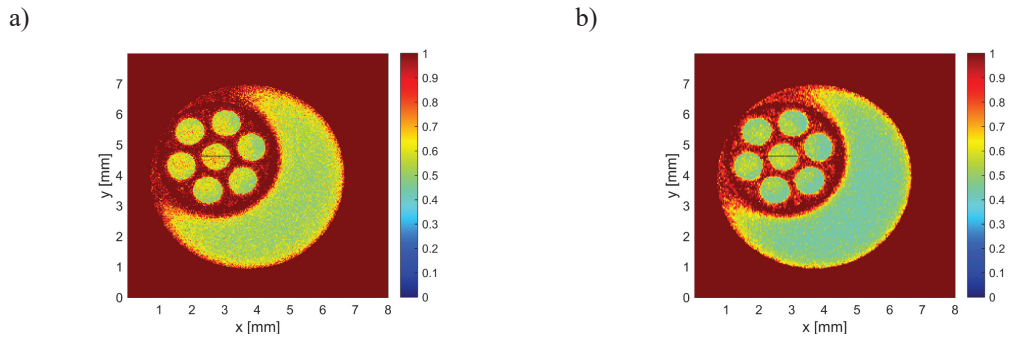


Abbildung 4.48: σ_v -Bilder der Geschwindigkeitsmessungen mit $s_{\text{rate}} =$ a) 100% und b) 50%. Aufgrund des höheren SNR des CS-Bildes ist der abgeschätzte Fehler σ_v geringer. Die schwarze Linie im mittleren Kanal zeigt die Position des extrahierten Profils.

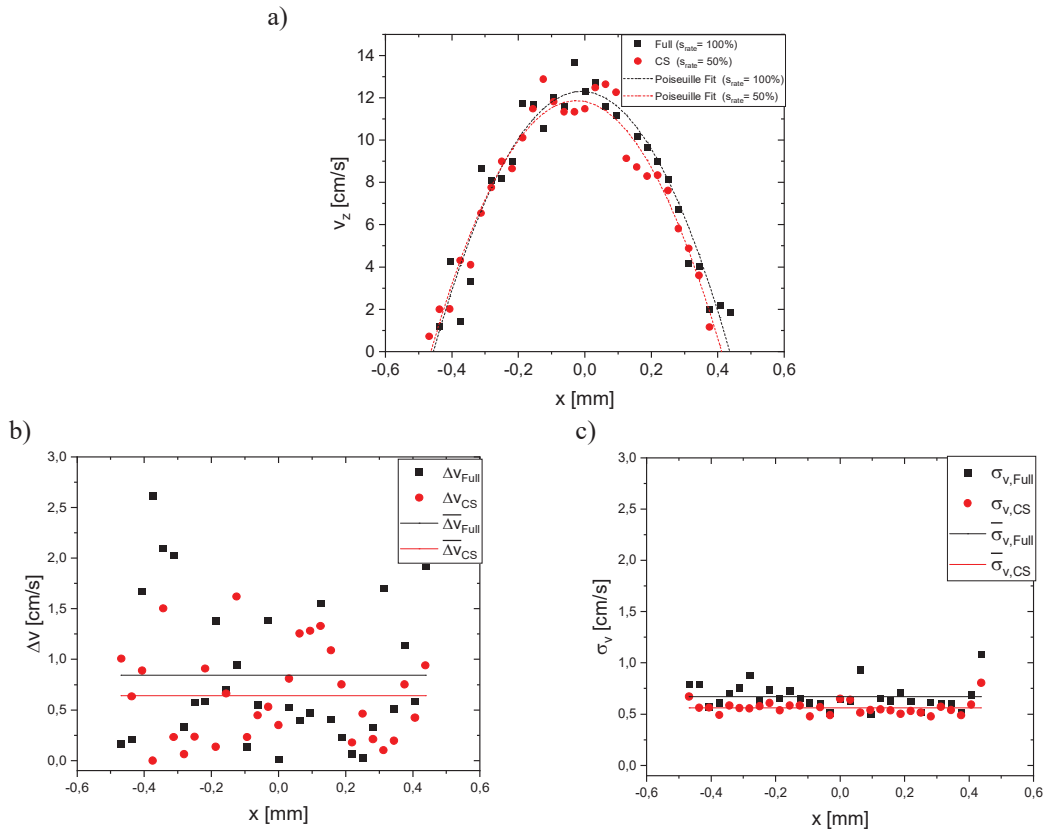


Abbildung 4.49: a) Strömungsprofil aus MRI-Daten mit zugehörigen Poiseuille-Fits. b) Abweichungen der Messdaten vom Poiseuille-Profil mit den zugehörigen Mittelwerten Δv . c) Theoretisch berechnete Fehler σ_v aus den Intensitätsbildern der MRI-Geschwindigkeitsmessung und deren Mittelwert $\bar{\sigma}_v$. Für beide Fehlerabschätzungen ergeben sich bessere Werte für die CS-Messungen.

Für beide Bilder wurden die Abweichungen der Geschwindigkeiten Δv vom erwarteten Strömungsprofil bestimmt:

$$\Delta v(x) = |v_{\text{Poiseuille}}(x) - v_{\text{MRI}}(x)| \quad (4.32)$$

Der Mittelwert der Abweichung $\overline{\Delta v}$ berechnet sich über Gleichung 4.33 und dient als Parameter zur Quantifizierung des Fehlers der Geschwindigkeit.

$$\overline{\Delta v} = \sum_x^X \frac{\Delta v(x)}{X} \quad (4.33)$$

Als weiterer Parameter zur Bestimmung der Güte der jeweiligen Fits wird zusätzlich das Bestimmtheitsmaß R^2 verwendet. Um die Abweichung der gemessenen Geschwindigkeit vom Poiseuille Profil $\overline{\Delta v}$ mit dem theoretisch berechneten Wert aus den Intensitätsbildern zu vergleichen, werden die Werte von σ_v aus den Profilen zu $\overline{\sigma_v}$ gemittelt.

$$\overline{\sigma_v} = \sum_x^X \frac{\sigma_v(x)}{X} \quad (4.34)$$

Die berechneten Werte für die beiden Bilder finden sich in Tabelle 3.

Tabelle 3: Fehler der beiden MRI-Geschwindigkeitsbilder innerhalb des mittleren Feedkanals

	R^2	$\overline{\Delta v}$	$\overline{\sigma_v}$
Vollständig gemessenes Bild ($s_{\text{rate}} = 100\%$)	0,93	8,4 mm/s	6,7 mm/s
CS-Bild ($s_{\text{rate}} = 50\%$)	0,96	6,4 mm/s	5,6 mm/s

Sowohl für $\overline{\sigma_v}$ als auch bei der Abweichung vom Poiseuille-Strömungsprofil $\overline{\Delta v}$ ist der Fehler für das CS-Bild kleiner als für das vollständig gemessene Bild. Gründe hierfür sind folgende:

- 1.) Weniger Datenpunkte im äußeren Teil des k -Raums und somit weniger Rauschanteile. Durch die Rekonstruktion über die TV-Regularisierung werden die Datenpunkte zusätzlich geglättet, was zu einer Reduzierung von σ_{rms} und somit in höheren SNR führt.
- 2.) Durch die schnellere Datenerfassung werden experimentell bedingte Fehler wie Pumpenschwankungen reduziert.

Als Fazit ist festzuhalten, dass in diesem Beispiel der Strömung im mittleren Membrankanal geringere Fehler bei der CS-Methode aufgrund der Reduzierung des SNR zu beobachten sind. In weiteren Untersuchungen müssen die Werte besonders an den Randbereichen betrachtet werden, durch die Regularisierungen und der Glättung können diese Werte sehr fehlerhaft sein. Das CS-Bild kann sich lediglich dem Detailgrad eines vollgemessenen Datensatzes annähern. Die Bilder mit $s_{\text{rate}} = 100\%$ werden im Vergleich zu CS-Bildern immer einen höheren Grad an Feinstruktur besitzen, auch wenn das SNR eventuell geringer ist.

4.113D CS-MRI

CS-MRI lässt sich nicht nur auf 2D MRI-Messungen anwenden. Gerade bei 3D MRI, bei der in der Regel in zwei Raumrichtungen Phasen-kodiert wird, kann durch die CS-Methode die Messzeit bedeutend reduziert werden. Die gesamte $s_{\text{rate,total}}$ einer 3D MRI-Messung berechnet sich mit zwei Phasenrichtungen (in diesem Beispiel in x - und y -Richtung) zu.

$$s_{\text{rate,total}} = s_{\text{rate,x}} \cdot s_{\text{rate,y}} \quad (4.35)$$

Für die 3D MRI wurden in dieser Arbeit zwei Ansätze untersucht. Zum einen werden 3D CS-Messungen über die Box-Muller Methode (siehe Kapitel 4.4.6) mit einer Gradientenechopulssequenz (FLASH) und zum anderen über eine Kombination aus Partial-FT und CS mit einer Spinechopulssequenz (RARE mit $RF = 1$) analysiert. Teilergebnisse wurden bereits in [80] veröffentlicht.

4.11.1 Kombination aus Partial-FT und CS

In Kapitel 3.3.4 sind schnelle MRI-Messungen über Partial-FT beschrieben, in den vorhergegangenen Abschnitten konnte eine Realisierung des Compressed Sensing gezeigt werden. Es ist daher naheliegend, beide Methoden zu kombinieren und auf 3D MRI-Messungen, bei denen häufig zwei Raumrichtungen phasen-kodiert sind, anzuwenden. Anhand einer Traube als Messobjekt wird die Anwendbarkeit dieser Methode demonstriert. Dazu wurde in x -Richtung eine Unterabtastung über die CS-Methode und in y -Richtung eine Unterabtastung mit der Partial-FT Methode gewählt. In z -Richtung wurde frequenzkodiert. Im komplett gemessenen Datensatz (Abbildung 4.50) sind die Feinstrukturen und Details in der Traube gut zu erkennen. Zusätzlich zu der 3D Darstellung wird ein axiales Schnittbild aus der Mitte des 3D Objektes gezeigt, um im Folgenden verschiedene $s_{\text{rate,total}}$ vergleichen zu können.

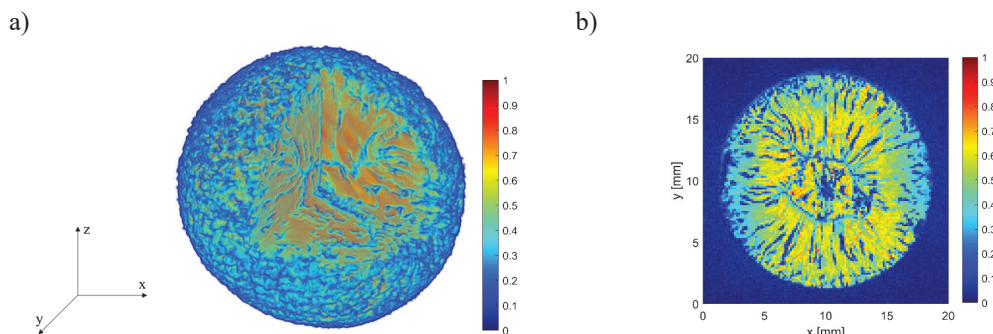


Abbildung 4.50: a) 3D Intensitätsdarstellung der MRI-Messung mit $s_{\text{rate,total}} = 100\%$. Die unterschiedlichen Bereiche im Fruchtfleisch der Traube können aufgrund der T_2 Unterschiede differenziert werden. b) Axiales Schnittbild aus der Mitte der Traube.

Die CS-Methode wird nun hinsichtlich $s_{\text{rate,total}}$ und der Anwendbarkeit untersucht. Dabei wird in y -Richtung die Unterabtastung über Partial-FT mit $s_{y,\text{PartialFT}} = 62,5\%$ konstant gehalten und in x -Richtung $s_{x,\text{CS}}$ über die CS-Methode nach *Lustig et al.* (Kapitel 4.4.3) variiert. Axiale Schnittbilder aus den 3D MRI-Messungen mit zugehörigem Differenzenbild und Abtastmuster sind in Abbildung 4.51 und Abbildung 4.52 zu finden. Die Kombination aus CS und Partial-FT führt prinzipiell zu einem guten Ergebnis ($s_{x,\text{CS}} = 40\%$ und $s_{y,\text{PartialFT}} = 62,5\%$ ($s_{\text{rate,total}} = 25\%$, Abbildung 4.51)), sodass die Hauptstruktur in der Traube gut abgebildet wird. Bei genauerer Betrachtung ist jedoch zu sehen, dass einzelne Bereiche zunehmend verschwimmen. Durch die kleine $s_{\text{rate,total}}$ fehlen Datenpunkte für die detaillierte Charakterisierung der Traube. Bei $s_{\text{rate,total}} = 43,75\%$ ($s_{x,\text{CS}} = 70\%$ und $s_{y,\text{PartialFT}} = 62,5\%$) (Abbildung 4.52) verbessert sich das Ergebnis, und es wer-

den durch die höhere Anzahl an Messpunkten mehr Details wiedergegeben. Der Vergleich beider Abtastmasken zeigt zudem, dass viele außenliegende Punkte im k -Raum, die für Details benötigt werden, nicht gemessen werden.

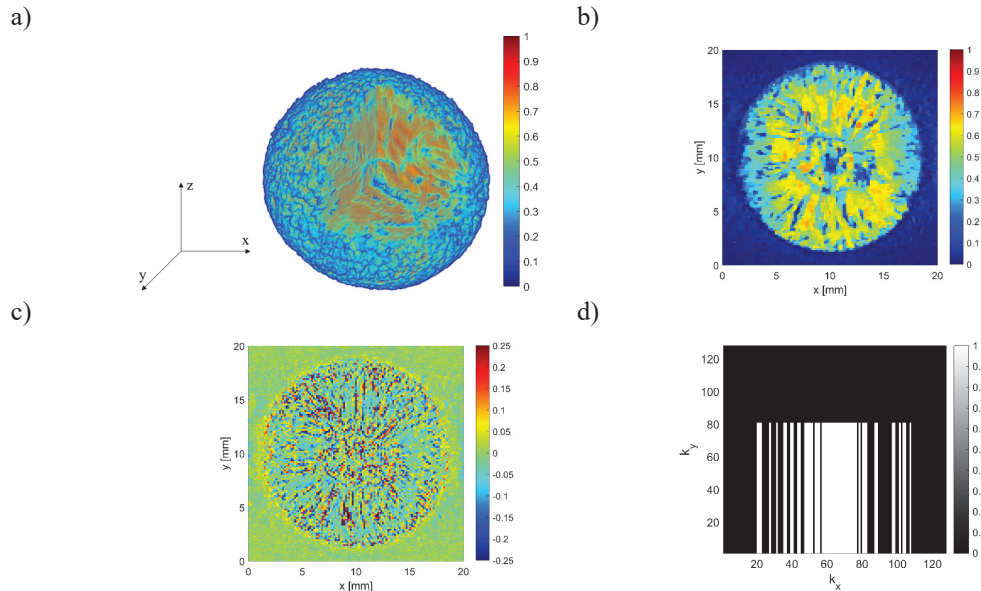


Abbildung 4.51: a) 3D Darstellung der 3D RARE-MRI bei $s_{\text{rate, total}} = 25\%$. b) Axiales Schnittbild aus der Mitte des Messobjekts. c) Das Differenzbild zeigt, dass einige Details der Traube durch das Auslassen der Messpunkte verloren gehen. d) Abtastmaske mit $s_{\text{CS},x} = 40\%$ und $s_{\text{PartialFT},y} = 62,5\%$. Außenliegende Punkte im k -Raum, die wichtig für Details sind, werden mit abnehmender $s_{\text{rate, total}}$ zunehmend unterrepräsentiert.

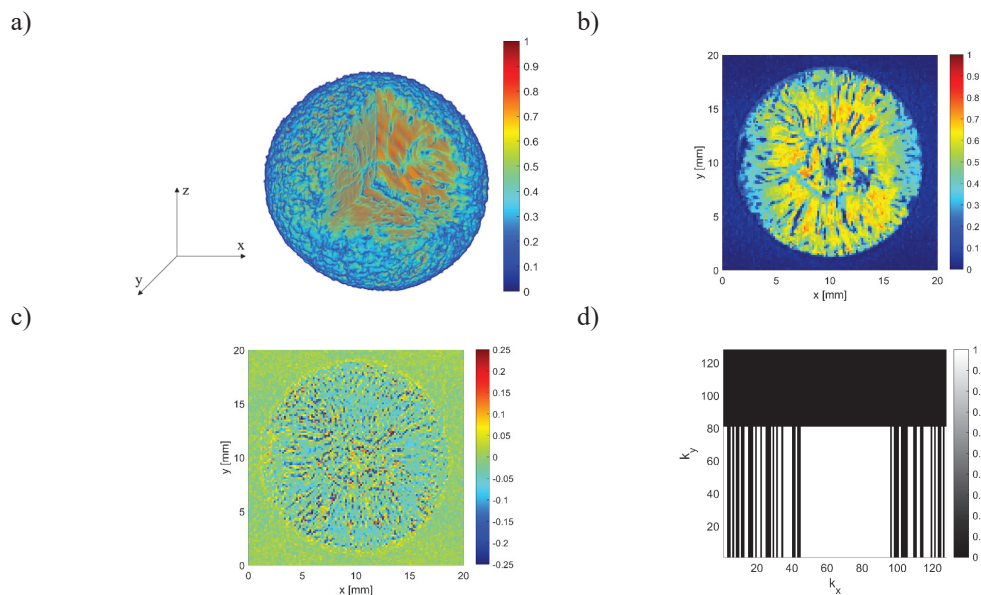


Abbildung 4.52: a) 3D Rekonstruktion und b) axiales Schnittbild der kernlosen Traube mit $s_{\text{rate, total}} = 43,75$ c) Das Differenzbild zeigt eine deutliche Reduzierung der Fehler im Vergleich zu Abbildung 4.51 c). d) Im k -Raum werden außenliegende Messpunkte, die für Feinstrukturen benötigt werden, stärker berücksichtigt.

Um die subjektiven Beobachtungen zu objektivieren, wurden die quantitativen Bildqualitätsparameter MSE und $SSIM$ berechnet (Abbildung 4.53).

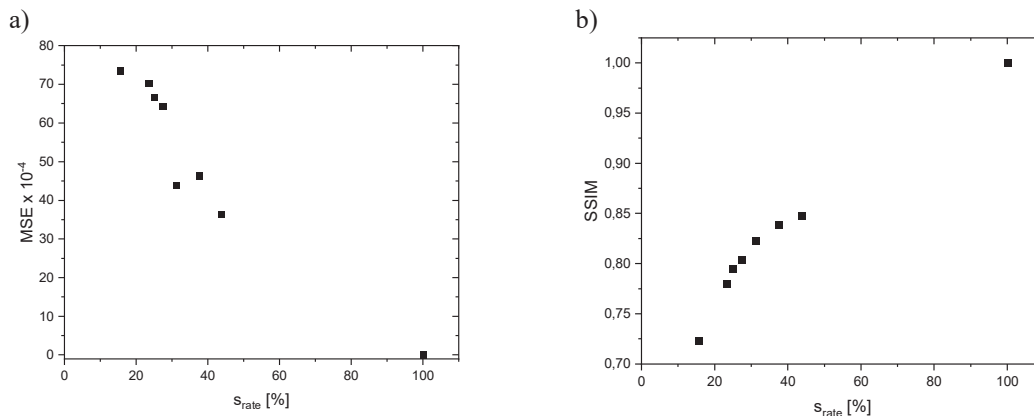


Abbildung 4.53: a) MSE der 3D MRI-Messung an der Traube als Funktion der $s_{rate,total}$. Mit abnehmender $s_{rate,total}$ vergrößert sich MSE aufgrund der Reduzierung der Details. b) $SSIM$ zeigt wie MSE bessere Werte für die Bildqualität für höhere $s_{rate,total}$.

Mit abnehmender $s_{rate,total}$ verschlechtert sich sowohl MSE als auch $SSIM$, was mit der subjektiven Betrachtung der Bilder übereinstimmt. Beide Bildqualitätsparameter reflektieren den erwarteten Trend für geringere $s_{rate,total}$ hin zu geringerer Bildqualität. Bei detailreichen Objekten sollte deshalb zuvor abgeschätzt werden, wieviel und welche Informationen bei 3D MRI-Messungen notwendig sind, um die jeweilige Fragestellung zu beantworten. Bei der Traube könnte beispielsweise eine Segmentierung zur Quantifizierung der Bestandteile das Ziel sein. Wenn zusätzlich eine hohe Zeitauflösung beispielsweise bei einem Prozess notwendig sein sollte, könnte die CS-Partial-FT Kombination zu einem guten Ergebnis führen.

4.11.2 3D CS-MRI mittels Box-Muller Methode

Eine bereits andiskutierte Möglichkeit zur Generierung von 3D MRI-Abtastmustern ist die Box-Muller Methode (Kapitel 4.4.6). Bei einer FLASH-Pulssequenz wurden diese Abtastmuster für Messungen an der Traube genutzt, um so die Phasenschritte in x - und y -Richtung zu reduzieren und Messzeit einzusparen.

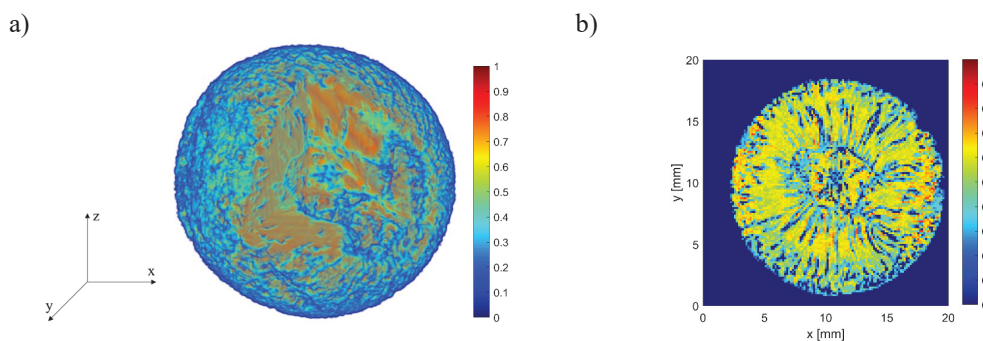


Abbildung 4.54: a) 3D Darstellung der vollständigen 3D MRI-Messung ($s_{rate,total} = 100\%$) über eine FLASH-Pulssequenz. b) Axiales Schnittbild aus der Mitte des Messobjektes für eine bessere Betrachtung der einzelnen Details.

Damit die Box-Muller Methode für 3D MRI-Messungen verwendet werden kann, muss hier der zusätzliche Parameter LF gewählt werden, der eine bestimmte Anzahl an Messpunkten ins Zentrum des k -Raums setzt (siehe Kapitel 4.4.6). Für verschiedene LF ergeben sich unterschiedliche Abtastmuster (Abbildung 4.26). Werden mehr Punkte im Zentrum des k -Raums gemessen, erhöht sich der Kontrast im Bild, jedoch gehen Detailinformationen, die vor allem in den außenliegenden Punkten des k -Raums kodiert sind, verloren. Daher wird ein Optimum gesucht, bei dem eine maximale Bildqualität vorliegt. Verschiedene Abtastmuster

wurden mit unterschiedlichen LF und verschiedenen $s_{rate,total}$ erstellt und die Auswirkungen auf die Parameter MSE und $SSIM$ untersucht (Abbildung 4.55).

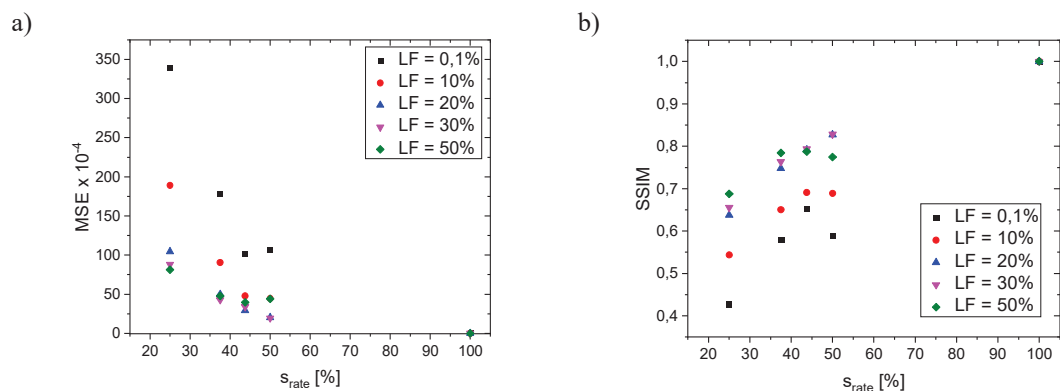


Abbildung 4.55: a) MSE in Abhängigkeit von $s_{rate,total}$ und LF . Bei geringeren Werten von LF nimmt MSE zu, was einer geringeren Bildqualität entspricht. b) $SSIM$ zeigt ein ähnliches Verhalten für die Bildqualität. Auch hier ergeben sich bessere Werte mit zunehmendem LF . Allerdings zeigen sich für $s_{rate,total} = 30\%$ und $s_{rate,total} = 50\%$ nur geringe Unterschiede, sodass für beide Werte eine gute Bildqualität erzielt werden kann.

Für LF zeigen sich optimale Werte für MSE und $SSIM$ mit $LF = 30\%$ und $LF = 50\%$. Die Unterschiede zwischen beiden sind klein, sodass für Messungen mit einer ausreichend guten Bildqualität beide Werte verwendet werden können. Nach der Festlegung von LF wird untersucht, inwieweit sich die $s_{rate,total}$ reduzieren lässt, um Messzeit einzusparen. Dafür werden die 3D Messungen mit einer $s_{rate,total} = 25\%$ (Abbildung 4.56) und einer $s_{rate,total} = 50\%$ verglichen.

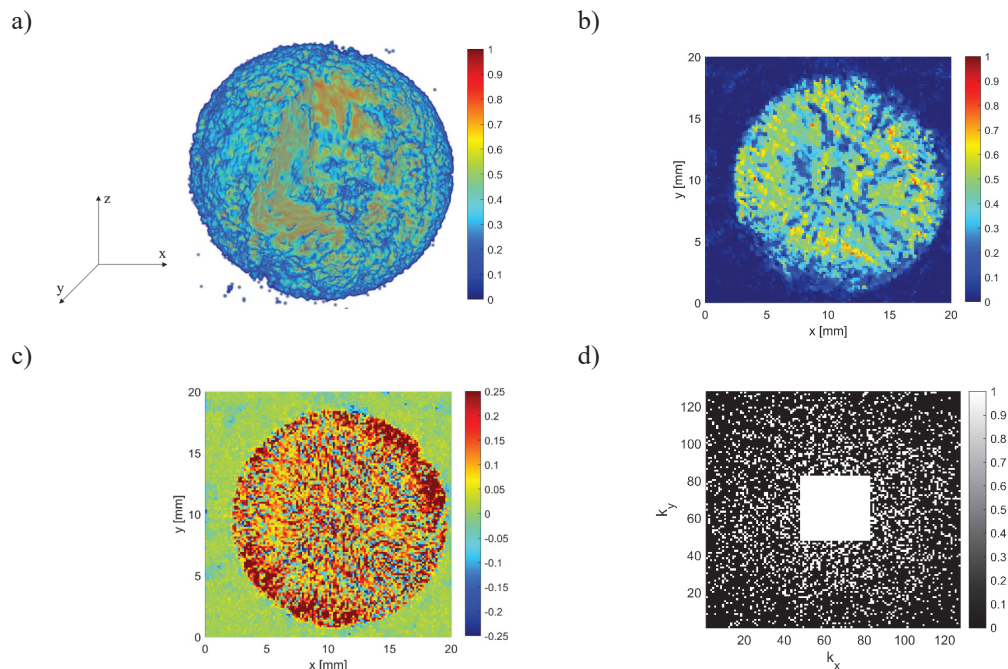


Abbildung 4.56: a) 3D Darstellung der MRI-Messung an einer kernlosen Traube mit $LF = 30\%$ und $s_{rate,total} = 25\%$. b) Axiales Schnittbild aus der Mitte des Messobjektes und dessen c) Differenzbild. Es kommt zu einer deutlichen Reduktion an Details, was sich in den hohen Werten im Differenzbild zeigt. d) Verwendetes Abtastmuster erstellt mit der Box-Muller Methode bei $s_{rate,total} = 25\%$. Durch das Auslassen von zahlreichen Messpunkten gehen wichtige Details der Traubenstruktur verloren.

$s_{\text{rate,total}} = 25\%$ führt zu einer deutlichen Verschlechterung der Bildqualität. Detailreiche Strukturen gehen verloren. Auch das Differenzbild verdeutlicht die Unterschiede, sodass sich das Fruchtfleisch nicht ausreichend charakterisiert ist. Bei $s_{\text{rate,total}} = 50\%$ ist die Bildqualität unverkennbar besser. Ein hoher Grad an Detailreichtum in der Traube ist gut zu erkennen, auch das Differenzbild zeigt eine klare Reduktion der Fehler.

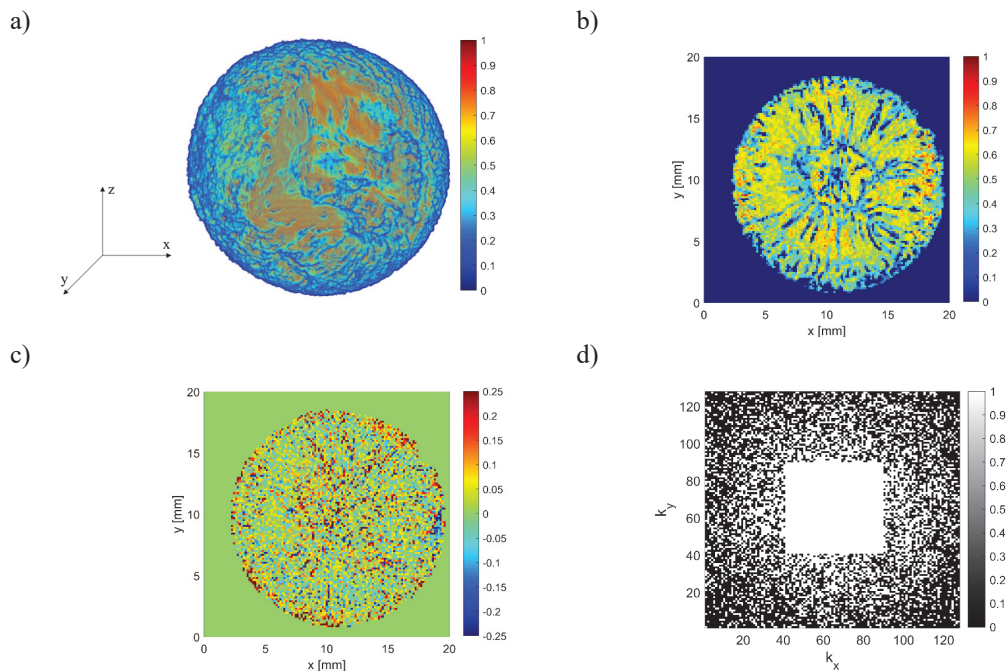


Abbildung 4.57: a) 3D Darstellung der MRI-Messung von einer kernlosen Traube mit $LF = 30\%$ und $s_{\text{rate,total}} = 50\%$. b) Axiales Schnittbild aus der Mitte des Messobjektes und c) dessen Differenzbild zum komplett gemessenen Bild. Die meisten Details bleiben bei der Box-Muller Methode erhalten und die Strukturen lassen sich gut erkennen. d) Das verwendete Box-Muller Abtastmuster liefert gute Ergebnisse in Kombination mit der 3D FLASH-MRI an einer kernlosen Traube.

Als Fazit ist festzuhalten, dass durch die CS-Methode immer ein Fehler gemacht wird und Informationen verloren gehen können, deren Signifikanz jedoch variiert und im konkreten Fall abzuschätzen und zu bewerten ist. Gerade bei komplexen Geometrien mit geringem inhärentem Kontrast und hohem Grad an Details muss vorher abgeschätzt werden, inwiefern dieser Fehler sich schlussendlich auf die Charakterisierung und Beantwortung der Fragestellung beim entsprechenden Objekt auswirkt. Weniger Messpunkte führen erwartungsgemäß auch bei CS zu einer Reduzierung der Bildqualität. Der Vergleich mit konventionellen Methoden wie Partial-FT oder mit einem niedriger aufgelösten Bild zeigt jedoch, dass die Bildqualität bei gleicher oder geringerer Messzeit signifikant verbessert werden kann. CS ist eine vielversprechende Methode, die zu einer deutlichen Reduktion der Messzeit beitragen kann und somit instationäre Prozesse zeitlich höher aufgelöst messen kann.

5 Filtrationscharakterisierung in keramischen Hohlfasermembranen

5.1 Diffusionseigenschaften von Magnetialginat

Um den Kontrast zwischen Foulingsschicht und Feedlösung zu erhöhen, wird das Kontrastmittel MagAlg genutzt, das proportional zur Konzentration aufgrund des dominanten T_2 -Kontrastes zu einer Verringerung der MR-Intensitäten führt. Dabei gilt es zunächst zu klären, wie sich dieses Kontrastmittel in Natriumalginatlösung und deren verschiedenen Zuständen (Natriumalginatgel und makromolekulare Lösung, vgl. Kapitel 2.4.1) verhält. Dazu wurde zunächst das Kontrastmittel MagAlg100 in vollentsalztes (VE)-Wasser gegeben und die Intensitätsverteilung zeitaufgelöst gemessen.

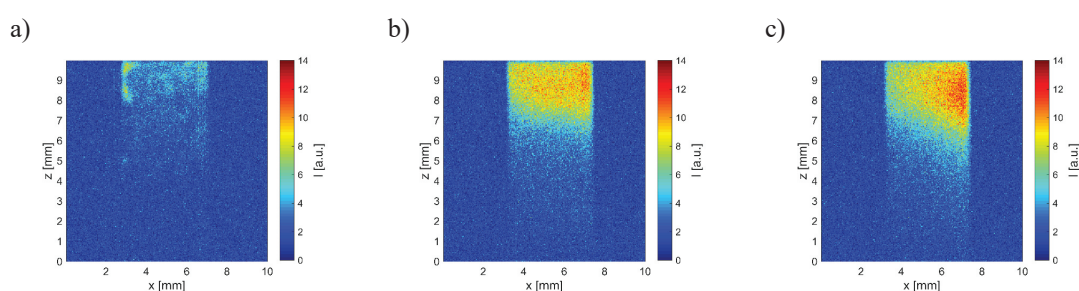


Abbildung 5.1: Kontrastmittel in VE Wasser a) zu Beginn bei $t = 0$ h, nach b) $t = 3$ h und nach c) $t = 25$ h. Die niedrigen Intensitäten erhöhen sich von oben nach unten und erreichen mit zunehmender Zeit höhere Werte. Diese Intensitätsänderung zeigt, dass die MagAlg-Partikel in VE-Wasser sedimentieren.

Entlang z zeigt sich eine Änderung der Intensitäten: Zu Beginn des Versuchs sind niedrige Intensitäten im gesamten Probenvolumen zu sehen. MagAlg-Nanopartikel sind nahezu gleichmäßig verteilt. Mit der Zeit zeigen sich oben in den 2D MR-Bildern hohe Intensitäten, die auf eine Sedimentation der MagAlg-Nanopartikel zurückzuführen sind. In einem weiteren Versuch wurde MagAlg in eine Natriumalginatlösung mit einer Konzentration von $c_{\text{Alg}} = 200$ mg/L hinzugegeben und die Verteilung der MagAlg-Partikel beobachtet. Mit zunehmender Zeit gleichen sich die Intensitäten über das komplette Probenvolumen hin an, was gleichbedeutend mit einer Gleichverteilung der MagAlg-Nanopartikel ist. MagAlg-Nanopartikel verteilen sich zusammen mit dem chemisch ähnlichen Natriumalginat, Sedimentation ist durch die höhere Viskosität der Natriumalginatlösung weniger signifikant.

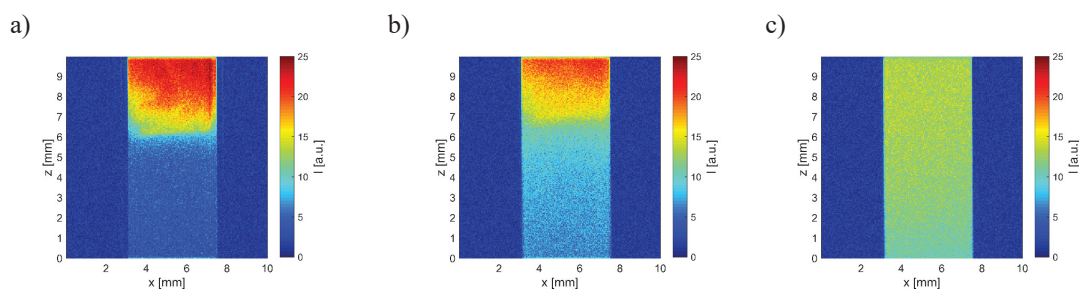


Abbildung 5.2: Das Kontrastmittel MagAlg in einer Natriumalginatlösung mit $c_{\text{Alg}} = 200$ mg/L a) zu Beginn $t = 0$ h, nach b) $t = 2$ h und nach c) $t = 66$ h. Mit fortschreitender Zeit gleicht sich die Intensität innerhalb des Probenvolumens aus, was auf einen Konzentrationsausgleich der MagAlg-Partikel zurückzuführen ist.

In Filtrationsexperimenten werden die Eigenschaften der Natriumalginatlösungen verändert, um unterschiedliche Filtrationsmechanismen untersuchen zu können. Dazu wird der Natriumalginatlösung CaCl_2 hinzugefügt, um eine Gelbildung zu induzieren. Hier stellt sich die Frage nach dem Verhalten des Kontrastmittels: Lagert sich MagAlg im Gel ab oder löst es sich aus dem Gel heraus? Dazu wurde eine Natriumalginatgel mit MagAlg hergestellt, indem zunächst 200 mg/L Natriumalginatpulver mit 1 mmol MagAlg und 100 mL Wasser zusammengerührt wurde. Das Gel wurde anschließend in VE Wasser gegeben und mittels MRI gemessen. In den MR-Bildern ist das Gel mit den eingelagerten MagAlg-Partikeln deutlich zu erkennen. Das umgebende Wasser hat in den dominant T_2 -gewichteten Bildern höhere Intensitäten aufgrund des T_2 -Kontrastmittels im Gel. Mit zunehmender Zeit ist in den MR-Bildern so gut wie keine Änderung zu erkennen. Die Intensitäten des umgebenden Wassers verändern sich ebenfalls nicht, weshalb davon auszugehen ist, dass das Kontrastmittel nicht aus dem Gel in das umgebende Wasser diffundiert.

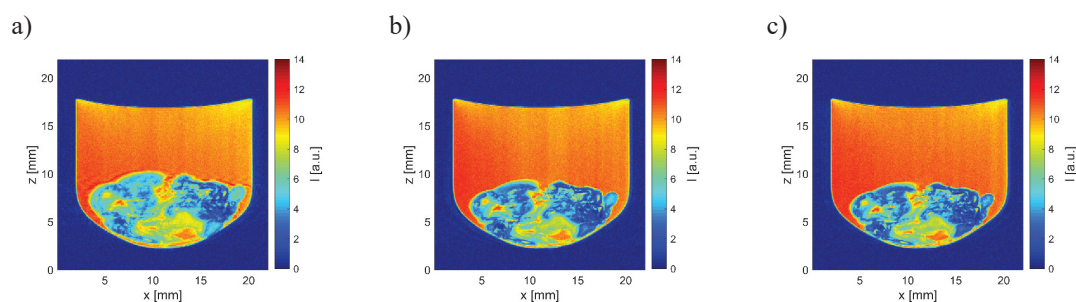


Abbildung 5.3: Diffusionsexperiment von MagAlg in einem Natriumalginatgel. a) Zu Beginn $t = 0$ h ist MagAlg nur im Gel zu finden. Auch nach b) $t = 3$ h und $t = 18$ h diffundiert MagAlg nicht aus dem Gel in das umgebende Wasser heraus.

Die Intensitätsverschiebungen im Bereich des Gels (Abbildung 5.4 c)), die auf Quellung zurückgeführt werden können, sind vergleichsweise gering. Ein Konzentrationsausgleich entlang z aufgrund des Fick'schen Gesetzes ist in diesem Fall nicht zu beobachten.

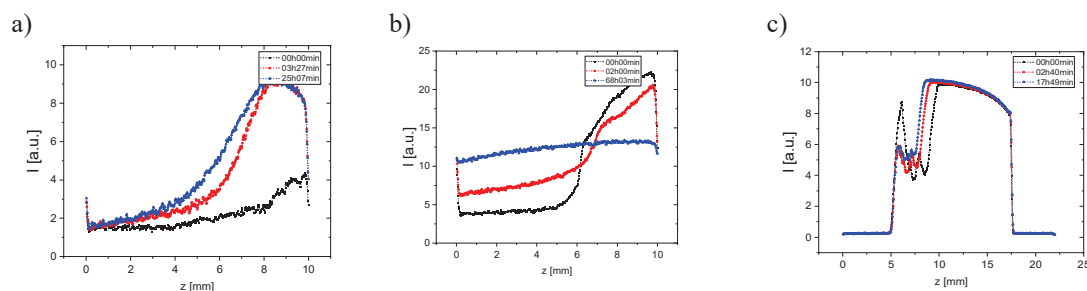


Abbildung 5.4: 1D Profile von: a) MagAlg in VE Wasser (Abbildung 5.1), b) MagAlg in Natriumalginatlösung mit $c_{\text{Alg}} = 200$ mg/L (Abbildung 5.2) und c) MagAlg in Natriumalginatgel (Abbildung 5.3).

Als Fazit kann festgehalten werden: Wenn die in der Arbeit verwendeten SPIONs in Wasser dispergiert werden, neigen sie zur Sedimentation. Wenn die SPIONs in einer wässrigen Natriumalginatlösung dispergiert wurden, diffundieren sie zusammen mit den Alginatmolekülen ohne nachweisbare Sedimentation. In einem Natriumalginat-Gel verteilt wandern die SPIONs nicht aus dem Gel in das umgebende Wasser. Diese Eigenschaften werden bei der Interpretation der Filtrationsergebnisse zu berücksichtigen sein.

5.2 Charakterisierung der Foulingmechanismen in keramischen Hohlfasermembranen

Die Ultrafiltration mit keramischen Hohlfasermembranen wurde mit Hilfe der CS-RARE-MRI-Methode (siehe Kapitel 4.9) untersucht, um die Filtrationsmechanismen zu charakterisieren. Als Modellsubstanz für extrazelluläre polymere Substanzen wurde Natriumalginat verwendet, das abhängig von der Ca^{2+} -Konzentration die Eigenschaften des Filtrationsmechanismus von der Konzentrationspolarisation hin zu einer Gelschicht ändert (Kapitel 2.5). Fouling innerhalb des Membranlumens wurde mittels CS-RARE-MRI gemessen, wobei das Kontrastmittel MagAlg verwendet wurde, um einen geeigneten Kontrast zwischen Deckschicht und Feedlösung zu erreichen. Die Deckschicht wurde quantitativ analysiert, indem die Radialsymmetrie der Membran genutzt wurde. Die daraus resultierende Intensitätsverteilung wurde anschließend modelliert. CS-RARE-MRI erwies sich als geeignetes *in-situ* Methode zur quantitativen Charakterisierung der Deckschicht während der In-Out-Filtration. Die Ergebnisse wurden durch Flussunterbrechungsexperimente und längenabhängige Studien unterstrichen, die es ermöglichten, zwischen Gelschicht- oder Kuchenfiltration und Konzentrationspolarisationsfiltrationsprozessen zu unterscheiden. Die Ergebnisse wurden in [56] veröffentlicht und sind am Ende dieser Arbeit angefügt.

In-Situ Characterization of Deposits in Ceramic Hollow Fiber Membranes by Compressed Sensing RARE-MRI

S. Schuhmann , N. Schork, K. Beller, and H. Nirschl

Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute of Mechanical Process Engineering and Mechanics, Karlsruhe 76131, Germany

T. Oerther

Bruker Biospin GmbH, Rheinstetten 76287, Germany

G. Guthausen

Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute of Mechanical Process Engineering and Mechanics, Karlsruhe 76131, Germany

Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Chair of Water Chemistry and Water Technology, Karlsruhe 76131, Germany

DOI 10.1002/aic.16201

Published online July 26, 2018 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com)

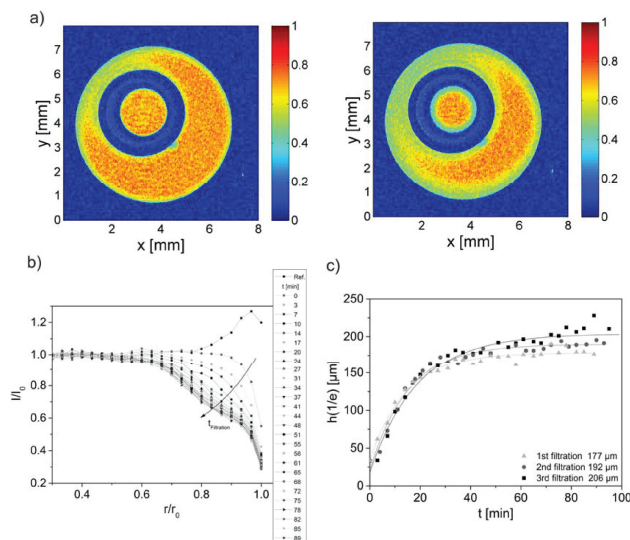


Abbildung 5.5: Ausschnitt aus der Veröffentlichung [56]. CS-RARE-MRI erlaubte die Charakterisierung und Modellierung der Deckschicht im inneren Membranlumen. Die Deckschicht wurde zeitaufgelöst während der Filtration *in-situ* gemessen. Die vollständige Veröffentlichung ist im Anhang zu finden.

6 Filtrationscharakterisierung in polymere Mehrkanalmembranen

6.1 Auswirkung des Foulingmechanismus auf Verteilung des Foulings in Mehrkanalmembranen

Polymere Mehrkanalholmehrfasermembranen wurden entwickelt, um Faserbrüche zu reduzieren und das Verhältnis von Volumen zur Membranoberfläche und damit die Effizienz von Filtrationsprozessen zu erhöhen. Diese Membranen werden häufig in der Ultrafiltration eingesetzt und werden im In-Out-Dead-End Modus betrieben. Die Filtrationseffizienz und der Durchfluss in den Mehrkanalmembranen hängen von der Filtrationszeit ab und variieren entlang der räumlichen Koordinaten. Für ein detailliertes Verständnis des Filtrationsprozesses wurde die MRI eingesetzt, um die Geschwindigkeiten in den Feedkanälen zu quantifizieren. Durchfluss und Ablagerungen wurden in jedem der sieben Kanäle während der Filtration von wässrigen Natriumalginatlösungen gemessen. Volumenstrom und Strömungsprofile wurden aus Phasenkontrastströmungsbildern berechnet, wobei der Fluss in z -Richtung im mittleren Kanal höher war als in den umgebenden Kanälen. Die Flussprofile variieren in Abhängigkeit von der Ca^{2+} -Konzentration, wodurch sich der Filtrationsmechanismus wässriger Natriumalginatlösungen von der Konzentrationspolarisation zur Gel-schichtfiltration ändert. Die Ergebnisse wurden in [76] veröffentlicht. Die Publikation ist am Ende dieser Arbeit zu finden.



Characterization and quantification of structure and flow in multichannel polymer membranes by MRI

S. Schuhmann^a, J.W. Simkins^b, N. Schork^a, S.L. Codd^b, J.D. Seymour^b, M. Heijnen^c, F. Saravia^a, H. Horn^a, H. Nirschl^a, G. Guthausen^{a,*}

^a Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute of Mechanical Process Engineering and Mechanics and Engler Bunte Institute, Chair of Water Chemistry and Water Technology, 76131 Karlsruhe, Germany

^b Montana State University (MSU), Chemical & Biological Engineering Department and Mechanical & Industrial Engineering Department, 59717 Bozeman, MT, USA

^c Inge GmbH, Fluorstrasse 27, 86926 Greifenberg, Germany

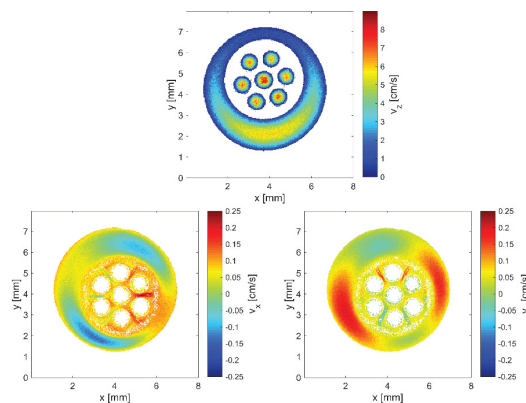


Abbildung 6.1: Ausschnitt aus der Veröffentlichung [76]. Mittels MRI wurden die Strömungsvorgänge in Multikanalmembranen gemessen und analysiert. Dabei wurden die höchsten Geschwindigkeiten in z -Richtung gemessen. In x - und y -Richtung wurden geringere Geschwindigkeiten sowohl im Permeat als auch in den Membranporen bestimmt.

6.2 Längenabhängige Filtrationscharakterisierung von Mehrkanalmembranen mittels CS-MRI

In dem vorangegangenen Kapitel bzw. in [76] wurden alle Messungen der Mehrkanalmembran an einer festen Position entlang z (kurz vor dem Permeatauslass) durchgeführt. In Kapitel 5.2 bzw. [56] wurde jedoch bereits gezeigt, dass die Ablagerungen innerhalb von Hohlfasermembranen ortsabhängig sind. Aus diesem Grund wurden diese Längenabhängigkeit in den polymeren Multikanalmembranen mittels CS-MRI untersucht. Die Ergebnisse in Kapitel 6.2 und 6.3 wurden in enger Zusammenarbeit im Rahmen der Masterarbeit von Tim Schorb [81] erarbeitet. Die Positionen entlang z , an denen MRI-Messungen während der Filtration durchgeführt wurden, sind in Abbildung 6.2 dargestellt.

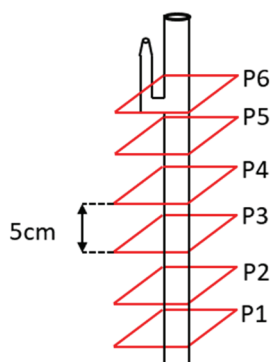


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung der Positionen entlang des Membranmoduls, an denen während der Filtration gemessen wurde. P1-6 zeigt die verschiedenen Messbereiche, die jeweils um 5 cm vom Moduleinlass (0 cm) entlang z verschoben sind. Die Modulgesamtlänge betrug 37,5 cm. Abbildung erstellt von Tim Schorb [81].

Da der Filtrationsprozess vor allem zu Beginn sehr zeitabhängig ist und die Positionen nacheinander gemessen werden müssen, sind schnelle MRI-Methoden notwendig. Daher wurde eine CS-Methode sowohl für Intensitätsbilder zur Messung von Strukturen als auch für die MRI-Geschwindigkeitsmessungen zur Analyse der Strömungsverhältnisse verwendet (Tabelle 4). Das Abtastmuster wurde über die „sparseMRI“ Methode mit einem $p = 2,5$ generiert. Der „sparseMRI“-Rekonstruktionsalgorithmus mit einer TV-Regularisierung wurde gewählt.

Tabelle 4: MRI-Parameter zur längenabhängigen Charakterisierung von Mehrkanalmembranen

Parameter	Intensitätsbilder	Geschwindigkeitsbilder
Messzeit	3 min 12 s	1 min 42 s
Schichtdicke	3 mm	2 mm
T_R	3 s	0,2 s
τ_E	10 ms	4,84 ms
N_{av}	1	2
S_{rate}	50%	50%
λ	0,001	0,001
Iterationsschritte	200	200
RF	2	-
φ	-	30°

In Abbildung 6.3 sind die Intensitätsbilder an den verschiedenen Positionen (P1, P4 und P6, siehe Abbildung 6.2) und Filtrationszeiten während der Filtration einer wässrigen Alginatlösung ($c_{\text{Alginat}} = 200 \text{ mg/L}$)

ohne Ca^{2+} dargestellt. Um den Kontrast zwischen Feedlösung und Foulingschicht zu erhöhen, wurde das Kontrastmittel MagAlg50 zur Feedlösung hinzugegeben. In den Kanälen der Membran baut sich die Deckschicht mit zunehmender Filtrationszeit nach und nach auf. An P6 setzen sich die Feedkanäle mit zunehmender Filtrationszeit zu. Ein ähnliches Verhalten kann an P4 beobachtet werden. Am Moduleinlass bei P1 sind Intensitätsreduzierungen an den Membranwänden zu beobachten. Hier sind die Kanäle jedoch nicht vollständig durch die Ansammlung von Alginatmolekülen zugesetzt. Diese Längenabhängigkeit entlang z ist in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der keramischen Hohlfasermembran aus Kapitel 5.2.

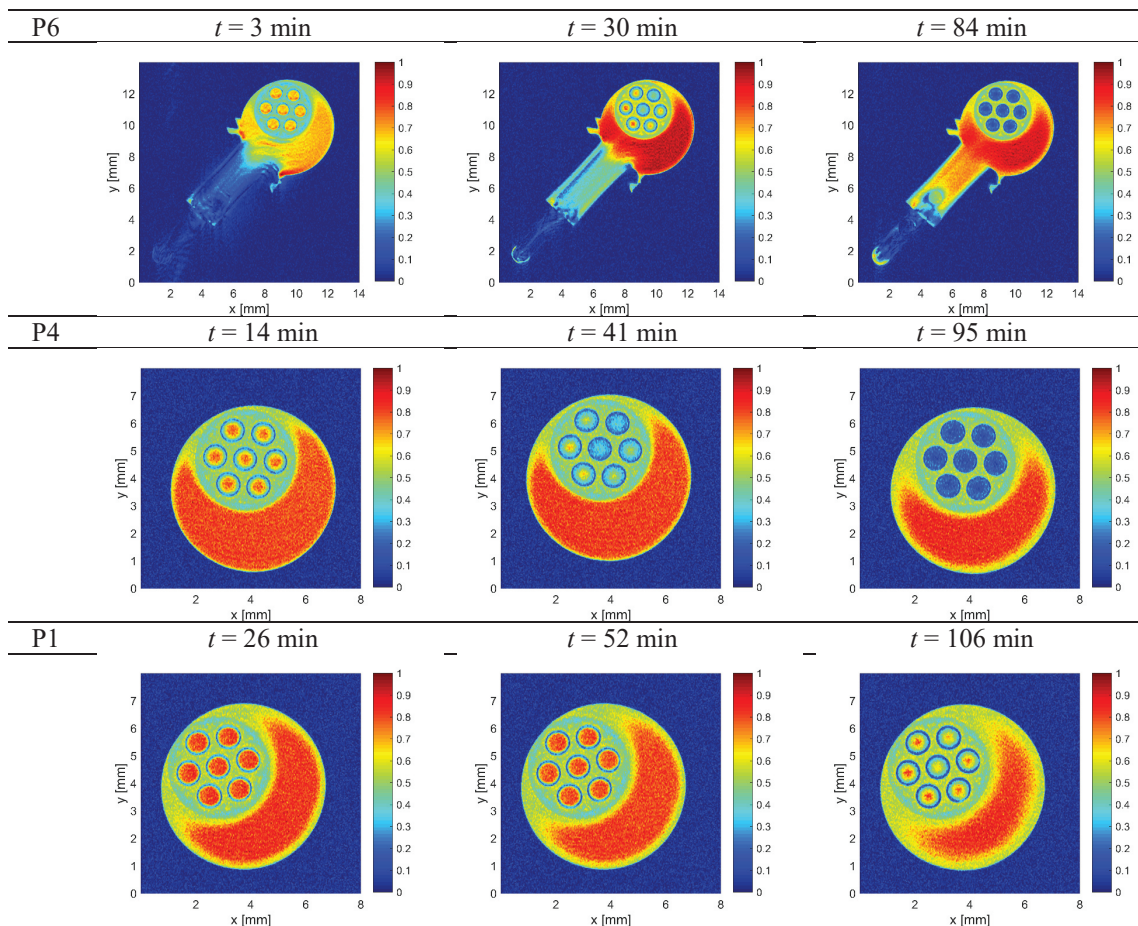


Abbildung 6.3: Ausgewählte CS-MR-Intensitätsbilder während der Filtration von einer Alginatlösung ohne Ca^{2+} zu unterschiedlichen Zeiten und Positionen. P1 befindet sich 5 cm oberhalb des Moduleinlasses, wo die dünnste Deckschicht beobachtet wird. An P4 setzen sich die Feedkanäle mit zunehmender Filtrationszeit zu, was sich in der Reduzierung der Intensitäten zeigt. Bei P6 befindet sich der Permeatauslass. Auch hier setzen sich die Feedkanäle mit zunehmender Filtrationszeit vollständig zu.

Nach der Filtration wurde die Membran gereinigt und der Versuch wiederholt. Anstelle von Intensitätsbildern wurden im zweiten Versuch MRI-Geschwindigkeitsbilder v_z (z -Richtung) gemessen. Wie erwartet nehmen die Geschwindigkeiten in z -Richtung im Verlauf der Filtration ab: An P1 geht $v_{z,\max}$ von etwa 3,5 cm/s auf knapp 2,5 cm/s zurück. Die Geschwindigkeiten unterscheiden sich entlang z deutlich voneinander. Bei P6 wird bei $t = 111$ min ein Geschwindigkeitswert $v_{z,\max}$ von 0,5 cm/s gemessen. Durch die Geschwindigkeitsbilder werden die Interpretationen der Intensitätsbilder gestützt: Die Konzentrationspolarisation in den Kanälen wächst vom Modulende zum Moduleinlass.

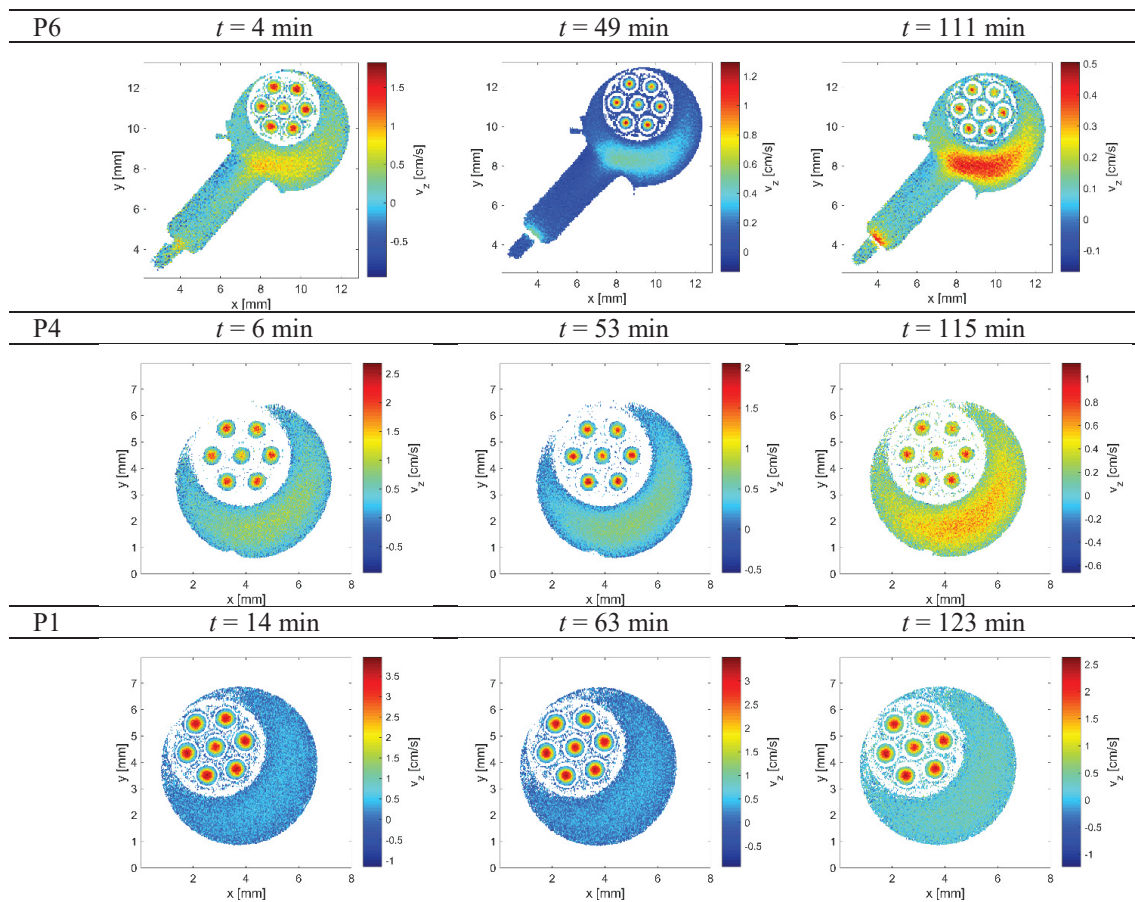


Abbildung 6.4: MRI-Geschwindigkeitsbilder während der Filtration einer Alginatlösung ohne Ca^{2+} . Mit zunehmender Filtrationszeit verringern sich die Strömungsgeschwindigkeiten. Es sind lokale Unterschiede der Geschwindigkeiten entlang z zu erkennen. Während die Geschwindigkeiten an P6 sich auf Maximalgeschwindigkeiten von $v_z = 0,5$ cm/s reduzieren, sind an P1 noch Maximalgeschwindigkeiten von $v_z = 2,5$ cm/s zu sehen.

Die längenabhängigen (z -Richtung) MRI-Messungen wurden zusätzlich für die Filtration von einer Alginatlösung mit Ca^{2+} ($c_{\text{Ca}^{2+}} = 2$ mmol/L) durchgeführt (Abbildung 6.5). Hier wurden ebenfalls Intensitäts- und Geschwindigkeitsbilder an verschiedenen Positionen gemessen. Die Gelschicht, wie sie sich bei der Filtration mit Ca^{2+} an der Membranoberfläche bildet (Kapitel 5.2) zeigt sich in den Intensitätsbildern als dunkler, dünner Kreis an der Membranoberfläche mit entsprechend niedriger Signalintensität. Auch nach 77 min Filtrationszeit ist an P6 kein vollständiges Zusetzen des Feedkanals durch das Alginatgel inklusive Kontrastmittel zu sehen. Das Alginatgel hat kompressible Eigenschaften und quillt ebenfalls. Der innere Feedkanal erscheint weiterhin mit hohen Intensitäten, was auf eine geringere Konzentration an Alginatmolekülen hinweist.

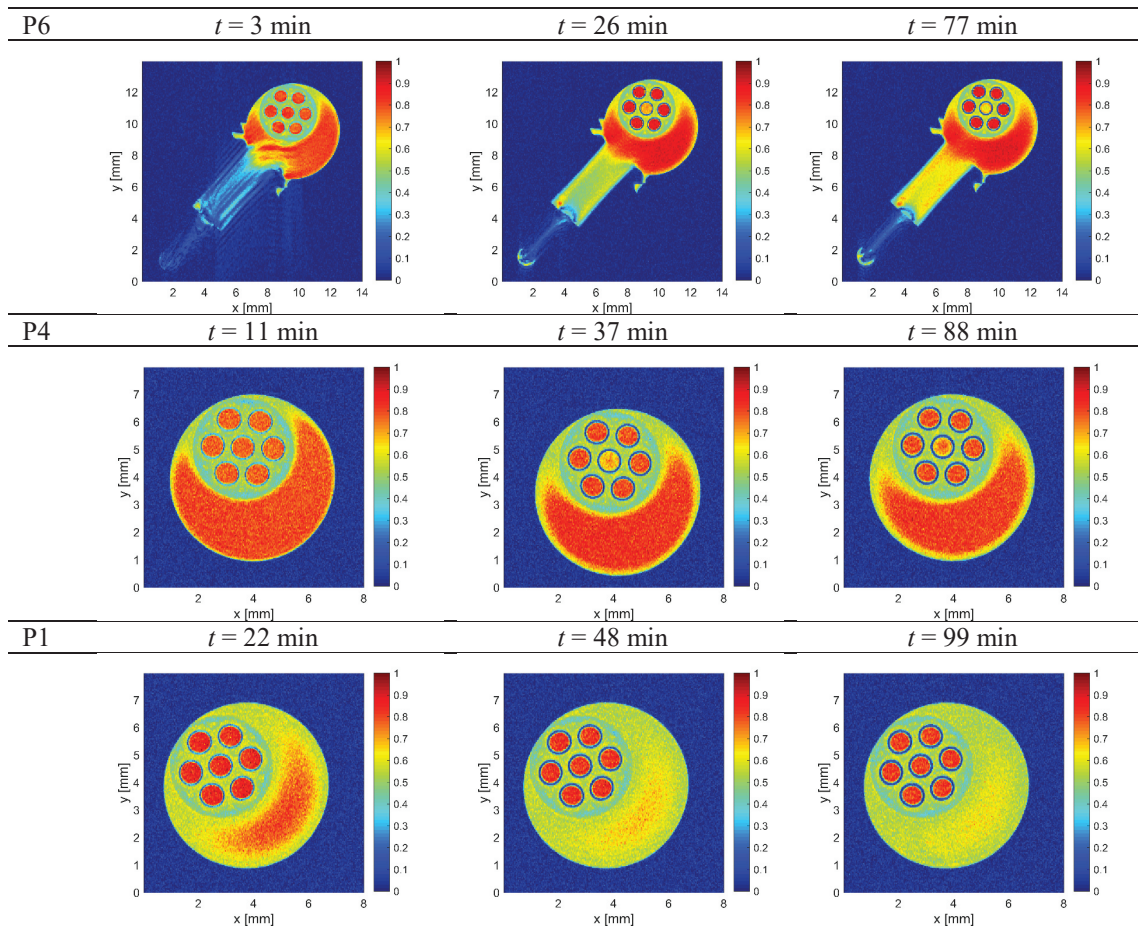


Abbildung 6.5: MRI-Intensitätsbilder während der Filtration einer Alginatlösung mit Ca^{2+} an verschiedenen Positionen entlang z . Es ist nur eine geringe z -Abhängigkeit der Deckschicht zu erkennen. Bei der Filtration von wässrigen Natriumalginatlösungen mit Ca^{2+} entsteht eine Gelschicht (blau), die sich aufgrund der adhäsiven Eigenschaften nicht so leicht von Scherströmungen abtragen lässt.

Auch hier wurden zusätzlich zu den Intensitätsbildern MRI-Geschwindigkeitsbilder während der Filtration gemessen. Zuvor wurde die Membran nach der ersten Filtration jedoch rückgespült und gereinigt. Anschließend wurde ebenfalls bei einem konstanten TMP von 0,7 bar filtriert. Zu Beginn der Filtration zeigen sich hohe Geschwindigkeiten, die sich erwartungsgemäß mit zunehmender Filtrationszeit immer weiter verringern. Durch Setzen eines Schwellenwertes bei der Rekonstruktion der Geschwindigkeitsbilder erscheint die Deckschicht mit zunehmender Filtrationszeit weiß (Abbildung 6.6). Durch die niedrigen Intensitäten, verursacht durch die Anlagerung von Alginat und MagAlg, ist eine Geschwindigkeitsrekonstruktion in diesen Bereichen kaum sinnvoll. Diese weiße Schicht (Gelschicht) wächst für alle z , wie es auch in den Intensitätsbildern beobachtet wurde (Abbildung 6.5). Im nahezu stationären Zustand bei P6 mit 109 min, P4 mit 113 min und P1 mit 122 min sind die Unterschiede der Geschwindigkeiten entlang z zu erkennen. Am Einlass des Moduls sind die Geschwindigkeiten wie bei der Filtration ohne Ca^{2+} am höchsten und verringern sich hin zum Modulende. Diese Unterschiede sind bei der Filtration mit Ca^{2+} aufgrund der Gelschichtbildung nicht so stark ausgeprägt wie bei der Filtration ohne Ca^{2+} .

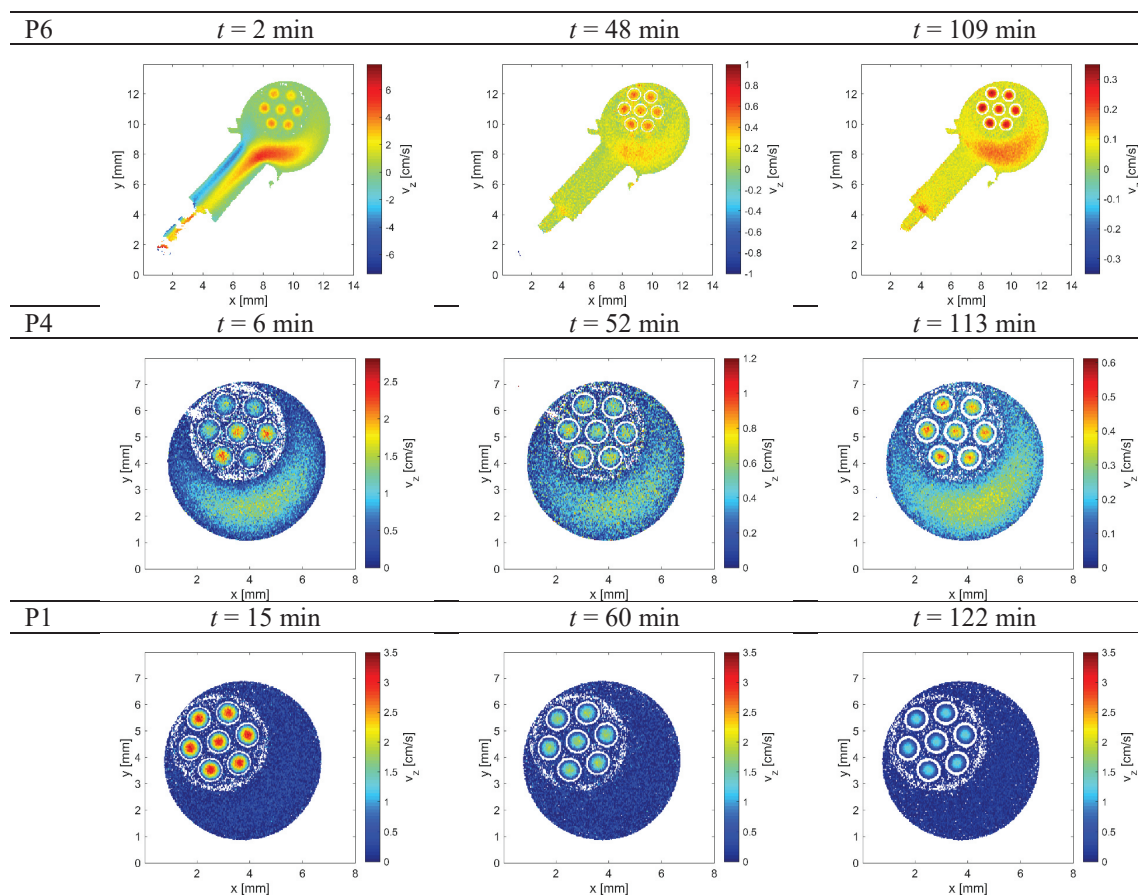


Abbildung 6.6: MRI-Geschwindigkeitsbilder während der Filtration einer Alginatlösung mit Ca^{2+} an verschiedenen Positionen entlang z . Die entstandene Gelschicht ist in den Bildern als weißer Ring an der Membranoberfläche zu sehen. Mit zunehmender Filtrationszeit und wachsender Gelschicht reduzieren sich die Geschwindigkeiten im Membranmodul bei konstantem TMP .

6.3 Rückspülung von Mehrkanalmembranen

Durch die Entwicklung der Foulingschicht während der Filtration müssen Membranen in regelmäßigen Abständen gereinigt werden. Gerade bei Mehrkanalmembranen stellt sich hier die Frage, ob die Kanäle gleichermaßen gereinigt werden oder ob manche Kanäle eventuell zugesetzt bleiben. Gerade beim Kanal im Zentrum der Mehrkanalmembran stellt sich die Frage, ob dieser ausreichend durchströmt wird. Durch MRI-Intensitäts- und Geschwindigkeitsmessungen an Position P5 sollen diese Fragen beantwortet werden. Zunächst werden die einzelnen Reinigungsschritte definiert:

- 1.) Rückspülung: Nach der Filtration wird zunächst die Rückspülung durchgeführt. Dafür wird der Einlasskanal geschlossen und der Retentatkanal geöffnet. Ein konstanter TMP zwischen Permeat- und Feedkanal wird über eine bestimmte Zeit angelegt. Ziel dieses Schrittes ist es, dass die Foulingschicht sich von der Membranwand ablöst und im Feedkanal frei vorliegt.
- 2.) Kanalspülung: Nach der Rückspülung befindet sich der Großteil der Foulingschicht im Inneren des Feedkanals. Aufgrund des Membranwiderstands können über die Rückspülungen nur bedingt hohe Geschwindigkeiten und damit Scherraten erreicht werden. Aus diesem Grund wird zusätzlich eine Kanalspülung durchgeführt. Dabei wird der Permeatkanal geschlossen und Einlass- sowie

Retentatkanal geöffnet. Mit einem konstanten Druck p_{ein} wird der Feedkanal durchgeströmt und die ausgetragenen Ablagerungen gelangen in einen Auffangbehälter.

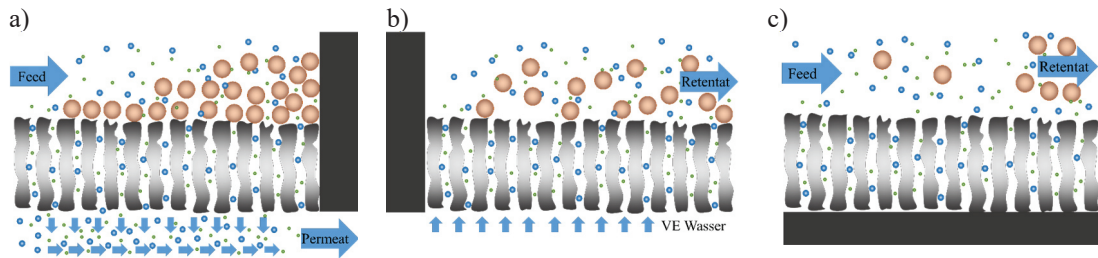


Abbildung 6.7: Verschiedene Stadien bei der Reinigung von Membranen. a) Während der Filtration verringert sich die Filtrationseffizienz durch Ablagerungen. Die Membranen werden gereinigt, indem zunächst b) eine Rückspülung die Ablagerungen von der Membranwand löst. c) Durch die Kanalspülung werden die Ablagerungen aus den Kanälen entfernt.

Aufgrund der unterschiedlichen Ablagerungseigenschaften ist davon auszugehen, dass sich die Rückspülungen bei Filtrationen von Natriumalginat mit und ohne Ca^{2+} unterscheiden. Zunächst wurde das Rückspülverhalten für Filtrationen von Natriumalginat ohne Ca^{2+} analysiert, bei denen am Ende der Filtrationen eine Ansammlung an Alginatmolekülen im Feedkanal zu beobachten ist (Abbildung 6.8 a)). Die Rückspülung wurde bei einem TMP von 0,5 bar und einer Rückspülzeit von $t = 1 \text{ min } 42 \text{ s}$ mit VE Wasser durchgeführt. Während der Rückspülung wurden MRI-Geschwindigkeitsbilder v_z gemessen (Abbildung 6.8 b)).

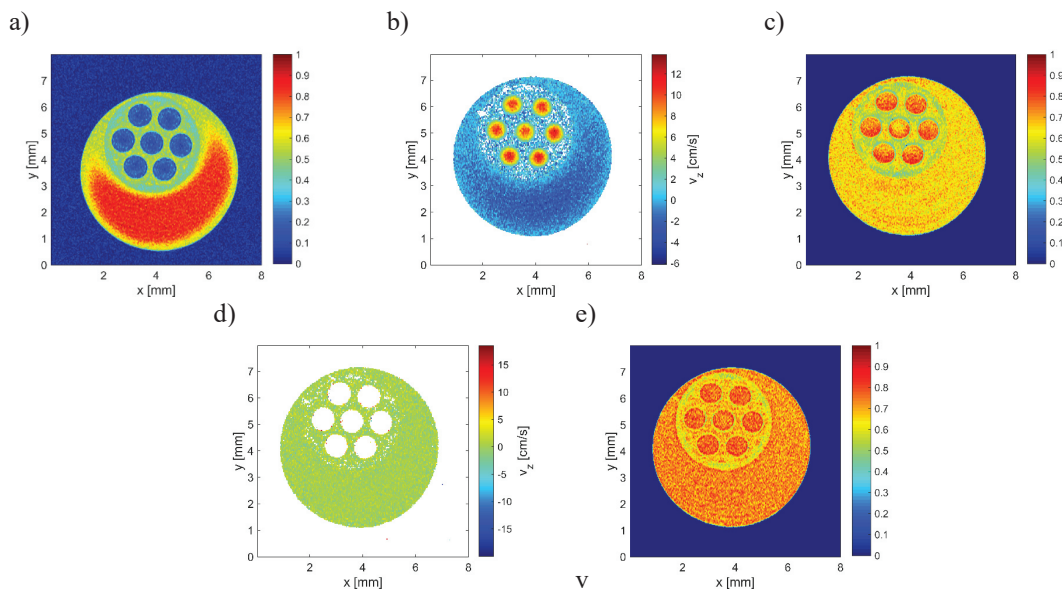


Abbildung 6.8: Rückspülung und Kanalspülung einer Multikanalmembran nach der Filtration mit einer Natriumalginatlösung ohne Ca^{2+} an der Position P5 des Filtrationsmoduls. a) Intensitätsbild am Ende der Filtration und b) Geschwindigkeitsbild während der Rückspülung. c) Intensitätsbild nach der Rückspülung und d) Geschwindigkeitsbild während der Kanalspülung. e) Intensitätsbild nach der Kanalspülung.

Das VE-Wasser fließt im Permeatkanal in negativer z -Richtung ein und strömt durch die Membran in die Feedkanäle in positiver z -Richtung hin zum Retentatenauslass (Abbildung 6.8 b)). Die Kanäle wurden sehr gleichmäßig durchströmt. Die Geschwindigkeitsverteilungen in den Feedkanälen unterscheiden sich nicht sehr deutlich. Nach der Rückspülung (Abbildung 6.8 c)) stellten sich hohen Intensitätswerte in den Feedkanälen ein, weshalb davon auszugehen ist, dass die Ablagerungen aus den Kanälen entfernt wurden. Nach

der Rückspülung wurde eine Kanalspülung mit $p_{\text{ein}} = 0,7$ bar durchgeführt, indem der Permeatkanal geschlossen und der Feedkanal sowie der Retentatkanal geöffnet wurden. Während der Kanalspülung wurden MRI-Geschwindigkeitsbilder gemessen (Abbildung 6.8 d)). Aufgrund der hohen Geschwindigkeiten sind „Outflow-Artefakte“ in den Kanälen kaum zu vermeiden, weshalb hier keine Geschwindigkeiten gemessen werden konnten. Nach der Kanalspülung wurde ein Intensitätsbild ohne Fluss gemessen, das sowohl in den Feedkanälen als auch im Permeatkanal eine homogene Intensitätsverteilung zeigt (Abbildung 6.8 e)). Mit diesem Versuch konnte gezeigt werden, dass sich auch bei einer polymeren Multikanalmembran die reversible Konzentrationspolarisation in allen Kanälen nach einer Filtration einer Natriumalginatlösung ohne Ca^{2+} mit einem Rückspüldruck von 0,5 bar entfernen lässt.

Das Rückspülverhalten einer Gelschicht unterscheidet sich von der einer eben diskutierten Situation. Nach der Filtration einer Alginatlösung mit Ca^{2+} ist die Gelschicht an der Membranwand deutlich auf den Intensitätsbildern zu erkennen (Abbildung 6.9 a)). Um diese zu entfernen, wurde eine Rückspülung mit einem $\text{TMP} = 0,5$ bar durchgeführt und dabei ein MRI-Geschwindigkeitsbild gemessen (Abbildung 6.9 b)). In diesem Bild sind die Geschwindigkeiten deutlich geringer wie bei der Rückspülung bei der Filtration ohne Ca^{2+} , wodurch aus diesem Bild keine deutlichen Aussagen bezüglich Geschwindigkeitsverteilung abgeleitet werden können. Innerhalb der Gelschichten können Geschwindigkeiten nicht bestimmt werden. Gründe dafür sind zum einen die geringen Intensitätswerte aufgrund der erhöhten Konzentration von MagAlg und zum anderen die sehr geringen Geschwindigkeiten. Die Gelschichten erscheinen daher in den Geschwindigkeitsbildern mit „keinen“ Werten (in Falschfarbendarstellung weiß) und zeigen eine Vergrößerung im Vergleich zum vorherigen Intensitätsbild. Nach der Rückspülung wurde erneut ein Intensitätsbild gemessen, das die Quellung der Gelschicht verdeutlicht.

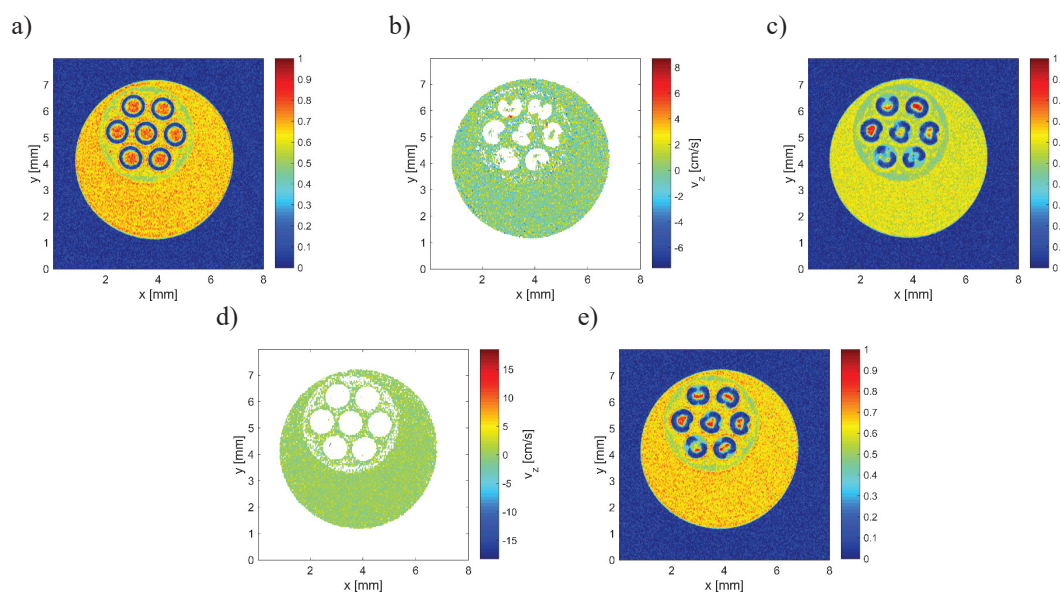


Abbildung 6.9: Rückspülung und Kanalspülung bei einer Filtration von Natriumalginat mit Ca^{2+} : a) Intensitätsbild nach der Filtration an der Position P5 des Filtrationsmoduls. b) Geschwindigkeitsbild während der Rückspülung. c) Intensitätsbild nach der Rückspülung und d) Geschwindigkeitsbild während der Kanalspülung. e) Intensitätsbild nach der Kanalspülung. Das Gel konnte nicht aus der Mehrkanalmembran entfernt werden.

Um die Gelschicht aus der Membran auszutragen, wurde eine Kanalspülung mit $p_{\text{ein}} = 0,7$ bar durchgeführt. Während der Spülung konnten im MRI-Geschwindigkeitsbild keine Geschwindigkeiten in den Kanälen identifiziert werden, was wieder an den hohen Geschwindigkeiten und dem daraus resultierenden „Outflow-Artefakt“ liegt. Nach der Kanalspülung wurde die Gelschicht nicht ausgetragen. Anders als bei der Konzentrationspolarisation besitzt das Gel höhere adhäsive Eigenschaften, wodurch die Rückspülung bzw.

Kanalspülung erschwert wurden. Eine einfache Rückspülung mit einer $TMP = 0,5$ bar und einer anschließenden Kanalspülung mit $p_{\text{ein}} = 0,7$ bar reichte nicht aus, um das Filtrationsmodul vollständig zu reinigen. Aus diesem Grund wurde ein weiterer Rückspülzyklus mit einem erhöhten $TMP = 1,2$ bar durchgeführt. In dem gemessenen MRI-Geschwindigkeitsbild während der Rückspülung (Abbildung 6.10 a)) und dem anschließend gemessenen Intensitätsbild ohne Fluss (Abbildung 6.10 b)) ist die Quellung der Gelschicht zu erkennen. Eine vollständige Ablösung ist hier jedoch auch hier nicht zu sehen, weshalb anschließend eine Kanalspülung mit $p_{\text{ein}} = 0,7$ bar durchgeführt wurde. Wieder sind die Geschwindigkeiten in den Kanälen sehr hoch (Abbildung 6.10 c)). Nach der Kanalspülung waren 5 der 7 Feedkanäle frei (Abbildung 6.10 d)). Um auch die letzten Kanäle vollständig zu reinigen, wurde eine weitere Rückspülung mit $TMP = 1,2$ bar durchgeführt (Abbildung 6.10 e)). Nach der Rückspülung zeigte das Intensitätsbild ohne Fluss (Abbildung 6.10 f)) hohe Intensitätswerte in den Feedkanälen, was eine vollständige Reinigung der Membran nahelegt.

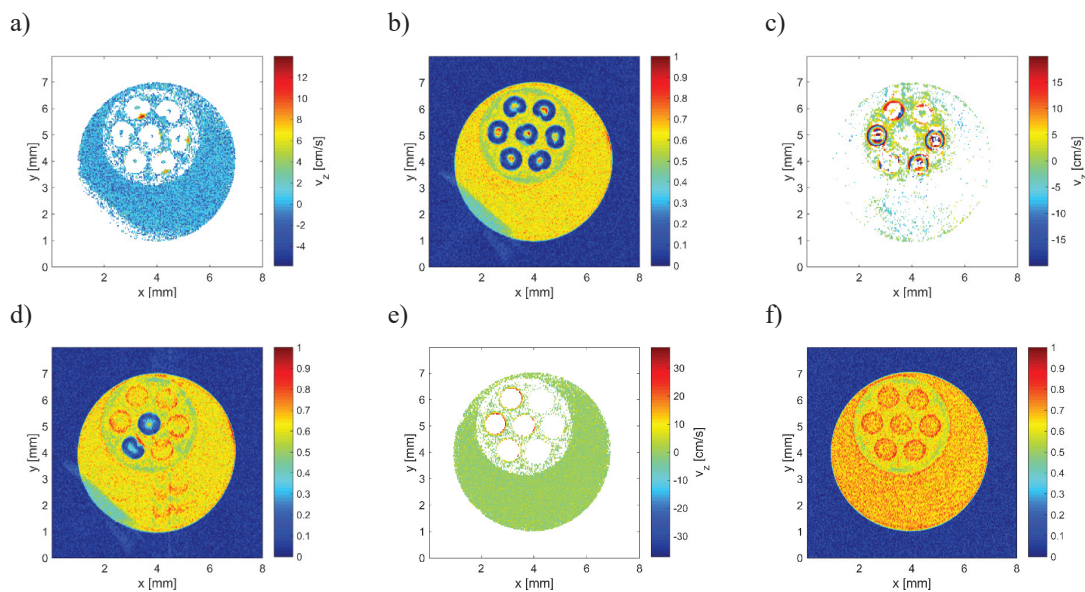


Abbildung 6.10: Rückspülung und Kanalspülung nach der Filtration einer Alginat- Ca^{2+} -Lösung an der Position P5 des Filtrationsmoduls. a) Geschwindigkeitsbild während der Rückspülung mit einem $TMP = 1,2$ bar und b) Intensitätsbild nach der Rückspülung. Die Deckschicht konnte nicht entfernt werden. c) Geschwindigkeitsbild während der darauffolgenden Kanalspülung und d) Intensitätsbild nach der Kanalspülung. In 5 von 7 Kanälen konnte die Gelschicht entfernt werden. Für eine vollständige Reinigung wurde eine weitere Rückspülung mit $TMP = 1,2$ bar durchgeführt und ein e) MRI-Geschwindigkeitsbild gemessen. f) Nach der Rückspülung waren alle Kanäle vollständig gereinigt.

Für die vollständige Reinigung des Filtrationsmoduls werden bei einer Gelschicht höhere Drücke (mehr Energie) benötigt als bei einer Konzentrationspolarisation. Auch wenn die Ablagerungseigenschaften sich nur gering auf den Permeatfluss auswirken [7], ist die Rückspülbarkeit für verschiedene Foulingarten deutlich unterschiedlich. Während sich Konzentrationspolarisationen leicht entfernen lassen, haften Gelschichten besser an der Membranwand, wodurch höhere Scherraten und Drücke zur Entfernung benötigt werden. Die CS-MRI ermöglichte die orts- und zeitaufgelöste Charakterisierung von Reinigungsprozessen auch von Mehrkanalmembranen. Die Frage, ob der mittlere Kanal bei Reinigungsvorgängen ebenfalls durchströmt wird, konnte in diesem Kapitel beantwortet werden.

6.4 Biofouling durch Filtration einer tryptischen Sojabrühre

Biomasseablagerungen während Ultrafiltrationen wurden mit Hilfe der CS-MRI-Methode untersucht, wobei tryptische Sojabrühre zur Stimulierung des Wachstums von Mikroorganismen in der Feedlösung verwendet wurde. Wachsende Deckschichten waren über eine reduzierte T_1 -Relaxationszeit messbar. Die klassischen integralen Filtrationsparametern wie Permeatfluss J , Transmembrandruck TMP und die integrale Permeabilität L_P ergänzten die MRI-Messungen, um das Foulingverhalten umfassend zu charakterisieren. Während des dreitägigen Wachstums wurde in beiden, mikroskopischen und integralen, Messungen eine Veränderung des Filtrationsprozesses beobachtet, wobei L_P mit zunehmender Biomasseablagerung mit der Zeit abnahm. Nach dem Abbruch der Filtration und der damit verbundenen Reduktion des TMP löste sich die Biomasse von der Membranwand ab und verteilte sich im Feedkanal. Die Geschwindigkeits- und Intensitätsmessungen mittels CS-MRI eröffnen neue Möglichkeiten für die Untersuchung von Biofouling in Filtrationsmembranen. Die Ergebnisse wurden in [57] veröffentlicht, die Veröffentlichung findet sich am Ende dieser Arbeit.

Journal of Membrane Science 594 (2020) 117437



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Membrane Science

journal homepage: www.elsevier.com/locate/memsci



Characterization of biofilm distribution in hollow fiber membranes using Compressed Sensing Magnetic Resonance Imaging



J.W. Simkins^a, S. Schuhmann^b, G. Guthausen^b, M. Heijnen^c, S.L. Codd^a, J.D. Seymour^{a,*}

^a Montana State University (MSU), Chemical & Biological Engineering Department and Mechanical & Industrial Engineering Department, MT, 59717, Bozeman, USA

^b Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute of Mechanical Process Engineering and Mechanics and Engler Bunte Institute, Chair of Water Chemistry and Water Technology, 76131, Karlsruhe, Germany

^c Inge GmbH, Flurstrasse 27, 86926, Greifenberg, Germany

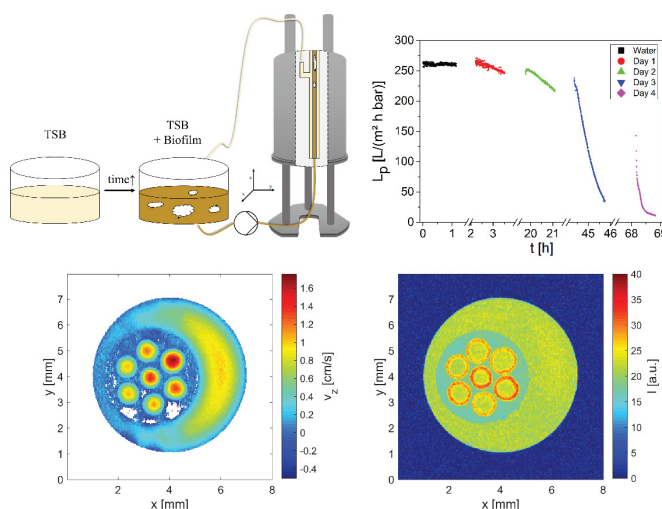


Abbildung 6.11: Ausschnitt aus der Veröffentlichung [57]. Biofouling wurde induziert, indem eine tryptische Sojabrühre über mehrere Tage im Kreis filtriert wurde. Nach etwa drei Tagen wurde sowohl eine Veränderung der makroskopischen Filtrationsparameter wie J , TMP und L_P als auch in den MR-Bildern in Form von Ablagerungen auf der Membranwand beobachtet. Die vollständige Veröffentlichung befindet sich am Ende dieser Arbeit.

7 Schlussfolgerungen und Ausblick

Hauptgegenstand dieser Arbeit war die Charakterisierung von Ultrafiltrationen mittels CS-MRI sowie die Untersuchung verschiedener Foulingmechanismen in keramischen Hohlfasermembranen und polymeren Multikanalmembranen. Zunächst wurde die CS-Methode am MRI-Gerät realisiert und die notwendigen Parameter optimiert. Diese Art der schnellen Bildgebung erlaubte eine adäquate zeit- und orts aufgelöste Untersuchung von Filtrationen in Hohlfasermembranen. Während der Filtration mittels polymeren Multikanalmembranen wurden zusätzlich zu den MRI-Intensitätsmessungen MRI-Geschwindigkeitsmessungen durchgeführt, um über Geschwindigkeitsverteilungen in den Kanäle Informationen zur Durchströmung zu erhalten. Im letzten Kapitel der Arbeit wurde die Auswirkung von Biofouling in Multikanalmembranen, das über eine tryptische Sojabrühe induziert wurde, gezeigt. Die Ergebnisse sowie weiterführende Überlegungen sind im Folgenden zusammengefasst:

1.) Realisierung und Optimierung einer CS-MRI-Methode

CS wurde an einem 200 MHz, Avance III μ -Imagingsystem der Firma Bruker realisiert und die Pulssequenzen so modifiziert, dass die Phasenschritte individuell über extern gerechneten Listen definiert werden konnten. Diese Listen wurden in einem externen MATLAB[®] Skript über verschiedene Abtaststrategien realisiert und in die Software ParaVision6 eingelesen. Als Messobjekt wurde zum einen eine Multikanalmembranphantom verwendet, um die Anwendbarkeit für Filtrationsexperimente zu erkunden. Für die Messungen mit der „sparseMRI“ Abtaststrategie und dem „sparseMRI“-Rekonstruktionsalgorithmus wurde eine gute Bildqualität bei ausreichend kurzer Messzeit erreicht. Dabei wurden die Messungen auf bis zu 25% der konventionellen Messzeit bei geringer Bildqualitätsreduktion reduziert. Ein wesentlicher und immer wieder diskutierter Punkt ist die Frage nach der Detailtreue bei CS. Eine Traube zeigt feine Strukturierungen, so dass sie als Messobjekt herangezogen wurde, um die Anwendbarkeit von CS bei Objekten mit ausgeprägten Feinstrukturen zu demonstrieren. Auch hier führte CS zu einer Verkürzung der Messzeit um 31,25% bei nahezu gleicher Bildqualität. Die Qualität von CS-Geschwindigkeitsmessungen wurde anhand von Strömungen in einer Multikanalmembran quantifiziert, indem der Fehler in einem Kanal berechnet wurde. Auch hier führte CS erfolgreich zu einer Reduktion der Messzeit. Schnelle 3D CS-MRI-Messungen wurden über eine Kombination aus Partial-FT und CS sowie über die Box-Muller-Methode durchgeführt. Beide Methoden erlaubten 3D MRI-Messungen an einer kernlosen Traube mit einer hohen Bildqualität. Bei einer Reduktion der Messzeit auf 25% zeigten sich jedoch die Grenzen der 3D CS-MRI: Details verschwinden zunehmend, die für eine vollständige Charakterisierung des Objekts jedoch wesentlich sind.

Die 2D CS-Parameter wurden konkret für ein Membranphantom optimiert. Diese Parameter konnten auch bei der Traube erfolgreich angewendet werden. Dennoch stellt sich weiterhin die Frage, ob sich bessere CS-Parameter für andere Objekte finden lassen, oder diese allgemein zu optimalen Werten führen. Studien an einer Vielzahl von unterschiedlich strukturierten Objekten müssen zur Beantwortung dieser Frage durchgeführt werden. 3D Messungen auch an verfahrenstechnisch interessanten Objekten und Prozessen rücken in den Bereich des Möglichen, wenn CS und diverse Abtaststrategien optimiert werden. Um eine Bildqualitätssteigerung zu erreichen, könnte der Ansatz eines „Poisson-disk“ Abtaststrategie gewählt werden [82, 83]. Hier wird verhindert, dass durch das zufällige Abtasten große Lücken entstehen, die zu ausgeprägten Bildartefakten führen würden. Auch bei den Rekonstruktionsalgorithmen werden gegenwärtig im Bereich der Signalverarbeitung immer neue Methoden entwickelt, deren Übertragbarkeit auf MRI geprüft werden muss.

2.) Filtration in keramischen Hohlfasermembranen: Anwendung der CS-MRI-Methode

Die CS-RARE-Pulssequenz erlaubte kurze Messzeiten bei relativ großen Wiederholzeiten T_R . Ultrafiltrationen konnten so *in-situ* orts- und zeitaufgelöst gemessen und quantitativ analysiert werden. Die radialen Intensitätsprofile wurden modelliert, um die Geometrie und Beschaffenheit der Ablagerung zu beschreiben. Die charakteristischen Dicken der Ablagerungen wurden mit einer exponentiellen Wachstumsfunktion mit einer charakteristischen Zeitkonstante beschrieben. Flussunterbrechungsexperimente zeigten die Reversibilität der Ablagerungen, so dass eine eindeutige Interpretation der Strukturen in den MR-Bildern möglich wurde: Gelschichten und einfache Konzentrationsgradienten, d.h. Konzentrationspolarisation, finden sich in den Hohlfasermembranen bei der Filtration von wässrigen Natriumalginatlösungen mit und ohne CaCl_2 . Da die Deckschichtbildung druckabhängig ist und der Transmembrandruck eine Funktion der Länge der Membran ist, wurde in beiden Fällen der Filtration eine Höhenabhängigkeit mit MRI gemessen. Mit der gleichen Modellierung der Daten wurden die Ablagerungen als Funktion der Filtrationszeit und der Membranlänge gemessen.

3.) Charakterisierung von polymeren Multikanalmembranen mittels schneller MRI-Messungen:

μCT - und MR-Bilder zeigen die Struktur der inneren Poren von polymeren Multikanalmembranen auf unterschiedlichen Längenskalen. Lufteinschlüsse im Inneren der Membran und deren Veränderung durch diffusiven und konvektiven Transport wurden mittels MRI beobachtet und quantifiziert. Als Modellsubstanz wurden wieder wässrige Natriumalginatlösungen mit und ohne CaCl_2 verwendet. Auch in den Mehrkanalmembranen wurden Konzentrationspolarisation und Gelschichtbildung beobachtet. Das Kontrastmittel MagAlg verbesserte auch hier den Bildkontrast zwischen Feed-Lösung und Foulingschicht, was die detaillierte Charakterisierung der Ablagerung in den Mehrkanalmembranen ermöglicht. Der mittlere Kanal setzte sich bei der Filtration nicht so stark zu wie die äußeren Kanäle.

Die Geschwindigkeitsfelder innerhalb der Membran wurden mittels flusskodierender MRI gemessen. Das Verhältnis des Volumenstroms in einem einzelnen Kanal zum Gesamtvolumenstrom wurde zur Quantifizierung der Filtrationsleistung in jedem der sieben Kanäle herangezogen. In den äußeren Kanälen ist die Filtrationsleistung gleich, während im mittleren Kanal etwas höhere Volumenströme beobachtet werden. Der geringe Unterschied zwischen dem mittleren Kanal und den umgebenden Kanälen bleibt über die gesamte Filtrationszeit erhalten. Die transversalen Geschwindigkeiten (v_x und v_y) sind um den Faktor 50 niedriger im Vergleich zu den Geschwindigkeiten entlang der Membran (v_z) und konnten innerhalb der Membranporen bestimmt werden.

Das Strömungsprofil, d.h. die radial gemittelten Geschwindigkeiten v_z , ändert sich während der Filtration von wässrigen Natriumalginatlösungen ohne Ca^{2+} zu einem spitzeren Strömungsprofil zur Mitte des Kanallumens hin, was auf die Viskositätsänderungen während der Konzentrationspolarisation zurückzuführen ist und auch für keramische Hohlfasermembranen beobachtet wurde. Für die Filtration von wässrigen Natriumalginatlösungen mit Ca^{2+} ist der Fluss durch ein Hagen-Poiseuille-Strömungsprofil über die gesamte Filtration beschreibbar.

Die Längenabhängigkeit der Ablagerungen entlang der Mehrkanalmembran (z -Richtung) entspricht der Beobachtungen an keramischen Hohlfasermembranen. Am Einlass der Mehrkanalmembran wurden gerade bei der Filtration ohne Ca^{2+} geringere Deckschichthöhen beobachtet als am Modulende. Bei der Filtration mit Ca^{2+} verteilte sich die Gelschicht gleichmäßiger entlang z aufgrund der größeren adhäsiven Wechselwirkungen der Makromoleküle mittels Ca^{2+} untereinander und mit der Membranwand.

Nach den Filtrationen wurden Rückspülexperimente durchgeführt, die die erwarteten Unterschiede bei der Reinigung ergaben. Nach der Filtration von wässrigen Natriumalginatlösungen ohne Ca^{2+} konnte die Membran mit geringen Drücken vollständig gereinigt werden. Nach der Filtration von wässrigen Natriumalginatlösungen mit Ca^{2+} war für den Austrag der Gelschicht ein höherer Rückspüldruck notwendig.

Polymere Membranen entwickeln sich immer weiter, wobei neben neuen Materialien auch neue Membrangeometrien entstehen. Die Strömungsfelder in den Membranen werden meist simuliert, sind jedoch in realen Messungen nur schwer zugänglich. Hier bietet sich die CS-MRI an, um Strömungsfelder auch in komplexeren Geometrien zu messen und zur Validierung der Simulationen heranzuziehen.

4.) Untersuchung von Biofouling in polymeren Multikanalmembranen:

Eine wässrige TSB-Lösung wurde verwendet, um das Wachstum von Mikroorganismen aus der Umgebung zu induzieren. Die Ablagerungen der Biomasse in den Kanälen einer Multikanalmembran während der Filtration sowie ihr Einfluss auf die Filtrationseffizienz wurde mikroskopisch mit Hilfe der CS-MRI und makroskopisch über Parameter wie Transmembrandruck und Permeatfluss charakterisiert. Die Biofouling-Schicht an den Oberflächen der Multikanalmembran induzierte einen exponentiellen Anstieg des Transmembrandrucks und eine Abnahme des Permeatflusses, was auf eine Effizienzreduzierung der Membran hinweist. Die Biomasse war aufgrund der reduzierten longitudinalen Relaxationszeit T_1 in den dominant T_1 -gewichteten MR-Bildern direkt sichtbar. Die Abnahme des Transmembrandruckes während der Filtration verursachte eine allmähliche Ablösung der Biomasse von den Kanalwänden und eine Ausbreitung über das gesamte Lumen. Dieses Phänomen erwies sich ähnlich der Konzentrationspolarisation als reversibel, wobei die lockeren Verbindungen bei der Wiederaufnahme der Filtration erneut an den Membranwänden akkumulierten. Insgesamt konnten durch CS-MRI-Messungen das räumliche und zeitliche Verhalten des Wachstums der von Biomasseablagerungen in Multikanalmembranen gezeigt werden.

Bei der Filtration und ihrer Modellierung stellen sich Fragen nach Diffusionskoeffizienten in Ablagerungen und im Feed. Orts- und zeitaufgelöste Diffusionsmessungen z.B. über die „Diffusion Imaging“ (DI) Pulssequenz bieten hier ein hohes Potential. Die langen Messzeiten der DI können über CS-Methoden reduziert werden. Auch kann CS-MRI bei der Filtration in nicht zylindrischen Membrangeometrien genutzt werden. Weiter stellen sich Fragen nach der Beschreibung der Ablagerungen bei komplexeren Feedlösungen mit Anteilen kompressibler Partikeln und mit Makromolekülen. Wie verändern sich die Foulingmechanismen? Können diese komplexen Feed-Systeme mit gängigen Modellen wie beispielsweise Konzentrationspolarisation oder Gelschichtbildung beschrieben werden? Können makroskopische Filtrationsparameter und mikroskopische Beobachtungen in einem Bild oder Modell beschrieben werden? Diese Fragen brauchen zu ihrer Beantwortung eine solide Basis an Daten, die CS-MRI liefern kann.

8 Literaturverzeichnis

- [1] A. Sonune, R. Ghate, *Developments in wastewater treatment methods*, Desalination, 167 (2004) 55-63.
- [2] W.L. Ang, A.W. Mohammad, N. Hilal, C.P. Leo, *A review on the applicability of integrated/hybrid membrane processes in water treatment and desalination plants*, Desalination, 363 (2015) 2-18.
- [3] R. Van Reis, A. Zydney, *Membrane separations in biotechnology*, Current Opinion in Biotechnology, 12 (2001) 208-211.
- [4] B. Girard, L. Fukumoto, *Membrane processing of fruit juices and beverages: a review*, Critical Reviews in Food Science Nutrition, 40 (2000) 91-157.
- [5] W. Guo, H.-H. Ngo, J. Li, *A mini-review on membrane fouling*, Bioresource technology, 122 (2012) 27-34.
- [6] G.G. Geesey, *Biofouling and biocorrosion in industrial water systems*, CRC Press, 1994.
- [7] 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.
- [8] F. Arndt, H.-J. Heidebrecht, N. Schork, S. Schuhmann, U. Kulozik, S. Schütz, H. Nirschl, G. Guthausen, *Deposit layer formation during skim milk dead-end filtration with ceramic hollow fiber membranes using magnetic resonance imaging*, in: J. van Duynhoven, G. Guthausen (Eds.) Proceedings of the XIII International Conference on the Applications of Magnetic Resonance in Food Science, impublications, MR in Food 2016, 2016, pp. 55-59.
- [9] 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.
- [10] D.J. Holland, D.M. Malioutov, A. Blake, A.J. Sederman, L.F. Gladden, *Reducing data acquisition times in phase-encoded velocity imaging using compressed sensing*, J Magn Reson, 203 (2010) 236-246.
- [11] J. Paulsen, V.S. Bajaj, A. Pines, *Compressed sensing of remotely detected MRI velocimetry in microfluidics*, J Magn Reson, 205 (2010) 196-201.
- [12] A.B. Tayler, D.J. Holland, A.J. Sederman, L.F. Gladden, *Exploring the Origins of Turbulence in Multiphase Flow Using Compressed Sensing MRI*, Physical Review Letters, 108 (2012).
- [13] J.L. Paulsen, H. Cho, G. Cho, Y.Q. Song, *Acceleration of multi-dimensional propagator measurements with compressed sensing*, Journal of Magnetic Resonance, 213 (2011) 166-170.
- [14] H.T. Fabich, M. Benning, A.J. Sederman, D.J. Holland, *Ultrashort echo time (UTE) imaging using gradient pre-equalization and compressed sensing*, J Magn Reson, 245 (2014) 116-124.
- [15] A.B. Tayler, M. Benning, A.J. Sederman, D.J. Holland, L.F. Gladden, *Ultrafast magnetic-resonance-imaging velocimetry of liquid-liquid systems: Overcoming chemical-shift artifacts using compressed sensing*, Physical Review E, 89 (2014).
- [16] E. von Harbou, H.T. Fabich, M. Benning, A.B. Tayler, A.J. Sederman, L.F. Gladden, D.J. Holland, *Quantitative mapping of chemical compositions with MRI using compressed sensing*, J Magn Reson, 261 (2015) 27-37.
- [17] A. Tolouee, J. Alirezaie, P. Babyn, *Compressed sensing reconstruction of cardiac cine MRI using golden angle spiral trajectories*, Journal of Magnetic Resonance, 260 (2015) 10 - 19.
- [18] N.P. Ramskill, I. Bush, A.J. Sederman, M.D. Mantle, M. Benning, B.C. Anger, M. Appel, L.F. Gladden, *Fast imaging of laboratory core floods using 3D compressed sensing RARE MRI*, J Magn Reson, 270 (2016) 187-197.
- [19] J.A. Rioux, S.D. Beyea, C.V. Bowen, *3D single point imaging with compressed sensing provides high temporal resolution R_2^* mapping for in vivo preclinical applications*, MAGMA, 30 (2017) 41-55.
- [20] D.W. de Kort, A. Reci, N.P. Ramskill, M. Appel, H. de Jong, M.D. Mantle, A.J. Sederman, L.F. Gladden, *Acquisition of spatially-resolved displacement propagators using compressed sensing APGSTE-RARE MRI*, Journal of Magnetic Resonance, 295 (2018) 45-56.
- [21] M. Cheryan, *Ultrafiltration and microfiltration handbook*, CRC press, 1998.
- [22] F. Frimmel, A. Gorenflo, P. Lipp, F. Saravia, *Aufbereitung wässriger Lösungen durch Membranverfahren*, in: K.I.o. Technology (Ed.), 2014.
- [23] T. Melin, R. Rautenbach, *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Springer Berlin Heidelberg, 2013.
- [24] F. Siebert, *Untersuchungen zum Foulingverhalten keramischer Hohlfasermembranen*, Karlsruher Institut für Technologie (KIT), Karlsruhe, 2017.

- [25] M. Heijnen, R. Winkler, P. Berg, *Optimisation of the geometry of a polymeric Multibore® ultrafiltration membrane and its operational advantages over standard single bore fibres*, *Desalination and Water Treatment*, 42 (2012) 24-29.
- [26] A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi, A.M.S. Requena, *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, Taylor & Francis, 2008.
- [27] Inge GmbH, *Selected UF References*.
http://www.inge.basf.com/ev/internet/inge/de/function/conversions:/publish/content/inge/Referenzen/Reference_List.pdf, 2018 (accessed 20 April 2018).
- [28] N. Emmerichs, *Untersuchung der Wechselwirkungen von Mangan- und Calciumionen mit Alginat von Algen und von verschiedenen mucoiden Stämmen des Bakteriums Pseudomonas aeruginosa*, Universität Duisburg-Essen, Duisburg, 2004.
- [29] 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.
- [30] S. Lee, M. Elimelech, *Relating organic fouling of reverse osmosis membranes to intermolecular adhesion forces*, *Environmental Science & Technology*, 40 (2006) 980-987.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] Q. Xu, G.K. Pearce, R.W. Field, *Pressure driven inside feed (PDI) hollow fibre filtration: Optimizing the geometry and operating parameters*, *Journal of Membrane Science*, 537 (2017) 323-336.
- [34] J. Pinnekamp, H. Friedrich, *Membrantechnik für die Abwasserreinigung*, FIW Verlag, Aachen, 2003.
- [35] H. Reihanian, C.R. Robertson, A.S. Michaels, *Mechanisms of Polarization and Fouling of Ultrafiltration Membranes by Proteins*, *Journal of Membrane Science*, 16 (1983) 237-258.
- [36] S. Schuhmann, G. Guthausen *Produkt- und Prozesscharakterisierung mittels NMR-Messmethoden*, *Chemie in unserer Zeit*, ciuz.202000009R1, in press (2020).
- [37] B. Blümich, *k and q Dedicated to Paul Callaghan*, *J Magn Reson*, 267 (2016) 79-85.
- [38] P.T. Callaghan, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*, Oxford University Press, New York, 1991.
- [39] B. Blümich, *NMR Imaging of Materials*, Clarendon Press; Oxford University Press, Oxford; New York, 2000.
- [40] R. Kimmich, *NMR - Tomography Diffusometry Relaxometry*, Springer Verlag, Berlin, 1997.
- [41] G. Zoppellaro, A. Kolokithas-Ntoukas, K. Polakova, J. Tucek, R. Zboril, G. Loudos, E. Fragogeorgi, C. Diwojky, K. Tomankova, K. Avgoustakis, D. Kouzoudis, A. Bakandritsos, *Theranostics of Epitaxially Condensed Colloidal Nanocrystal Clusters, through a Soft Biomineralization Route*, *Chemistry of Materials*, 26 (2014) 2062-2074.
- [42] A. Haase, J. Frahm, D. Matthaei, W. Hanicke, K.D. Merboldt, *Flash Imaging - Rapid Nmr Imaging Using Low Flip-Angle Pulses*, *J Magn Reson*, 67 (1986) 258-266.
- [43] R.R. Ernst, *Sensitivity enhancement in magnetic resonance*, *Advances in Magnetic and Optical Resonance*, Elsevier, 1966, pp. 1-135.
- [44] J.S. Waugh, *Sensitivity in Fourier Transform Nmr Spectroscopy of Slowly Relaxing Systems*, *Journal of Molecular Spectroscopy*, 35 (1970) 298-305.
- [45] D. Gross, K. Zick, T. Oerther, *Velocity Imaging in Material Science*, in: B.B. GmbH (Ed.), 2004.
- [46] E. Kossel, B. Buhai, R. Kimmich, *Mapping of Flow and Acceleration with NMR Microscopy Techniques*, *Modern Magnetic Resonance*, Springer, 2008, pp. 157-162.
- [47] M.D. Chouhan, M.F. Lythgoe, R.P. Mookerjee, S.A. Taylor, *Vascular assessment of liver disease-towards a new frontier in MRI*, *Br J Radiol*, 89 (2016) 20150675.
- [48] J. Cuppen, A. van Est, *Reducing MR imaging time by one-sided reconstruction*, *Magnetic Resonance Imaging*, 5 (1987) 526-527.
- [49] E.M. Haacke, E.D. Lindskog, W. Lin, *A Fast, Iterative, Partial-Fourier Technique Capable of Local Phase Recovery*, *J Magn Reson*, 92 (1991) 126-145.
- [50] J. Pauly, *Partial k-space reconstruction*.
http://users.fmrib.ox.ac.uk/~karla/reading_group/lecture_notes/Recon_Pauly_read.pdf, 2005 (accessed 30.01.2020).

- [51] G. Mcgibney, M.R. Smith, S.T. Nichols, A. Crawley, *Quantitative-Evaluation of Several Partial Fourier Reconstruction Algorithms Used in Mri*, Magnetic Resonance in Medicine, 30 (1993) 51-59.
- [52] J. Chen, L. Zhang, J. Luo, Y. Zhu, *MRI reconstruction from 2D partial k-space using POCS algorithm*, in: 2009 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, IEEE, 2009, pp. 1-4.
- [53] D.L. Donoho, *Compressed sensing*, IEEE T. Inform. Theory, 52 (2006) 1289-1306.
- [54] E.J. Candès, J. Romberg, T. Tao, *Robust uncertainty principles: Exact signal reconstruction from highly incomplete frequency information*, IEEE T. Inform. Theory, 52 (2006) 489-509.
- [55] E.J. Candès, T. Tao, *Near-optimal signal recovery from random projections: Universal encoding strategies?*, IEEE T. Inform. Theory, 52 (2006) 5406-5425.
- [56] S. Schuhmann, N. Schork, K. Beller, H. Nirschl, T. Oerther, G. Guthausen, *In-situ characterization of deposits in ceramic hollow fiber membranes by compressed sensing RARE-MRI*, AIChE Journal, 64 (2018) 4039-4046.
- [57] J.W. Simkins, S. Schuhmann, G. Guthausen, M. Heijnen, S.L. Codd, J.D. Seymour, *Characterization of biofilm distribution in hollow fiber membranes using Compressed Sensing Magnetic Resonance Imaging*, Journal of Membrane Science, 594 (2020) 117437.
- [58] M. Lustig, D. Donoho, J.M. Pauly, *Sparse MRI: The application of compressed sensing for rapid MR imaging*, Magnetic Resonance in Medicine, 58 (2007) 1182-1195.
- [59] M. Doneva, A. Mutapcic, M. Lustig, *Compressed Sensing (CS) Workshop: Basic Elements of Compressed Sensing*.
https://people.eecs.berkeley.edu/~mlustig/CS/cs_slides.pdf, 2011 (accessed 01.04.2020).
- [60] B. Deka, S. Datta, *Compressed Sensing Magnetic Resonance Image Reconstruction Algorithms*, in, Springer Nature Singapore, 2019.
- [61] M. Lustig, *Compressed Sensing MRI Resources, Software*.
<https://people.eecs.berkeley.edu/~mlustig/Software.html>, 2016 (accessed 01.04.2020).
- [62] L.I. Rudin, S. Osher, E. Fatemi, *Nonlinear Total Variation Based Noise Removal Algorithms*, Physica D, 60 (1992) 259-268.
- [63] S. Boyd, S.P. Boyd, L. Vandenberghe, *Convex optimization*, Cambridge university press, 2004.
- [64] T. Küstner, *Compressed Sensing and Motion Correction LAB: An MR acquisition and reconstruction system*. https://github.com/thomaskuestner/CS_MoCo_LAB, 2019 (accessed 05.02.2020).
- [65] T. Küstner, M. Schwartz, C. Würslin, P. Martirosian, N.F. Schwenzer, B. Yang, H. Schmidt, *Compressed Sensing LAB: An MR acquisition and reconstruction system*, in: Proceedings of the ISMRM Workshop on Data Sampling and Reconstruction, Sedona, AZ, USA., 2016.
- [66] Y.A.A. Najjar, D.D. Soong, *Comparison of image quality assessment: PSNR, HVS, UIQI, SSIM*, IJSER, ISSN2229-5518, 3 (2012).
- [67] T. Akasaka, K. Fujimoto, T. Yamamoto, T. Okada, Y. Fushumi, A. Yamamoto, T. Tanaka, K. Togashi, *Optimization of regularization parameters in compressed sensing of magnetic resonance angiography: can statistical image metrics mimic radiologists' perception?*, Plos One, 11 (2016) e0146548.
- [68] Z. Wang, A.C. Bovik, H.R. Sheikh, E.P. Simoncelli, *Image quality assessment: from error visibility to structural similarity*, IEEE transactions on image processing, 13 (2004) 600-612.
- [69] Z. Wang, A.C. Bovik, H.R. Sheikh, E.P. Simoncelli, *Image quality assessment: from error visibility to structural similarity*, IEEE Trans Image Process, 13 (2004) 600-612.
- [70] R. Dosselmann, X.D. Yang, *A comprehensive assessment of the structural similarity index*, Signal Image Video P, 5 (2011) 81-91.
- [71] R.R. Coveyou, *Random number generation is too important to be left to chance*, Applied Probability and Monte Carlo Methods and modern aspects of dynamics. Studies in applied mathematics, 3 (1969) 70-111.
- [72] D. Moratal, A. Valles-Luch, L. Marti-Bonmati, M. Brummer, *k-Space tutorial: an MRI educational tool for a better understanding of k-space*, Biomed Imaging Interv J, 4 (2008) e15.
- [73] D.S. Smith, *tinycs Software*. <https://github.com/davidssmith/tinycs>, 2014 (accessed 30.01.2020).
- [74] Y. Zhang, B.S. Peterson, G. Ji, Z. Dong, *Energy preserved sampling for compressed sensing MRI*, Comput Math Methods Med, 2014 (2014) 546814.
- [75] G.E. Box, M.E. Muller, *A note on the generation of random normal deviates*, Ann. Math. Stat., 29 (1958) 610-611.
- [76] S. Schuhmann, J.W. Simkins, N. Schork, S.L. Codd, J.D. Seymour, M. Heijnen, F. Saravia, H. Horn, H. Nirschl, G. Guthausen, *Characterization and quantification of structure and flow in multichannel polymer membranes by MRI*, Journal of Membrane Science, 570 (2019) 472-480.

- [77] N.J. Pelc, M. Drangova, L.R. Pelc, Y. Zhu, D.C. Noll, B.S. Bowman, R.J. Herfkens, *Tracking of cyclic motion with phase-contrast cine MR velocity data*, Journal of Magnetic Resonance Imaging, 5 (1995) 339-345.
- [78] N.J. Pelc, R.J. Herfkens, A. Shimakawa, D.R. Enzmann, *Phase contrast cine magnetic resonance imaging*, Magnetic resonance quarterly, 7 (1991) 229-254.
- [79] E.R. Jensen, D.A. Morrow, J.P. Felmlee, G.M. Odegard, K.R. Kaufman, *Error analysis of cine phase contrast MRI velocity measurements used for strain calculation*, Journal of biomechanics, 48 (2015) 95-103.
- [80] N. Schork, S. Schuhmann, O. Gruschke, D. Groß, K. Zick, H. Nirschl, G. Guthausen, *Recent MRI and diffusion studies of food structures*, Annual Reports on NMR Spectroscopy, 100 (2020).
- [81] T. Schorb, *NMR-Methoden zur Charakterisierung von Filtrationsprozessen in Hohlfasermembranen*, Karlsruher Institut für Technologie, Karlsruhe, 2018.
- [82] A. Kaldate, B. Patre, R. Harsh, D. Verma, *MR image reconstruction based on compressed sensing using Poisson sampling pattern*, in: 2016 Second International Conference on Cognitive Computing and Information Processing (CCIP), IEEE, Mysore, India, 2016, pp. 1-4.
- [83] E. Levine, B. Daniel, S. Vasanawala, B. Hargreaves, M. Saranathan, *3D Cartesian MRI with compressed sensing and variable view sharing using complementary poisson-disc sampling*, Magnetic Resonance in Medicine, 77 (2017) 1774-1785.

9 Anhang

9.1 Programmierung in ParaVision6

Die CS-MRI-Messungen wurden mit der Software ParaVision6 durchgeführt. Hierzu mussten die Pulssequenzen so angepasst werden, dass sich Phasenschritte über die Software MATLAB® definieren lassen und in ParaVision6 eingelesen werden konnten. Die Programmierung erfolgte mit Hilfe von Thomas Oerther von Bruker BioSpin GmbH. Als Beispiel soll hier die Modifizierung der FLASH-Pulssequenz zur Pro2NMRFLASH Pulssequenz dargestellt werden. Diese Modifizierung lässt sich ebenfalls auf andere Pulssequenzen anwenden. Der Workspace in ParaVision6 teilt sich in die in Abbildung 9.1 gezeigten Unterkategorien auf:

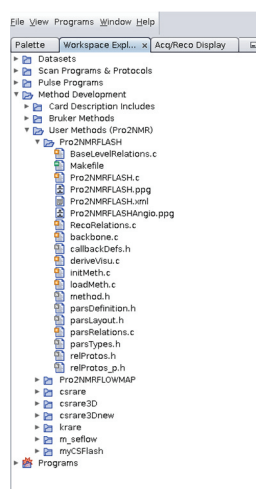


Abbildung 9.1: Workspace in ParaVision6 für die modifizierte Pulssequenz Pro2NMRFLASH.

Für die Anpassung wurde zunächst die Unterkategorie „backbone“ bearbeitet. Hier werden die Phasenschritte über die Funktion „ModEncValues1“ entsprechend der eingelesenen Liste verändert.

```

59 /* Modify the PVM_EncValues1 List afterwards TOE */
60 ModEncValues1();

282 void ModEncValues1(void)
283 {
284   int nSteps=CSPhaseSteps;
285   double kvals[PVM_Matrix[1]];
286   double *klist;
287   int temp=0, stat=0;
288   double dummy[nSteps];
289   int minListVal=INT_MAX;
290
291   DB_MSG("-->ModEncValues1");
292
293   for (int i=0; i<PVM_Matrix[1]; i++)
294   {
295     kvals[i] = PVM_EncValues1[i];
296   }
297
298   quicksort (kvals, PVM_Matrix[1]);
299
300   stat=getArrayParameterFromFile (&klist, FileName, "kList", &temp, nSteps);/* get a parameter from a file */
301
302   // DB_MSG(("stat %d", stat));
303   // DB_MSG(("temp %d", temp));
304
305
306   if ((stat==1) && (temp==nSteps))
307   {
308     for (int i=0; i<nSteps;i++)
309     {
310       dummy[i] = klist[i];
311       if ((int)(klist[i])<minListVal)
312         minListVal = (int)(klist[i]); // kleinste Wert in der Liste -> minListVal
313     }
314     DB_MSG(("minListVal %d", minListVal));
315
316     quicksort (dummy, nSteps);

```

```

317 /* for (int i=0; i<nSteps-1;i++) */
318 /* { */
319 /*     if ((int)(dummy[i+1]) != (int)(dummy[i])) // gibt es immer einen Nachbarn +1? */
320 /*     { */
321 /*         sprintf(FileStatus, "%d has no neighbour %d in list file ", (int)(dummy[i]),(int)(dummy[i+1])); */
322 /*         stat=0; */
323 /*     } */
324 /* } */
325 if ((dummy[0] < -PVM_Matrix[1]/2) || (dummy[nSteps-1] > PVM_Matrix[1]/2- 1))
326 {
327     sprintf(FileStatus, "List Entries must be between %d and %d", - PVM_Matrix[1]/2, PVM_Matrix[1]/2-1);
328     stat=0;
329 }
330
331 }
332
333 if ((stat==1) && (temp==nSteps))
334 {
335     // Hier kann die Liste manipuliert werden
336     sprintf(FileStatus, "OK, found %d entries", temp);
337     sprintf(PlistStatus, "Phase List by File");
338     ParxRelShowInEditor("Klist");
339
340     PVM_EncMatrix[1] = CSPhaseSteps;
341
342     Klist[0]='\0';
343     for (int i=0; i<nSteps;i++)
344     {
345         sprintf(Klist, "%s%d", Klist, (int)(klist[i]));
346         PARX_change_dims("PVM_EncValues1",nSteps);
347         PARX_change_dims("PVM_EncSteps1", nSteps);
348         PVM_EncValues1[i] = kvals[(int)(klist[i]+PVM_Matrix[1]/2.0)];
349         PVM_EncSteps1[i] = (int)(klist[i]);
350     }
351 }
352 else
353 {
354     sprintf(PlistStatus, "Default RARE Phase List");
355     ParxRelHideInEditor("Klist");
356 }
357
358 DB_MSG(("<--ModEncValues1"));
359 }

```

Abbildung 9.2: Programmierung der Funktion „ModEncValues1“ in der „backbone“.

Dafür werden zusätzlich die Funktion „getArrayParameterFromFile“ zum Einlesen der Liste als auch eine Funktion „quicksort“ zur Sortierung der Phasenschritte benötigt.

```

382 /* get a parameter from a file */
383 /* set reqVals to 0 if you dont know how many you expect */
384 int getArrayParameterFromFile (double** Values, char* nameoffile,const char* ParameterString, int* nValues, int reqVals)
385 {
386     FILE *ParameterFile;
387     char stringin[32768];
388     int FoundParameter=0,ReadyToDetect=0;
389     unsigned int a;
390     int nFoundValues=0;
391
392     if ((ParameterFile = fopen(nameoffile, "r")) == NULL)
393     {
394         sprintf(FileStatus, "Cannot open parameterfile %s",nameoffile);
395         return(0);
396     }
397
398     while( (!feof(ParameterFile)) && (FoundParameter == 0))
399     {
400         if(fgets(stringin, 1024, ParameterFile) != NULL)
401         {
402             for (a=0; a<strlen(stringin); a++)
403             {
404                 if ( (stringin[a] == '$') && (stringin[a+1] == '$') ) /* found comment, stop search */
405                 {
406                     break;
407                 }
408
409                 if ( strncmp(&stringin[a],ParameterString,strlen(ParameterString)) == 0) /* found the parameter in the line */
410                 {
411                     a += strlen(ParameterString);
412                     FoundParameter = 1;
413                 }
414
415                 if ( (FoundParameter == 1) && (ReadyToDetect == 1) ) /* String is in next line*/
416                 {
417                     /* get number of array entries */
418                     sscanf(stringin+a, "(%d", nValues);
419                     if (*nValues < 1)
420                     {
421                         sprintf(FileStatus, "nValues found to be < 1, Parameter: %s", ParameterString );
422                         return(0);
423                     }
424
425                     DB_MSG(("nValues %d reqVals %d",*nValues, reqVals ));
426
427                     if ((*nValues != reqVals) && (reqVals>0))
428                     {
429                         sprintf(FileStatus, "required %d values, %s defines %d",reqVals, ParameterString,*nValues );
430                         DB_MSG(("nValues %d reqVals %d, returning",*nValues, reqVals ));
431                         return(0);
432                     }
433                 }
434
435                 (*Values) = (double*)malloc( *nValues * sizeof(double));
436                 if (*Values==NULL)
437                 {

```

```

440 sprintf(FileStatus, "Error (re)allocating memory");
441 return(0);
442 }
443
444 while (nFoundValues != *nValues)
445 {
446 if (fgets(stringin, 32767, ParameterFile) == NULL) break;
447 if ((strlen(stringin)==1)) break; // zero length
448
449 if (strspn(stringin, "+-0123456789 \t")!=strlen(stringin)-1)
450 {
451 DB_MSG("Syntax Error in list file %s", nameoffile);
452 break;
453 }
454
455 unsigned int Pos = 0;
456 double val;
457 while ((Pos < strlen(stringin)-2) && (nFoundValues!=*nValues))
458 {
459 sscanf(stringin+Pos, "%lf", &val);
460 (*Values)[nFoundValues] = val;
461 nFoundValues++;Pos++;
462 while ((stringin[Pos] != 32) && (stringin[Pos] != '\0') && (stringin[Pos] != '\t'))
463 Pos++;
464 }
465 }
466
467     ReadyToDetect = 0;
468     break;
469 }
470 else
471 {
472 ReadyToDetect = 1;
473 }
474 }
475 }
476 }
477 fclose (ParameterFile);
478
479 if (nFoundValues != *nValues)
480 {
481 sprintf(FileStatus, "%s defines %d entires, found %d", ParameterString,
*nValues, nFoundValues);
482 *nValues=nFoundValues;
483 }
484
485 if (FoundParameter == 0)
486 {
487 sprintf(FileStatus, "No parameter \"%s\" in file \"%s\"", ParameterString, nameoffile); ;
488 }
489 return (FoundParameter);
490 }

495 /* ***** */
496
497 int isFile(char* filename)
498 {
499 /* check for file and return 1 if available */
500 FILE *tempstream;
501 int retval;
502
503 if ((tempstream = fopen(filename, "r+b")) == NULL)
504 {
505 printf("Cannot read fid file trying ser file\n");
506 retval = 0;
507 }
508 else
509 {
510 fclose (tempstream);
511 retval = 1;
512 }
513 return (retval);
514
515 }

```

Abbildung 9.3: Programmierung der Funktion „getArrayParameterFromFile“ in der „backbone“ zum Einlesen von Listen.

Die Funktion zur Sortierung „quicksort“ wurde folgendermaßen realisiert:

```
363 void quicksort(double a[], int n)
364 {
365     if (n <= 1) return;
366     double p = a[n/2];
367     double b[n], c[n];
368     int i, j = 0, k = 0;
369     for (i=0; i < n; i++) {
370         if (i == n/2) continue;
371         if ( a[i] <= p) b[j++] = a[i];
372         else      c[k++] = a[i];
373     }
374     quicksort(b,j);
375     quicksort(c,k);
376     for (i=0; i<j; i++) a[i] =b[i];
377     a[j] = p;
378     for (i= 0; i<k; i++) a[j+1+i] =c[i];
379 }
```

Abbildung 9.4: Programmierung der Funktion „quicksort“ zur Sortierung der Phasenschritte in der „backbone“.

Anschließend wird in „initMeth“ folgende Zeile eingefügt.

```
122 CSPhaseStepsRange()
```

Abbildung 9.5: Zusätzliche Zeile in „initMeth“.

In „parsDefinition“ müssen folgende Modifizierungen durchgeführt werden:

```
22 char parameter
23 {
24     display_name "k-List File Status";
25 } FileStatus[1024];
26
27 char parameter
28 {
29     display_name "Phase Enc List";
30 } PListStatus[1024];
31
32 char parameter
33 {
34     display_name "Name of k-List File";
35     relations backbone;
36 } FileName[1024];
37
38 char parameter
39 {
40     display_name "k-List";
41 } Klist[8192];
42
266 int parameter
267 {
268     display_name "Phase Steps in 2nd Dim";
269     relations CSPhaseStepsRel;
270 } CSPhaseSteps;
271
```

Abbildung 9.6: Modifizierungen in „parsDefinition“.

In „parsLayout“ wurden folgende Zeilen eingefügt:

```

94 parclass
95 {
96 Method;
97 PVM EchoTime;
98 PVM RepetitionTime;
99 PVM NEchoImages;
100 PVM NAverages;
101 PVM NRepetitions;
102 PVM_ScanTimeStr;
103 PVM_ScanTime;
104 PVM_DeriveGains;
105 RF_Pulses;
106 NuClei;
107 Encoding;
108 Sequence_Details;
109 ImageGeometry;
110 Preparation;
111 MapShim;
112 StartupShims;
113 FileName;
114 FileStatus;
115 PListStatus;
116 Klist;
117 CSPhaseSteps;
118 } MethodClass;

```

Abbildung 9.7: Modifizierungen in „parsLayout“.

Weiterhin müssen in „parsRelations“ folgende Modifizierungen durchgeführt werden:

```

353 void CSPhaseStepsRange(void)
354 {
355 DB_MSG("-->CSPhaseStepsRange");
356
357 if (!ParxRelParHasValue("CSPhaseSteps"))
358 {
359 CSPhaseSteps = 128;
360 }
361 else
362 {
363 CSPhaseSteps = MIN_OF(MAX_OF(CSPhaseSteps,8), PVM_Matrix[1]);
364 }
365
366 DB_MSG("-->CSPhaseStepsRange");
367 return;
368 }
369
370 void CSPhaseStepsRel(void)
371 {
372 DB_MSG("-->CSPhaseStepsRel");
373
374 CSPhaseStepsRange();
375 backbone();
376
377 DB_MSG("-->CSPhaseStepsRel");
378 return;
379 }

```

Abbildung 9.8: Modifizierungen in „parsRelations“.

In „relProtos_p.h“ werden die neu erstellten Funktionen hinzugefügt:

```

24 void CSPhaseStepsRange(void);
25 void CSPhaseStepsRel(void);

42 void ModEncValues1(void);
43 void quicksort(double [], int);
44 int getArrayParameterFromFile(double **, char *, const char *, int *, int);
45 int isFile(char *);

```

Abbildung 9.9: Einfügen der Funktionen in „relProtos_p.h“.

Für das Layout in ParaVision6 wurde das .xml File überarbeitet, so dass die Liste unter der Parameterkarte „PhaseEncoding“ auftaucht.

```

73 <parameterCard displayName="PhaseEncoding">
74 <column>
75 <parameter name="CSPhaseSteps"/>
76 <parameter name="PVM_EncMatrix[1]"/>
77 <parameter name="FileName"/>
78 <parameter name="FileStatus"/>
79 <parameter name="PListStatus"/>
80 <parameter name="RList"/>
81 <textLine text=""/>
82 </column>
83 </parameterCard>

```

Abbildung 9.10: Layout-Anpassung in ParaVision6 im .xml File.

In ParaVision6 kann nun die Liste mit den gewünschten Phasenschritte als .txt File eingelesen werden.

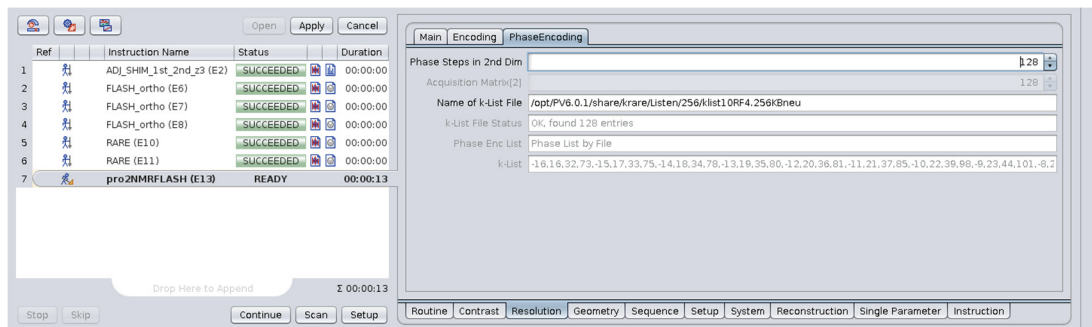


Abbildung 9.11: Ausschnitt aus ParaVision6. In „Name of k-List File“ kann der Pfad und Name der Liste eingegeben werden. Die gewählten Phasenschritte erscheinen bei erfolgreichem Laden unter „k-List“.

Die Listen müssen hierbei folgendes Format besitzen:

```

$$ List with 64 kvalues for krare
$$ this list needs a RARE_factor of 64 and a matrix of 128
$$ Values must be within a range from -kvalues/2 to +kvalues/2
##kList= ( 64 )
-60 -36 -19 -8 0 8 19 32 -53 -34 -18 -7 1 9 20 34 -49 -33 -15 -6 2 10 21 35 -48 -32 -13 -5 3 11 23 37 -46 -30 -12 -4 4 12 24 38 -44 -24 -
11 -3 5 14 25 40 -42 -23 -10 -2 6 15 27 56 -41 -21 -9 -1 7 16 29 60

```

Abbildung 9.12: Beispiel für eine Liste zum Einlesen in ParaVision6.

9.2 Veröffentlichungen

1. **S. Schuhmann**, G. Guthausen "Produkt- und Prozesscharakterisierung mittels NMR-Messmethoden", Chemie in unserer Zeit, ciuz.202000009R1, in press (2020).
2. J.W. Simkins, **S. Schuhmann**, G. Guthausen, M. Heijnen, S.L. Codd, J.D. Seymour: "Characterization of biofilm distribution in hollow fiber membranes using Compressed Sensing Magnetic Resonance Imaging", Journal of Membrane Science, 594 (2020) 117437, DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117437.
3. F. Klemens, **S. Schuhmann**, R. Balbierer, G. Guthausen, H. Nirschl, G. Thäter, M.J. Krause: "Noise reduction of flow MRI measurements using a lattice Boltzmann based topology optimisation approach", Computers & Fluids, 197 (2020) 104391, DOI: 10.1016/j.compfluid.2019.104391.
4. N. Schork, **S. Schuhmann**, O. Gruschke, D. Groß, K. Zick, H. Nirschl, G. Guthausen: "Recent MRI and diffusion studies of food structures", Annual Reports on NMR Spectroscopy, 100 (2020), DOI: 10.1016/bs.arnmr.2020.02.002.
5. R. Balbierer, R. Gordon, **S. Schuhmann**, N. Willenbacher, H. Nirschl, G. Guthausen: "Sedimentation of lithium-iron-phosphate and carbon black particles in opaque suspensions used for lithium-ion-battery electrodes", Journal of Materials Science 54(7) (2019) 5682-5694, DOI: 10.1007/s10853-018-03253-2.
6. N. Schork, **S. Schuhmann**, H. Nirschl, G. Guthausen: "In situ measurement of deposit layer formation during skim milk filtration by MRI", Magnetic Resonance in Chemistry 57 (2019) 738-748, DOI: 10.1002/mrc.4826.
7. **S. Schuhmann**, J.W. Simkins, N. Schork, S.L. Codd, J.D. Seymour, M. Heijnen, F. Saravia, H. Horn, H. Nirschl, G. Guthausen: "Characterization and quantification of structure and flow in multichannel polymer membranes by MRI", Journal of Membrane Science, 570 (2019) 472-480, DOI: 10.1016/j.memsci.2018.10.072.
8. F. Klemens, **S. Schuhmann**, G. Guthausen, G. Thäter, M.J. Krause: "CFD-MRI: A coupled measurement and simulation approach for accurate fluid flow characterisation and domain identification", Computers & Fluids, 166 (2018) 218-224, DOI: 10.1016/j.compfluid.2018.02.022.
9. M.-L. Maier, S. Milles, **S. Schuhmann**, G. Guthausen, H. Nirschl, M.J. Krause: "Fluid flow simulations verified by measurements to investigate adsorption processes in a static mixer", Computers & Mathematics with Applications, 76 (2018) 2744-2757, DOI: 10.1016/j.camwa.2018.08.066.
10. N. Schork, **S. Schuhmann**, F. Arndt, S. Schütz, G. Guthausen, H. Nirschl: "MRI investigations of filtration: Fouling and cleaning processes", Microporous and Mesoporous Materials, 269 (2018) 60-64, DOI: 10.1016/j.micromeso.2017.05.042.
11. **S. Schuhmann**, N. Schork, K. Beller, H. Nirschl, T. Oerther, G. Guthausen: "In-situ characterization of deposits in ceramic hollow fiber membranes by compressed sensing RARE-MRI", AIChE Journal, 64(11) (2018) 4039-4046, DOI: 10.1002/aic.16201.
12. 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, DOI: 10.1016/j.memsci.2016.11.079.
13. N. Schork, H.-J. Heidebrecht, R. Schopf, F. Arndt, **S. Schuhmann**, G. Guthausen, H. Nirschl, U. Kulozik: "Milk protein fractionation by means of microfiltration, An in-situ investigation of fouling formation on hollow fiber membranes – Part 3", International Dairy Magazine, 10 (2017) 3.
14. F. Arndt, H.-J. Heidebrecht, N. Schork, **S. Schuhmann**, U. Kulozik, S. Schütz, H. Nirschl, G. Guthausen, Deposit layer formation during skim milk dead-end filtration with ceramic hollow fiber membranes using magnetic resonance imaging, in Proceedings of the XIII International Conference on the Applications of Magnetic Resonance in Food Science, J. van Duynhoven and G. Guthausen Editors (2016), impublications: MR in Food (2016) p. 55-59.

9.3 Poster und Vorträge

1. **S. Schuhmann**, N. Schork, J. W. Simkins, S. L. Codd, J. D. Seymour, M. Heijnen, G. Guthausen: *Fast Ultrafiltration Characterization by Compressed Sensing MRI (Präsentation)*, 15th International Conference on Magnetic Resonance Microscopy (ICMRM 2019), Paris (Frankreich), 18. - 22. August.
2. **S. Schuhmann**, N. Schork, M.-L. Maier, S. Milles, D. Meyer, H. Nirschl, G. Guthausen: *In-situ characterization of microfluidic devices by NMR (Poster)*, International Conference on Micro Reaction Technology (IMRET 2018), Karlsruhe (Deutschland), 21. - 24. Oktober 2018.
3. G. Guthausen, F. Arndt, **S. Schuhmann**, N. Schork, H. Nirschl: *MRI on macromolecular filtration (Präsentation)*, 14th International Conference on Magnetic Resonance Microscopy (ICMRM 2017), Halifax (Kanada), 13. - 17. August 2017.
4. **S. Schuhmann**, F. Arndt, N. Schork, H. Nirschl, G. Guthausen: *In situ observation of fouling layer formation in ceramic hollow fiber membranes using compressed sensing RARE MRI (Poster)*, 14th International Conference on Magnetic Resonance Microscopy (ICMRM 2017), Halifax (Kanada), 13. - 17. August 2017.
5. **S. Schuhmann**, F. Arndt, N. Schork, U. Roth, S. Schütz, G. Guthausen, H. Nirschl: *In situ observation of flow and fouling layer formation in ceramic hollow fiber membranes by Magnetic Resonance Imaging (Poster)*, International Conference on Quantitative NMR Methods for Reaction and Process Monitoring (NMRPM 2017), Kaiserslautern (Deutschland), 19. - 20. January 2017.

9.4 Angehängte Publikationen

Die Publikationen im Folgenden beziehen sich

- 1) auf Kapitel 5.2
- 2) auf Kapitel 6.1
- 3) auf Kapitel 6.4

dieser Dissertation.

In-Situ Characterization of Deposits in Ceramic Hollow Fiber Membranes by Compressed Sensing RARE-MRI

S. Schuhmann , N. Schork, K. Beller, and H. Nirschl

Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute of Mechanical Process Engineering and Mechanics, Karlsruhe 76131, Germany

T. Oerther

Bruker Biospin GmbH, Rheinstetten 76287, Germany

G. Guthausen

Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute of Mechanical Process Engineering and Mechanics, Karlsruhe 76131, Germany

Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Chair of Water Chemistry and Water Technology, Karlsruhe 76131, Germany

DOI 10.1002/aic.16201

Published online July 26, 2018 in Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com)

Ultrafiltration with ceramic hollow fiber membranes was investigated by compressed sensing rapid acquisition relaxation enhancement (CS-RARE) magnetic resonance imaging (MRI) to characterize filtration mechanisms. Sodium alginate was used as a model substance for extracellular polymeric substances. Dependent on the concentration of divalent ions like Ca^{2+} in an aqueous alginate solution, the characteristics of the filtration change from concentration polarization to a gel layer. The fouling inside the membrane lumen could be measured by MRI with a CS-RARE pulse sequence. Contrast agents have been used to get an appropriate contrast between deposit and feed. The lumen was analyzed quantitatively by exploring the membrane's radial symmetry, and the resulting intensity could be modeled. Thus, different fouling mechanisms could be distinguished. CS-RARE-MRI was proven to be an appropriate in situ tool to quantitatively characterize the deposit formation during in-out filtration processes. The results were underlined by flux interruption experiments and length dependent studies, which make it possible to differentiate between gel layer or cake filtration and concentration polarization filtration processes. © 2018 American Institute of Chemical Engineers AIChE J, 64: 4039–4046, 2018

Keywords: fouling, alginate, NMR imaging, ceramic hollow fiber membranes, compressed sensing

Introduction

Ceramic hollow fiber membranes (CHFM) are used for ultrafiltration because of their resistance against high temperatures and chemicals. They have a wide range of applications and are used for example in food, pharmaceutical, and water industries. The CHFMs in this publication are operated in in-out filtration mode, which leads to higher shear rates on the inside of the CHFM compared to out-in filtrations.¹ CHFMs can be used in two operation modes: dead-end and cross-flow filtration. The operation mode depends on the nature of feed and application. Dead-end filtration is applied at low feed concentrations whereas cross-flow filtrations are usually used for higher concentrations to realize higher shear forces on the deposits due to the parallel flow.² This article focuses on dead-end filtrations.

Sodium alginate is often used as a model substance for extracellular polymeric substances, which makes experiments

comparable and reproducible. The filtration mechanism depends on the feed composition. Literature distinguishes between cake filtration, concentration polarization, and gel layer filtration.³ In the filtration of aqueous solutions of sodium alginate, concentration polarization was observed. The properties of the sodium alginate feed can be changed by adding divalent ions to the feed, for example, in form of $CaCl_2$. Sodium alginate will then form a gel. This characteristic of sodium alginate allows to in situ study these two different filtration mechanisms by MRI noninvasively.

MRI is known in medical applications, but also explored in technical and scientific processes and filtration.^{4–17} In this article, MRI is used for the in situ, time resolved observation of the filtration progress in CHFM lumen. Especially the time evolution and the nature of the deposit is of major interest. The MRI measurement time depends on the pulse sequence, the resolution and the desired signal-to-noise ratio of the images. Due to the time evolution of the filtration process, comparatively short measurement times are essential. Compressed sensing (CS) allows to reduce the measurement time drastically. Nearly the same image quality can be achieved by

Correspondence concerning this article should be addressed to S. Schuhmann at sebastian.schuhmann@kit.edu.

CS reconstruction,¹⁸ which permits the observation of the filtration's progress with an adequate time resolution.

The approach in the present article is to elucidate the filtration mechanisms in CHFMs dependent on the composition of the feed solution by CS-RARE MRI. Two extremes were studied to develop a quantitative description of deposit formation for concentration polarization and gel layer formation with an adequate spatial and time resolution.

Experimental

Feed solutions with contrast agents

An aqueous sodium alginate solution (Alginic acid sodium salt from brown algae "medium viscosity" from Sigma Aldrich) was used as a model substance for extracellular polymeric substances. The concentration of sodium alginate was 200 mg/L. Sodium alginate is known to form gel structures in the presence of divalent ions like Ca^{2+} . In former experiments, loose polarization layers or gel layers could be observed.^{19–21} Ca^{2+} —ions were added in form of CaCl_2 (Sigma Aldrich) with a concentration of $c_{\text{Ca}^{2+}} = 2\text{mmol/L}$. Due to the poor contrast between alginate and water a contrast agent (Magnetite Alginate 100 MagAlg100, also named MION)²² was added to the feed solution in concentrations of 1 mM and below. These MIONs show predominately a T_2 contrast, the regions with significant concentration of the MIONs will therefore appear with lower intensities in relaxation weighted MRI. Long-term MRI experiments proved that MIONs in the used concentration have no influence on the filtration mechanism. Also the permeate flux did not change by adding MIONs to the feed solution. Additional experiments revealed the following behavior of MIONs which is essential in the interpretation of the MRI data: When the MIONs are dissolved in water, they tend to sediment. When MIONs were dissolved in an alginate solution, they diffuse together with the alginate without sedimentation. Dissolved in an alginate gel, the MIONs don't migrate out of the gel into the surrounding water. Thus, these MIONs can be used to increase the MRI contrast by paramagnetic relaxation enhancement.

Hollow fiber membrane

For the ultrafiltration in wastewater treatment, in-out filtration hollow fiber membranes were used as provided by MAN-N + HUMMEL GmbH, Ludwigsburg, Germany. The fibers with an inner lumen diameter of about 1.9 mm and an outer fiber diameter of 3.2 mm^{20,23} are made of porous Al_2O_3 ceramics. The hollow fiber membranes have a radially asymmetric structure showing different layers along the radius. The outer and highly porous layer is responsible for the mechanical stability and the form of the hollow fiber whereas the inner layer is responsible for the filtration characteristics. This inner active layer has an average pore diameter of 40 nm and thickness in the order of 20 μm . CHFMs have the ability to withstand high temperatures and are tolerant against aggressive chemical cleaning. A water permeability between 170 $\text{L}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ and 315 $\text{L}/(\text{m}^2 \text{ h bar})$ could be measured on the used ceramic hollow fiber membranes.

In situ filtration experiments

Filtration experiments were performed in a single fiber filtration setup (Figure 1). The filtration module was investigated using a Bruker Avance HDIII SWB 200 MHz spectrometer equipped for MRI.^{19–21} The probe was a 20 mm birdcage of

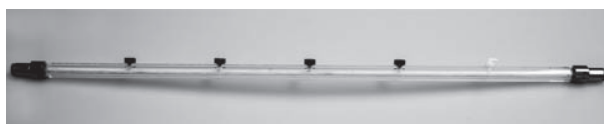


Figure 1. Single fiber filtration module which is mounted in the tomograph. Multiple permeate outlets are available, but only one is used in the experiments.

the MICWB40 series. This allows for an in situ observation of the membrane lumen during the filtration. Due to the module length of 420 mm, the module was observed in a first experiment only in a segment of 25 mm near the permeate outlet. Shifting the module during the filtration in a second experiment allows a limited but meaningful observation of the deposits along its length axis (z in the following) of the hollow fiber membrane. The feed solution was pumped into the module by a pressure vessel applying a transmembrane pressure of 1 bar leading to typical permeate volume flow rates of 1–5 mL/min which corresponds to laminar flow. By closing the valve of the retentate outlet, a dead-end filtration can be performed. The permeate volume was measured volumetrically over time.

MRI methods

A fast spin echo method is needed for in situ filtration in CHFMs because of the inherent T_2 contrast which is generated by the contrast agent but also because of large susceptibility differences between liquids and ceramics.¹⁹ A RARE pulse sequence was used to measure the deposit formation in the membrane lumen while exploring the possibilities of CS. A series of 180° pulses after a 90° excitation pulse generates a series of echoes with different phase encodings but also with different transverse relaxation weighting. Multiples lines of k -space are measured during a given repetition time T_R . The number of echoes which is collected by one T_R is named RARE factor RF .²⁴ RF has a significant influence on the images, conversely RARE is known to be sensitive to movements, that is, in our case to velocities in the feed lumen and in the permeate. Specifically, the inflow effect should be mentioned. Low RF and large T_R diminish this effect, which makes it hard to reduce the measurement time with commonly used NMR pulse sequence parameters. However, the time resolution of the MRI experiments has to be much smaller than the filtration progress. For example, at the beginning of the filtration, the feed velocities change very fast on the subminute time scale as the volume flow rate does. Short measurement times are therefore mandatory to detect the formation of the deposit layer spatially and time resolved. To reduce the measurement time without reinforcing the inflow effect or reducing the spatial resolution or signal to noise ratio, a CS-RARE sampling pattern was used with 50% of the full phase encoding steps (Figures 2a, b).

A Box-Müller method was applied to obtain the sampling scheme with a standard deviation $\sigma = 0.33$.²⁵ Fifty percent of the points were mainly sampled in the k -space center along the phase encoding direction. The read-direction (x -direction) was sampled completely. The image reconstruction was performed with a l_1 penalized nonlinear conjugate gradient reconstruction solving the following optimization problem

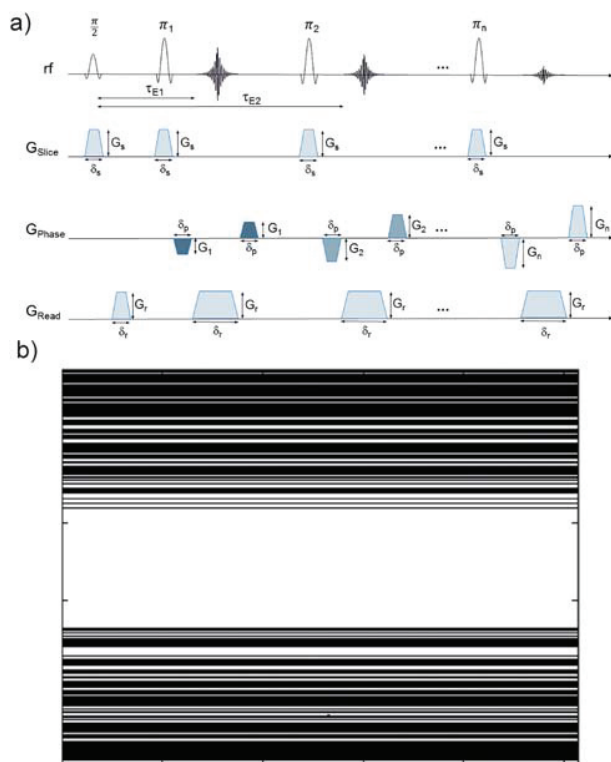


Figure 2. (a) RARE sequence and (b) CS-RARE sampling scheme: Only 50% of the phase encoding steps were measured (*y*-direction) to reduce the measurement time. All 256 points were measured in read direction (*x*-direction). The phase encoding steps were obtained by applying a Box-Müller sampling pattern.

[Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

$$\operatorname{argmin}_S \{ \|FS - K\|_2 + \lambda_1 \|S\|_1 + \lambda_2 TV(S) \} \quad (1)$$

F is the Fourier operator applied to the image S , K describes the measured data in k -space, $\lambda_{1,2}$ are the regularization parameters, and TV is the Total Variation. The reconstruction was performed with a modified MATLAB script available in Ref. 26. Due to the CS sampling pattern the measurement time was reduced to 3 min 12 s with pulse sequence parameters summarized in Table 1.

Quantification of the deposit layers

To characterize the fouling layer, the cylindrical geometry of the hollow fiber membrane was explored. Concentric rings

Table 1. MRI Parameters of the CS-RARE Pulse Sequence

MRI Parameter	Value
T_R	3 s
$\tau_{E, \text{effective}}$	5.8 ms
Field of view	8×8 mm
slice thickness	2 mm
no. pixels	256×256
in plane resolution	31.25 μm
RARE- factor	2
CS undersampling	50%
measurement time	3 min 12s

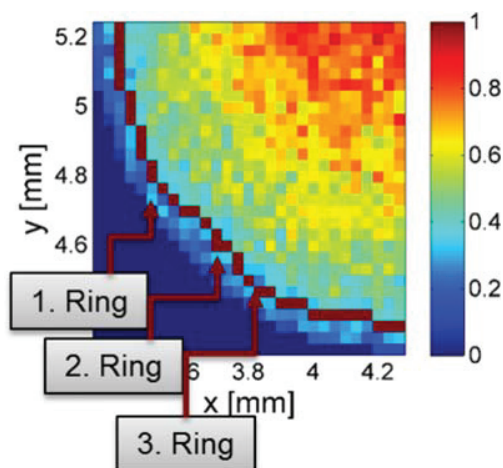


Figure 3. Scheme for determination of the radial intensity distribution: starting from the membrane wall an arbitrarily shaped ring is identified by the intensity jump between wall and feed in the beginning of filtration. The consecutive rings are placed concentrically and self-similar with decreasing radius toward the center of the lumen.

[Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

were inscribed into the lumen from the membrane wall toward the center of the lumen (Figure 3).

The pixel intensities in this ring, which adapts the inner shape of the membrane, are averaged, and the mean intensity is obtained as a function of the radius in the lumen. Conventionally the radius is defined starting in the center of the lumen. Thus, despite of the procedure starting at the membrane's inner wall, the radial MRI intensity distribution is calculated with $I(0)$ being the intensity in the center of the lumen. By visual inspection of the MRI images it was confirmed that the deposit was accumulating uniformly and symmetrically during the filtration processes, that is, no angular dependence of the deposit was observed. The average over all angles was thus found to be a good assumption. In a next step the radial intensity distribution was quantified as a function of time. The intensity gradient from the membrane center to the membrane's inner surface can thus be detected and modelled in terms of filtration theory. During the filtration, the module can additionally be shifted to different z -positions to measure the axial dependence of deposition.

Modelling of the MRI intensity distribution

Concentration profiles in the membrane lumen were described in literature.^{3,27} A model was derived under stationary conditions by considering the convective and diffusive mass transport. Under the additional assumption that the dissolved molecules, here alginate and the contrast agent, do not pass the membrane, their concentration c_S as a function of a spatial coordinate can be modelled by an exponentially increasing function

$$\frac{c_S}{c_{s, \text{feed}}} = \exp\left(\frac{J_V r}{D}\right) \quad (2)$$

The quotient of the spatially varying concentration c_S and the feed concentration $c_{s, \text{feed}}$ is an exponential function of the flux $J_V = \frac{dV}{A dt}$, that is, the differential permeate volume V per time

interval and filtration area A , the diffusion coefficient D , and the radial coordinate r . The equation results from considerations of mass balance and Fick's law of diffusion.

In the case of in situ MRI experiments, the alginate macromolecules together with the contrast agent accumulate at the membrane surface, which leads to lower MRI intensities, that is, negative image contrast, due to the dominant relaxivity r_2 of the MIONs. As a function of filtration time, the region increases where lower intensities are observed. Assuming that the model in Eq. 2 is reasonable also in the case of the non-equilibrium conditions in MRI, that is, nonvanishing permeate flux, an empirical approach is chosen to describe the radial growth of the deposit: An exponential increase of concentration toward the membrane surface is assumed. Reformulating Eq. 2 in terms of MRI relevant quantities in an ongoing filtration, the radially averaged MRI intensity $I(r)$ can be written as

$$\frac{I(r, t)}{I(0)} = 1 - B \exp\left(-\frac{r}{h(t)}\right) \quad (3)$$

$h(t)$ is the time dependent size of the deposit and $I(0)$ the NMR intensity of the feed solution, B is a numerical factor for improving the fit quality. The value of B is between 0 and 1 and describes the amount of deposit. Care was taken to avoid inflow artefacts to guarantee an appropriate reference intensity $I(0)$ in the lumen. The enrichment of alginate, that is, MIONs, toward the membrane wall leads to an intensity reduction, also leading to the modification of the mathematical expression of Eq. 3 when compared with Eq. 2. The center of the coordinate system is located in the center of the hollow fiber with $r = 0$. Thus, the radial symmetry of the CHFM can be exploited by averaging over the angle in the axial images while retaining the radial spatial resolution to derive the deposit height $h(t)$. Please note that h (Eq. 3) is defined in this context as the length at which the intensity decreased by a factor of $1/e$ with respect to the feed value. h does not represent the total height of the deposit although being related to this quantity. The geometric characteristics of the fouling layer is given by h within this description.

With progressing filtration time, the deposit will grow. The analysis of $h(t)$ as a function of filtration time t results in detailed information on an in-out ultrafiltration process regarding deposit formation. The simplest approach is an exponential, which is modeled in the present case by the commonly known exponential growth function (4) describing the data well within the experimental error

$$h(t) = h_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{t_c}\right)\right) \quad (4)$$

As a result, the time constant t_c , describes the build-up of the deposit. t_c , depends on the filtration process.

Model for gel relaxation and equilibration of concentration gradients

A common definition to distinguish gel, that is, fouling layers, from concentration polarization is the characteristics when releasing the filtration pressure and subsequently starting a second filtration. While a gel can relax and swell, a concentration gradient as proposed in the case of pure concentration polarization will equilibrate according to Fick's law when stopping the filtration process. Macroscopically, the different filtration processes can be differentiated accordingly by recording the flux after relaxation and equilibration of the deposit in a second filtration. In the case of concentration

polarization, J_V will return to approximately the value of the native fiber, whereas a continuation with the small values at the end of the first filtration will be observed in the case of cake or dense gel layers.²⁸

The gel compressibility and swelling can be observed by MRI. It was empirically modeled similar to Eq. 3 but applying a Gaussian function revealing the Gaussian width h_G as a function of swelling, that is, equilibration. Again, the time dependence of h_G can be described by an exponentially growing function according to Eq. 4. This approach reveals the characteristic gel relaxation time on a sudden pressure release.

In the case of pure concentration polarization, the time scale is rather short given by Fick's law of diffusive concentration equilibration. It was found that the time needed for pressure release and the subsequent MRI experiment is already too large in the present case to allow for a quantitative modeling of the concentration equilibration. Already after one image acquisition (3 min 12 s) after pressure release, the concentration polarization has almost completely disappeared. The question to be answered in this case therefore concerns the degree of reversibility which was addressed by repeating the filtration.

Results and Discussion

Quantification of deposition and impact of the filtration mechanisms as measured by MRI

CS RARE MRI images allow to detect the membrane lumen in situ during the in-out filtration. With progressing filtration time, an increasing deposit layer is observed on the membrane's inner surface. It appears with low intensities caused by the dominantly negative T_2 -contrast induced by MagAlg100 as was shown earlier.^{19,20} The CS sampling pattern allows faster measurements with same spatial resolution but lower inflow artifacts as the repetition time T_R can be chosen adequately high to avoid inflow effects without losing the required time resolution for observing the progress of the filtration process. The quantification of the deposit height and the time scale was performed from the time series of MRI experiments as described above.

Filtration of Sodium Alginate with Ca^{2+} : Gel Formation and Compressibility. A filtration using a transmembrane pressure of 1 bar was performed with the described sodium alginate solution while axial CS RARE MRI images were acquired (Figure 4a). A small inflow artefact is visible in the permeate channel, which however does not contribute to the quantification in the feed channel. This is due to the vanishing MION concentration in the permeate leading to longer longitudinal relaxation when compared with the feed solution. The inflow effect could be avoided by longer repetition times, which, however, would lead to inadequately time resolution. The normalized intensities were calculated as a function of the radial distance from the membrane wall (Figure 4b). Equation 3 was fitted to the data and reveal a typical time evolution of the deposit layer characterized by the parameter $h(t)$. The growth of the deposit layer in terms of $h(t)$ was modeled by Eq. 4 (Figure 4c) revealing the growth time constant t_c or its reciprocal value, the growth rate $r_c = 1/(482 \text{ min}) = 0.125/h$.

After interrupting the filtration, the fouling layer remains sticking to the membrane surface. The fouling layer even increases its size, which is a sign of a swelling gel: When the pressure is released the compressible gel will swell, which leads to a dilation of the fouling layer. This underlines the

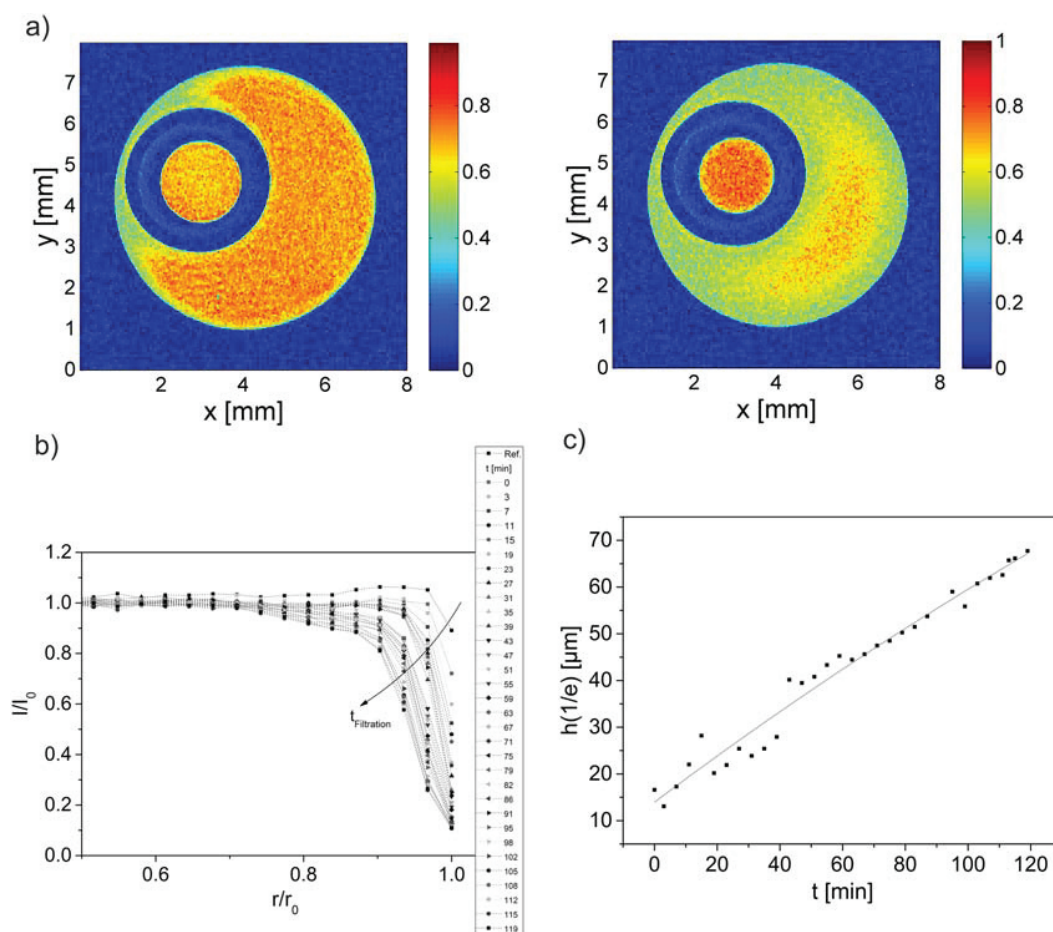


Figure 4. (a) Axial images at start and end of an ultrafiltration of aqueous sodium alginate solution with Ca^{2+} . (b) Radial intensity profiles along the filtration process from which the height h of the deposit layer was calculated. (c) Time evolution of h and modeling by an exponential growth function.

[Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

statement of a gel-layer model. The time constant t_c for swelling of the gel layer amounted to 16 min according to Eq. 4. After the interruption, a second filtration was performed with same filtration parameters under in situ observation by MRI. In this second filtration period, the fouling layer continues to build up on the ‘old’ fouling layer of the first filtration interval which still sticks on the membrane surface. The flux is found to continuously decrease further without any step as observed in earlier experiments.

Filtration of Sodium Alginate Without Ca^{2+} : Concentration Polarization and Equilibration. A loose layer can be observed in the filtration of sodium alginate without Ca^{2+} as described previously.^{19,20} The MRI data were quantitatively analyzed to characterize the filtration process in more detail by applying the mentioned angular average (Figure 5a). The data points slightly oscillate due to MRI data acquisition artefacts. However, the fit of Eq. 3 to the data is numerically sufficiently stable to compensate for this imperfection. As a result, $h(t)$ obviously depends on the filtration time (Figure 5b) and is much larger than in the case of alginate filtration without Ca^{2+} . When fitting Eq. 4 to the data, the time scale t_c is determined, describing the deposition process during filtration. For the filtration without Ca^{2+} , t_c amounts to 14.5–16 min compared to $t_c = 484$ min for the filtration with Ca^{2+} . These findings confirm that the filtration mechanisms differ and depend

on the concentration of the divalent ions. $h(t)$ quantitatively describes the concentration polarization, that is, a concentration gradient from the feed channel in the middle of the lumen toward the membrane’s inner surface in the present case of filtration without Ca^{2+} . The smaller values for t_c are a hint for a tendency to build-up a polarization concentration. Higher values of t_c will indicate a more gel layer like filtration.

After 90 min, the filtration was stopped, and the pressure was set to zero to observe the relaxation of the deposit in analogy to the experimental design for the filtration with Ca^{2+} . Due to pressure release, the signal intensities in the membrane lumen for the filtration without Ca^{2+} equilibrate. This is another indication for concentration polarization. A different behavior was observed compared to the filtration with Ca^{2+} .

An important question concerns the degree of reversibility of filtration. Apart from the technical and practical issues related to this question, the answer also influences the modeling of the filtration process itself. In the case of a pure concentration polarization the reversibility should be measurable either by repeated filtration cycles in MRI or by time-resolved measurements of the classic integral values of flux to be discussed in the next section. After the first filtration and the equilibration of the MRI intensities in the feed channel, a second and third filtration were performed subsequently with MRI measurements at the same position of the fiber. Between

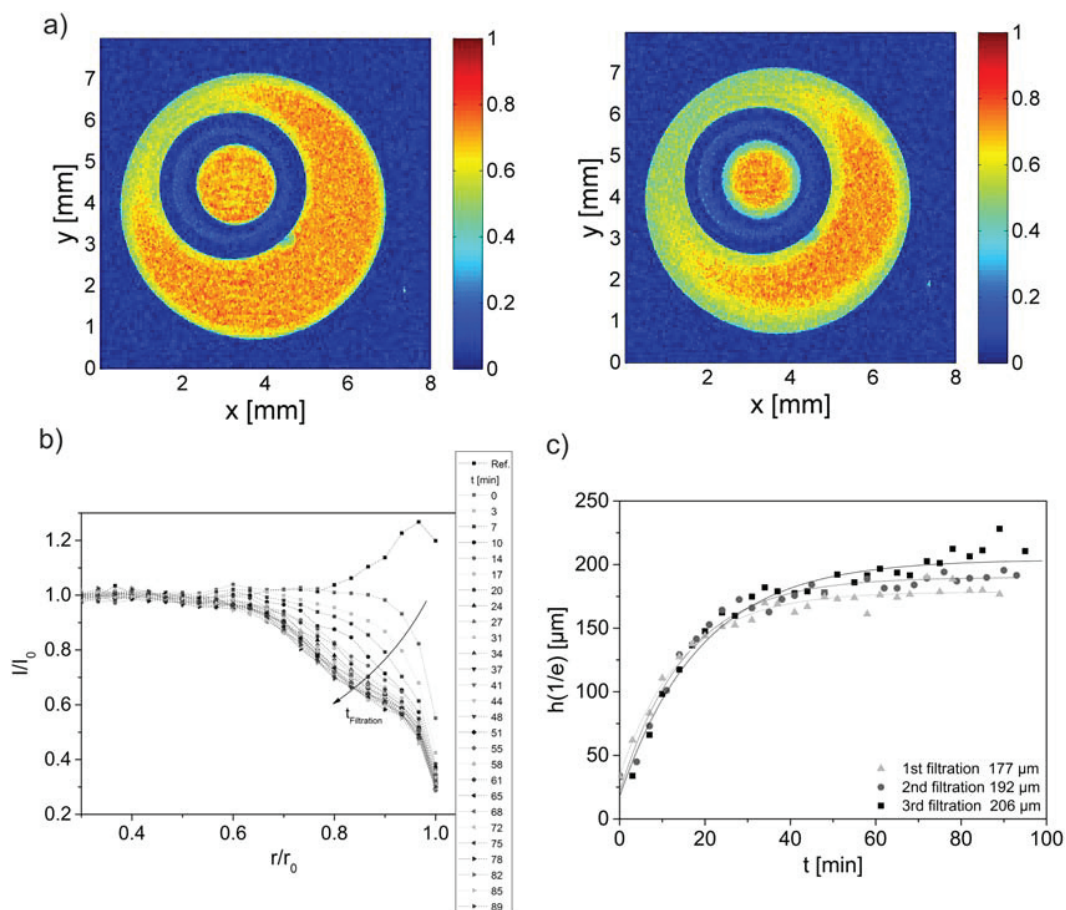


Figure 5. (a) Axial images at start and end of an ultrafiltration of aqueous sodium alginate solution without Ca^{2+} . (b) Radial intensity profiles along the filtration process from which the height h of the deposit layer was calculated. (c) Time evolution of h and modeling by a much faster exponential growth function. [Color figure can be viewed at wileyonlinelibrary.com]

the first and second filtration the fouling layer diffuses back toward the center of the lumen leading to a larger initial alginate concentration in the second filtration. Whereas the liquid in the lumen was exchanged via cross flow setup between the second and the third filtration. When modeling and fitting in analogy to the previously described experiments, h was determined as a function of filtration time for all three filtration

processes (Figure 5b). The overall behavior is the same, while the time scales slightly differ, but are in the same order of magnitude. The final value $h(t \rightarrow \infty)$ slightly increases with the number of filtration processes as expected. The small ratio $h_1(t \rightarrow \infty) / h_3(t \rightarrow \infty)$ of about 14% indicates, however, that the reversibility is good, but not perfect. To a large extent the filtration of sodium alginate without Ca^{2+} can be regarded as a

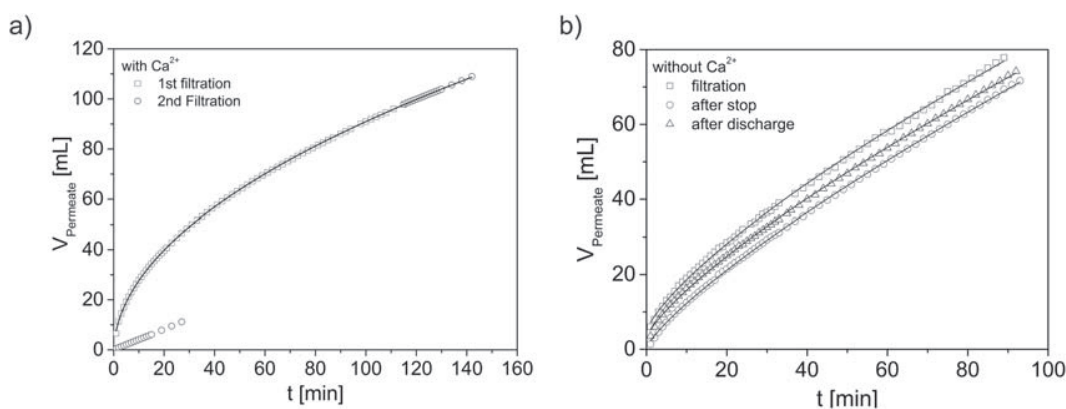


Figure 6. (a) Permeate volume V_{Permeate} as a function of filtration time t for sodium alginate filtration with Ca^{2+} . The expected square root dependence of $V_{\text{Permeate}}(t)$ was observed. (b) In the filtration of sodium alginate filtration without Ca^{2+} $V_{\text{Permeate}}(t)$ can be described empirically by $V_{\text{Permeate}}(t) \propto t^{0.7-0.9}$.

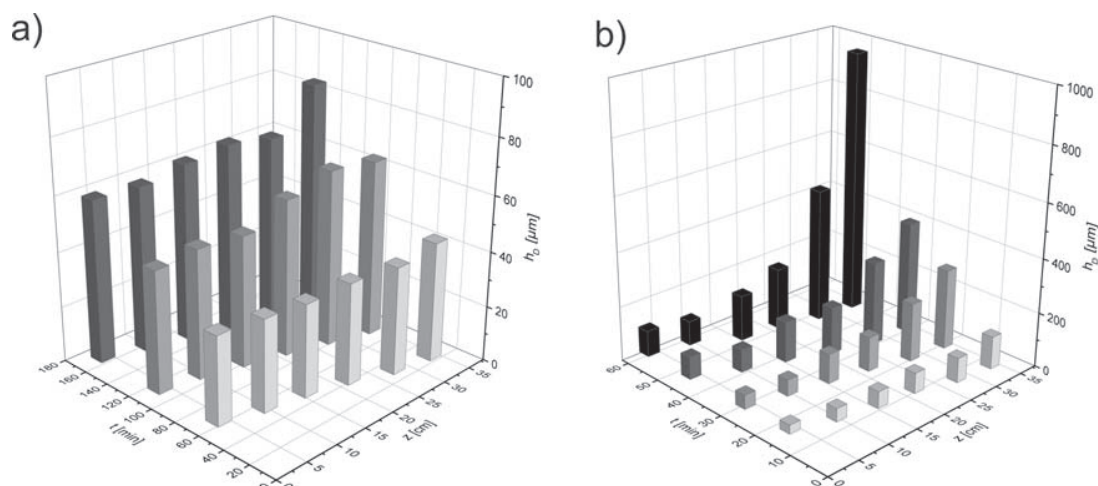


Figure 7. h as a function of filtration time t and z , that is, along the long axis of the cylindrical fiber.

(a) Ultrafiltration of aqueous sodium alginate solution with Ca^{2+} : the deposit layer is more or less equally distributed and grows with time. (b) The concentration polarization layer build-up is a strong function of z and t in the case of filtration without Ca^{2+} .

reversible concentration polarization, whereas the filtration of sodium alginate with Ca^{2+} showed the characteristics of a dense gel layer formation.²⁸ This detailed characterization was possible by the CS RARE MRI, revealing the characteristics of the filtration processes in great detail.

Flux after interruption of ultrafiltration

To underline the MRI data analysis, the permeate flux was integrally observed during the experiments. The ultrafiltration processes with and without Ca^{2+} were interrupted, and the pressure was reduced to 0 bar. After observation of the relaxation of the deposit, both filtrations were started again with the same filtration parameters. During these experiments, the permeate volume was volumetrically measured as a function of filtration times (Figure 6).

The flux is different in both experiments. For the filtration without Ca^{2+} , an almost complete flux recovery is observed. The minimal deviations in the beginning of the three filtration processes show up in the measured volumes and might be attributed to pore blockage or small alginate agglomerates sticking to the membrane surface. The permeate volume for the filtration with Ca^{2+} behaves differently: In the second filtration after the interruption, the flux increases monotonically and uniformly in continuation of the end of the first filtration.

These volumetric and integral results are in good agreement with the MRI measurements, where a compact and irreversible layer could be measured for the filtration with Ca^{2+} (Figure 4a) and a loose, fluffy layer with a larger extent could be observed for the filtration without Ca^{2+} (Figure 5a).

Deposit formation along the fiber axis

As the pressure varies along a ceramic hollow fiber membrane, the deposit is expected to be a function of length, too. The coordinate is denoted as z according to the NMR nomenclature and is 0 at the inlet of the feed into the fiber (Figure 1). The point at $z = 35$ cm is located near the permeate outlet. In additional experiments, ultrafiltrations of sodium alginate with and without Ca^{2+} were investigated as a function of z and of filtration time t . The MRI data were recorded and processed applying the abovementioned procedures. As the filtration mechanisms depend on the Ca^{2+} concentration, the

z -dependence is expected to differ for these two experiments (Figures 7a, b).

In the case of gel layer formation (Figure 7a), the height of the deposit is again much smaller compared to concentration polarization (Figure 7b), but the increase as a function of z is still pronounced and measurable. With increasing filtration time, the gel layer thickness increases slightly.

The z -dependence of the concentration gradient is much more pronounced in the filtration *without* Ca^{2+} : The deposit increases drastically with increasing t and z , which was also reported by Panglisch in simulations of particle filtration in dead-end mode.²⁹ Please note the scale of h . The findings are in agreement with the expectation from classic filtration experiments and is now quantified noninvasively and time resolved during filtration experiments. Concluding, the experiments show the capability of fast MRI to detect deposits in CHFMs and to provide the basis for quantification of typical time and length scales involved in filtration processes. Based on the spatially and time resolved MRI results the mechanisms can be described in detail which could lead to further development of dedicated numerical and analytical models in filtration theory.

Conclusions

In situ filtration MRI experiments were quantitatively analyzed to describe the mechanisms of deposit formation during ultrafiltration of sodium alginate in CHFMs. The CS-RARE pulse sequence allowed short measurement times while using relatively large repetition times to avoid inflow artefacts especially in the feed channel in the images. The membrane lumen was mapped in the images by angular averages of the intensity as a function of the radius. The radial intensity profiles were modeled to obtain the characteristic length scales of the deposit h . $h(t)$ could further be modeled with an exponential growth function with the characteristic time constant t_c . This parameter depends strongly on the Ca^{2+} concentration indicating the fouling mechanisms of the two ultrafiltration processes. Low values for t_c are attributed to concentration polarization and large values of t_c indicate a dense and compact, irreversible gel-layer formation. This interpretation was underlined by flux interruption experiments, which gave

insight into the reversibility of the deposit structures. As the deposit formation depends on pressure a height dependence is expected in both cases of filtration and is observed in MRI. Using the same modelling of the data, the deposit height was measured as a function of filtration time and fiber height z . The results are in agreement with the expectations from the postulated filtration mechanisms.

Notation

Symbols

A = active filtration area of the membrane, m^2
 B = numerical factor, -
 c_s = concentration of alginate/contrast agent, kg/m^3
 D = diffusion coefficient, m^2/s
 h = geometric characteristics of fouling layer, μm
 J_V = permeate flux, $L/(m^2h)$
 r = radial position, mm
 r_2 = transverse relaxivity, $(s\text{ mM})^{-1}$
 T_2 = transverse relaxation time, s
 T_R = repetition time, s
 t = filtration time, min
 t_c = time constant, min
 V = filtrate volume, mL

Greek letters

σ = standard deviation, -
 λ_1 = regularization parameter, -
 λ_2 = regularization parameter, -
 $\tau_{E, \text{effective}}$ = effective echo time, ms

Acknowledgment

The authors thank the German Research Foundation (Deutsche Forschungsgemeinschaft, DFG) for financial support of the instrumental facility Pro²NMR and the MRI-CFD project (GU1123/5-1). F. Ranzinger is thanked for assistance during the MRI measurements. A. Bakandritsos, A. Kolokithas-Ntoukas and Y. Sarigiannis (Materials Science Department, University of Patras) are acknowledged for providing the MION based contrast agents (MagAlg and MagAlgPEG).

Literature Cited

- Association AWW. Microfiltration and Ultrafiltration Membranes for Drinking Water. *AWWA Manual M53*. Denver, CO: Americal Water Works Association; 2005.
- Li K. *Ceramic Membranes for Separation and Reaction*. Wiley, 2007.
- Membrane Science and Technology - Industrial, Biological, and Waste Treatment Processes*. Springer, 1970.
- Büthorn S. *Experimental and Numerical Investigation of the Hydrodynamics of Microfiltration Processes Using a Multi-Scale Approach*. Aachen, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen; 2011.
- Büthorn S, Utiu L, Küppers M, Blümich B, Wintgens T, Wessling M, Melin T. NMR imaging of local cumulative permeate flux and local cake growth in submerged microfiltration processes. *J Memb Sci*. 2011;371(1–2):52–64.
- Culfaz PZ, Büthorn S, Utiu L, Kueppers M, Blümich B, Melin T, Wessling M, Lammertink RGH. Fouling behavior of microstructured hollow fiber membranes in dead-end filtrations: critical flux determination and nmr imaging of particle deposition. *Langmuir*. 2011;27(5):1643–1652.
- Creber SA, Pintelon TRR, von der Schulenburg D, Vrouwenvelder JS, van Loosdrecht MCM, Johns ML. Magnetic resonance imaging and 3D simulation studies of biofilm accumulation and cleaning on reverse osmosis membranes. *Food Bioprod Process*. 2010;88(4):401–408.
- Fridjonsson EO, Vogt SJ, Vrouwenvelder JS, Johns ML. Early non-destructive biofouling detection in spiral wound RO membranes using a mobile earth's field NMR. *J Memb Sci*. 2015;489:227–236.
- Valladares Linares R, Fortunato L, Farhat NM, Bucs SS, Staal M, Fridjonsson EO, Johns ML, Vrouwenvelder JS, Leiknes T. Mini-review: novel non-destructive in situ biofilm characterization techniques in membrane systems. *Desalination Water Treat*. 2016;57(48–49):22894–22901.
- Pintelon TRR, Creber SA, von der Schulenburg DAG, Johns ML. Validation of 3D simulations of reverse osmosis membrane biofouling. *Biotechnol Bioeng*. 2010;106(4):677–689.
- von der Schulenburg DAG, Vrouwenvelder JS, Creber SA, van Loosdrecht MCM, Johns ML. Nuclear magnetic resonance microscopy studies of membrane biofouling. *J Memb Sci*. 2008;323(1):37–44.
- Vrouwenvelder JS, von der Schulenburg DAG, Kruihof JC, Johns ML, van Loosdrecht MCM. Biofouling of spiral-wound nanofiltration and reverse osmosis membranes: a feed spacer problem. *Water Res*. 2009;43(3):583–594.
- Airey D, Yao S, Wu J, Chen V, Fane AG, Pope JM. An investigation of concentration polarization phenomena in membrane filtration of colloidal silica suspensions by NMR micro-imaging. *J Memb Sci*. 1998;145(2):145–158.
- Pope JM, Yao S, Fane AG. Quantitative measurements of the concentration polarisation layer thickness in membrane filtration of oil-water emulsions using NMR micro-imaging. *J Memb Sci*. 1996;118(2):247–257.
- Yao S, Costello M, Fane AG, Pope JM. Non-invasive observation of flow profiles and polarisation layers in hollow fibre membrane filtration modules using NMR micro-imaging. *J Memb Sci*. 1995;99(3):207–216.
- Yao S, Fane AG, Pope JM. An investigation of the fluidity of concentration polarisation layers in crossflow membrane filtration of an oil-water emulsion using chemical shift selective flow imaging. *Magn Reson Imaging*. 1997;15(2):235–242.
- Seymour JD, Gage JP, Codd SL, Gerlach R. Magnetic resonance microscopy of biofouling induced scale dependent transport in porous media. *Adv Water Resour*. 2007;30(6–7):1408–1420.
- Lustig M, Donoho D, Pauly JM. Sparse MRI: The application of compressed sensing for rapid MR imaging. *Magn Reson Med*. 2007;58(6):1182–1195.
- Arndt F, Schuhmann S, Guthausen G, Schütz S, Nirschl H. In situ MRI of alginate fouling and flow in ceramic hollow fiber membranes. *J Memb Sci*. 2017;524:691–699.
- Arndt F, Roth U, Nirschl H, Schütz S, Guthausen G. New insights into sodium alginate fouling of ceramic hollow fiber membranes by NMR imaging. *AIChE J*. 2016;62(7):2459–2467.
- Arndt F, Heidebrecht H-J, Schork N, Schuhmann S, Kulozik U, Schutz S, Nirschl H, Guthausen G. Deposit layer formation during skim milk dead-end filtration with ceramic hollow fiber membranes using magnetic resonance imaging. In: van Duynhoven J, Guthausen G, editors. *Proceedings of the XIII International Conference on the Applications of Magnetic Resonance in Food Science*. MR in Food 2016: impublications; 2016:55–59.
- Zoppellaro G, Kolokithas-Ntoukas A, Polakova K, Tucek J, Zboril R, Loudos G, Fragogeorgi E, Diwocky C, Tomankova K, Avgoustakis K, Kouzoudis D, Bakandritsos A. Theranostics of epitaxially condensed colloidal nanocrystal clusters, through a soft biomineralization route. *Chem Mater*. 2014;26(6):2062–2074.
- Ebrahimi M, Kerker S, Daume S, Geile M, Ehlen F, Unger I, Schutz S, Czermak P. Innovative ceramic hollow fiber membranes for recycling/reuse of oilfield produced water. *Desalin Water Treat*. 2015;55(13):3554–3567.
- Callaghan PT. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*. New York: Oxford University Press, 1991.
- Kanj R, Joshi R. Importance sampling-based estimation: applications to memory design. In: Singhee A, Rutenbar RA, editors. *Extreme Statistics in Nanoscale Memory Design*. Springer US, 2010:51–96.
- Lustig M. Compressed sensing MRI resources, software, 2016. Available at: <https://people.eecs.berkeley.edu/~mlustig/Software>.
- Porter MC. Concentration polarization with membrane ultrafiltration. *Product R&D*. 1972;11(3):234–248.
- Reihanian H, Robertson CR, Michaels AS. Mechanisms of polarization and fouling of ultrafiltration membranes by proteins. *J Memb Sci*. 1983;16:237–258.
- Panglisch S. Formation and prevention of hardly removable particle layers in inside-out capillary membranes operating in dead-end mode. *Water Sci Technol Water Supply*. 2003;3(5–6):117–124.

Manuscript received Dec. 15, 2017, and revision received Apr. 13, 2018.

Chapter 5.2: Verification of the contribution from the co-authors

Title: *In-situ* characterization of deposits in ceramic hollow fiber membranes by compressed sensing RARE-MRI

Journal: AIChE Journal 64(11): 4039–4046 (2018) DOI: 10.1002/aic.16201.

Authors: S. Schuhmann, N. Schork, K. Beller, H. Nirschl, T. Oerther, G. Guthausen

Position in the dissertation:

The content of this paper has been included in Chapter 5.2.

Contribution of S. Schuhmann 40%:

- conceived the concept of the work
- design of the experiment
- implementation of CS MRI method
- programming in MATLAB for analyzing the MRI data
- experimental measurements

Contribution of N. Schork 20%

- programming in MATLAB for analyzing the MRI data
- helping during experiments
- wrote and corrected manuscript

Contribution of K. Beller 10%:

- experimental work and analyzing of data

Contribution of H. Nirschl 2%:

- writing and correction of the manuscript

Contribution of T. Oerther 8%:

- implementation of CS MRI method
- programming in ParaVision6

Contribution of G. Guthausen 20%:

- idea and concept of CS MRI method in combination with ultrafiltration
- design of experimental setup
- interpretation of MRI data
- writing and correction of the manuscript



Characterization and quantification of structure and flow in multichannel polymer membranes by MRI



S. Schuhmann^a, J.W. Simkins^b, N. Schork^a, S.L. Codd^b, J.D. Seymour^b, M. Heijnen^c, F. Saravia^a, H. Horn^a, H. Nirschl^a, G. Guthausen^{a,*}

^a Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute of Mechanical Process Engineering and Mechanics and Engler Bunte Institute, Chair of Water Chemistry and Water Technology, 76131 Karlsruhe, Germany

^b Montana State University (MSU), Chemical & Biological Engineering Department and Mechanical & Industrial Engineering Department, 59717 Bozeman, MT, USA

^c inge GmbH, Flurstrasse 27, 86926 Greifenberg, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:

MRI
Flow
Filtration
Multichannel membrane
Fouling
Sodium alginate

ABSTRACT

Polymeric multichannel hollow fiber membranes were developed to reduce fiber breakage and to increase the volume-to-membrane-surface ratio and consequently the efficiency of filtration processes. These membranes are commonly used in ultrafiltration and are operated in in-out dead-end mode. However, some of the filtration details are unknown. The filtration efficiency and flow in the multichannel membranes depend on filtration time and are expected to vary along spatial coordinates. In the current work, *in-situ* magnetic resonance imaging was used to answer these questions. Velocities were quantified in the feed channels to obtain a detailed understanding of the filtration process. Flow and deposits were measured in each of the seven channels during filtration of sodium alginate, which is a model substance for extracellular polymeric substances occurring in water treatment. Volume flow and flow profiles were calculated from phase contrast flow images. The flow in *z*-direction in the center channel was higher than in the surrounding channels. Flow profiles variate depending on the concentration of Ca^{2+} , which changes the filtration mechanism of aqueous solutions of sodium alginate from concentration polarization to gel layer filtration.

1. Introduction

Polymeric multichannel hollow fiber membranes are used in a wide range of water filtration applications, including waste water, drinking and sea water, surface water, pool water and others [1]. During the filtration process, deposits develop, which cause an increase in filtration resistance. These fouling processes can be controlled by means of backwashes and chemically enhanced backwashes, however modest flux levels have to be chosen in order to guarantee a good long term performance [2]. Multichannel membranes were designed to prevent fiber breakages and to increase the efficiency resulting from the higher volume-to-membrane-surface ratio due to the larger capillary size compared to other hollow fiber membranes [3,4]. An unanswered question concerns the flow properties and deposit formation during filtration. For example, how does flow velocity distribution vary over the channels of multichannel fiber membranes during filtration processes? To address this, spatially and time resolved measurements inside of the opaque fibers are required.

MRI is an *in-situ* and non-invasive analytical tool which is capable to

characterize filtration processes [5–16]. Contrary to optical methods, it is possible with MRI to observe in-out filtration spatiotemporally resolved. The data can be quantitatively analyzed for example in hollow fiber membranes [17–20]. Furthermore velocity images can be measured, thus flow can be analyzed spatially resolved as a function of filtration time. Not only can velocity be measured along the long axis of the cylindrical membranes, but also in the transverse plane essential for filtration. Sodium alginate was used as a model substance for extracellular polymer substances (EPS) which play a major role during bio-fouling [21,22]. Filtration mechanisms are affected by the concentration of divalent ions like Ca^{2+} . It is well known that sodium alginate forms gels when divalent ions are present in the aqueous solution [23], whereas pure sodium alginate in deionized water can be regarded as a macromolecular solution at concentrations $c_{\text{Ca}^{2+}} \rightarrow 0$.

In this work, MRI was used to investigate a polymeric multichannel membrane with the aim of a microscopic understanding of the filtration process in such geometries. Both, relaxation-weighted intensity images and velocity images were acquired to analyze deposits and flow during filtration in each of the channels. In terms of deposit formation,

* Corresponding author.

E-mail address: gisela.guthausen@kit.edu (G. Guthausen).

<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2018.10.072>

Received 2 August 2018; Received in revised form 24 October 2018; Accepted 26 October 2018

Available online 26 October 2018

0376-7388/ © 2018 Elsevier B.V. All rights reserved.

Symbols			
c_{alginate}	concentration of alginate [mg/L]	\dot{V}_{total}	sum of all channel volume flows [ml/min]
$c_{\text{Ca}^{2+}}$	concentration of Ca^{2+} [mmol/L]	v_{enc}	encoded velocity [cm/s]
c_{MagAlg90}	concentration of magnetite alginate contrast agent [mmol/L]	v_x	velocity in x-direction [cm/s]
M_1	first moment [$\text{T s}^2/\text{m}$]	v_y	velocity in y-direction [cm/s]
RF	RARE factor [–]	v_z	velocity in z-direction [cm/s]
rf	radio frequency [MHz]	<i>Greek letters</i>	
T_1	spin lattice relaxation time [s]	γ	gyromagnetic ratio [rad/(s T)]
T_2	transverse relaxation time [s]	Δx	in-plane resolution in x-direction [μm]
T_R	repetition time [s]	Δy	in-plane resolution in y-direction [μm]
t	filtration time [min]	τ_E	echo time [ms]
\dot{V}	volume flow [ml/min]	$\tau_{E,\text{eff}}$	effective echo time [ms]
$\dot{V}_{\text{Capillary}}$	volume flow in a channel [ml/min]	Φ	phase angle in a voxel [rad]

concentration polarization and gel layer formation can be observed also in the multichannel membranes. Differences in volume flow and flow profiles in each channel were characterized during filtration. Thereby it was possible to monitor filtration efficiency in the different channels.

2. Experimental

2.1. Model solutions for ultrafiltration: sodium alginate

Sodium alginate (“medium viscosity”, Sigma Aldrich) was used. The aqueous sodium alginate solution was obtained by stirring the alginate powder in water for 2 h at room temperature. The solution had a concentration of $c_{\text{alginate}} = 200 \text{ mg/L}$. The characteristics of the aqueous sodium alginate solution can be controlled by the concentration of divalent cations like Ca^{2+} : Alginate molecules form gels at $c_{\text{Ca}^{2+}} > 0$, while the macromolecules hardly interact in the absence of divalent ions. A common description is the egg-box model, for example Ref. [24]. For this study CaCl_2 was added for the filtration of sodium alginate with Ca^{2+} with a concentration of $c_{\text{Ca}^{2+}} = 2 \text{ mmol/L}$ after the sodium alginate was completely dissolved.

The image contrast in MRI depends on the longitudinal relaxation T_1 and the transverse relaxation T_2 . These NMR parameters are specific of the sample. The repetition time T_R is used for designing T_1 -weighting images, the echo time τ_E is the parameter which determines T_2 -weighting. Since the native MRI contrast between deposit and feed solution is not sufficient, the contrast agent magnetite alginate with a mean particle size of around 90 nm (MagAlg90) was used for the intensity images during the filtration [20]. It is a dominantly T_2 -contrast agent, therefore it reduced intensities in the images, dependent on the concentration. MagAlg90 was added to the feed with a concentration of $c_{\text{MagAlg90}} = 1 \text{ mmol/L}$.

Contrast agents cannot only be used to get higher contrast between materials, they are often applied to reduce the scan time. For fast measurements of the structure of the polymeric membrane the predominantly T_1 -contrast agent Gadopentetic acid (Gd-DTPA) was used which is one of the most commonly applied T_1 -contrast agents in clinical MRI [25]. By adding Gd-DTPA the spin-lattice relaxation time decreases, allowing faster scan times due to shorter the repetition time T_R . The concentration for the experiments with Gd-DTPA was $c_{\text{Gd-DTPA}} = 1 \text{ mmol/L}$.

2.2. Hollow fiber membrane

In the present study an “Inge Multibore® Membrane 0.9” was investigated, which has 7 channels and an average pore size of 20 nm (Fig. 1) [1]. The supporting material of the membrane is polyethersulfone (PES). The membranes are typically used in in-out filtrations in dead-end mode [26]. The structure of the polymeric membrane

was mapped by μ -computer tomography (μCT , Fig. 1a). Density differences determine the image contrast in μCT apart from differences in the nuclear order number. In Fig. 1a, the seven channels for in-out filtration can clearly be distinguished from the supporting material. The supporting material itself is structured, with dense areas representing the active membrane layer of filtration near the channels. Less dense areas are responsible for the form stability of the membrane. They are designed so that the filtration resistance is kept low and flow through the membrane from the channel to the permeate is not significantly hindered. Six areas of especially low density, i.e. large porosity, are found between the filtration channels.

The multichannel membrane is mounted into an acrylic glass module (Fig. 1b). Due to the polymeric membrane's flexibility, it is nearly impossible to center the membrane over the entire module without spacers (schematically shown in (Fig. 1b)). Therefore the membrane appears at different positions in the axial slices of the MRI images. The location of the membrane in the module might influence the velocity field, which must be considered in the interpretation of the velocity images.

2.3. In-situ filtration experiments

Experiments were performed at Montana State University (MSU) with a Bruker Avance III 250 MHz tomograph and at Karlsruhe Institute of Technology (KIT) with a Bruker Avance III 200 MHz tomograph. Both use an actively shielded micro2.5 gradient and corresponding

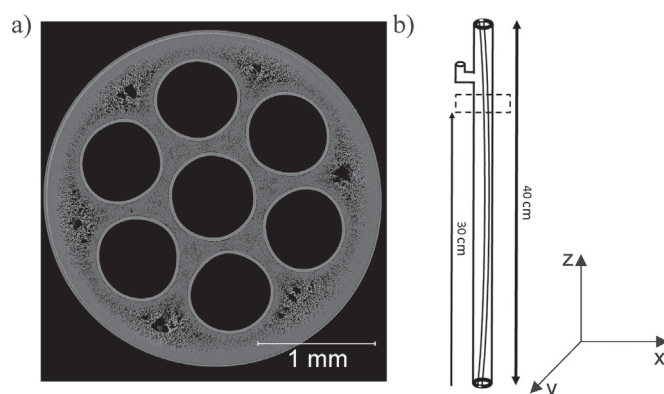


Fig. 1. (a) Structural image of a polymeric multichannel membrane by μCT with a spatial resolution of $3.94 \mu\text{m}$. The polymer density varies in the supporting material, with large pores visible in the areas between the channels. (b) Scheme of the filtration module and the field of view of MRI (dashed area). The flexible membrane is not perfectly located in the module's center over the entire module length. Axial images were measured 30 cm above the module entry, shortly before the permeate outlet.

radio frequency (rf) probes. The module was placed into the rf probe inside the magnet during filtration. A pressure vessel was connected to a 4 mm ID tube with a length of 1.50 m to ensure a fully developed flow at the module's inlet and constant pressure during filtration. A schematic drawing of the filtration setup can be found in previous work [17]. Axial flow-encoded images allowed to characterize flow in the diverse channels as a function of filtration time. The images were processed within self-written MATLAB scripts to calculate the volume flow and the flow profiles in the seven channels at the position near the permeate outlet shown in (Fig. 1b).

2.4. MRI methods

2.4.1. Structural characterization by RARE-MRI

The rapid acquisition with relaxation enhancement (RARE) pulse sequence was used to measure the structural images of the polymeric multichannel membrane also during filtration. The method allows the characterization of the development of the fouling layer during filtration processes. This fast spin-echo method acquires multiple echoes within one repetition time T_R . The number of echoes measured during T_R is denoted the RARE factor (RF). Between the π refocusing pulses the phase gradient G_{phase} of duration δ_p is set to different values, which allows the sampling of k -space RF-times faster than a classic spin echo imaging sequence. RARE is not as susceptible to susceptibility artefacts as a gradient echo method. Structural images can be acquired with relatively high spatial resolution without suffering too much from susceptibility differences between air, water, and PES. The contrast in a MR image can be changed by the echo time, exploring the transverse relaxation contrast as well as by the repetition time. Depending on the sorting of the echoes in k -space, the effective echo time varies intrinsically in the RARE pulse sequence. The effective echo time, $\tau_{E,\text{ieff}}$, is defined as the time between the initial excitation and the collection of the zero phase echo [27]. We used two different encoding orders in our experiments:

Linear encoding: the first echo was set to the minimum of the phase encoded direction in k -space and linearly decreased towards the maximum. In this case $\tau_{E,\text{ieff}}$ can be calculated by:

$$\tau_{E,\text{ieff}} = \frac{RF\tau_E}{2} \quad (1)$$

This encoding order is not as sensitive to phase artefacts, but has higher $\tau_{E,\text{ieff}}$ than the centric encoding order.

Centric Encoding: the first echo is set to the center of k -space. The

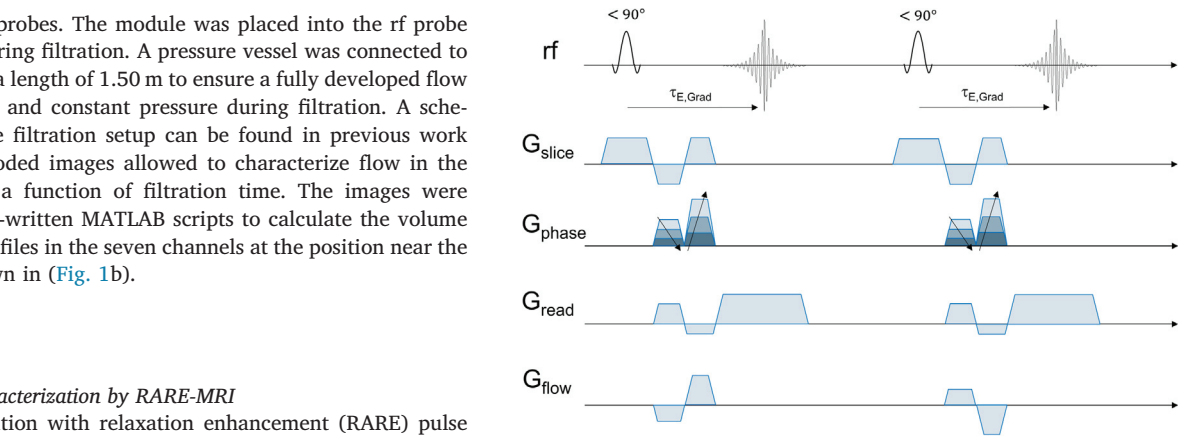


Fig. 3. Pulse sequence for measuring velocities spatially resolved (flow-map). In a slice defined by G_{slice} including flow compensation, the magnetization is spatially encoded but flow compensated by G_{phase} and G_{read} . G_{flow} encodes the component of velocity specified by the spatial direction of G_{flow} .

following echoes are set towards the extremes of k -space. This results in $\tau_{E,\text{ieff}} = \tau_E$ and thereby smaller effective echo times, but this ordering is more sensitive to phase artefacts.

2.4.2. Velocity measurements by flow encoding imaging

Velocities were measured spatially and time-resolved *in-situ* and non-invasively by MRI during filtration. A gradient echo-based velocity-encoding pulse sequence (flow-map) was used (Fig. 2). In addition to the spatial encoding of a slice by phase and read gradients, an additional gradient pair with amplitude G_{flow} was applied, which encodes the velocity. The spatial direction of all gradients can be chosen in the experiments (Fig. 3).

We used a gradient echo pulse sequence with an excitation pulse of 90° . Two images were acquired with different flow encoding gradients. The velocity was calculated via the phase difference $\Delta\Phi$ of both images in each voxel (Eq. (1)).

$$\Delta\Phi = \Phi^{(1)} - \Phi^{(2)} = \gamma \Delta M_1 v \quad (2)$$

ΔM_1 denotes the difference of the first temporal gradient moment. Eq. (1) can be resolved with respect to velocity $v(x, y)$, where $\pi/\gamma\Delta M_1$ is abbreviated as critical velocity v_{enc} or the field of flow (FOF).

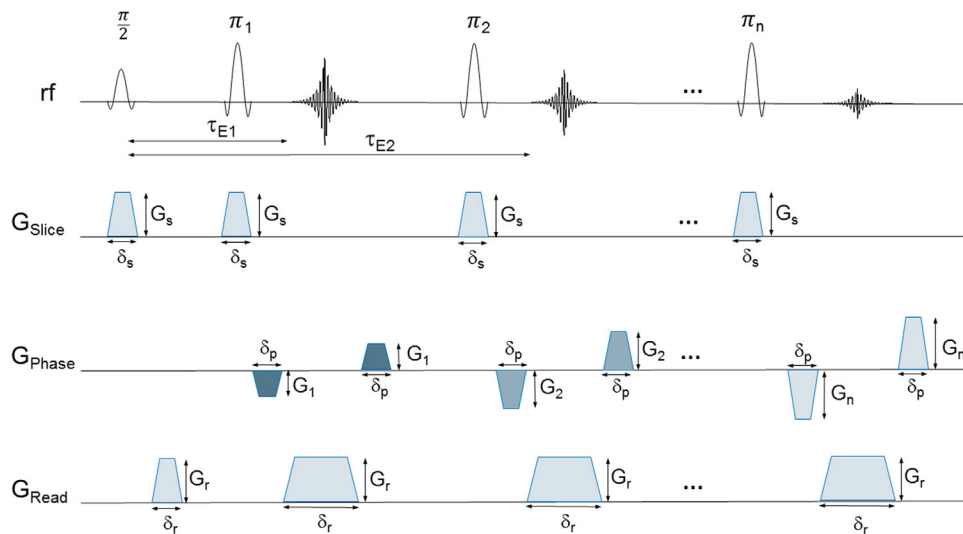


Fig. 2. RARE pulse sequence for fast spin echo imaging. During one repetition time T_R RF echoes are measured at diverse points in k -space [28]. The spatial resolution is due to the time dependent (δ) gradients G in the three dimensions.

$$v(x, y) = \frac{\Delta\Phi(x, y)}{\gamma\Delta M_1} = \frac{\Delta\Phi(x, y)}{\pi} \frac{v_{\text{enc}}}{\pi} \quad (3)$$

The FOF has to be specified before the measurements in analogy to the field of view in structural imaging. If the value of FOF is too small, velocity aliasing occurs. On the other hand, if the FOF is too large it will lead to an inadequate flow resolution. During filtration the velocities in z -direction dramatically decrease which requires the FOF to be adjusted from time to time during the filtration progress. Since the filtration process is relatively fast, short measurement times are necessary for an adequate time resolution. Short repetition times were used for the filtration velocity images, which leads to T_1 saturation in the image. Detailed descriptions of MRI are provided in several textbooks [29–31].

3. Results and discussion

3.1. Structural MR images of polymeric multichannel membranes

To image the structure of the multichannel hollow fiber membrane, it was mounted into a module and was surrounded by water. A wash bottle allowed the adjustment of water in the permeate. At that point, water was in the permeate but not in the channels of the membrane. A RARE image revealed the structure of the membrane exploring the relaxation contrast between polymer, air and water (Fig. 4a). The regions with low intensities indicate air. The regions with high intensities are attributed to a combination of water and the membrane polymer due to the chosen relaxation weighting. Air is observed not only in the channels but also the regions of low polymer density in the supporting material of the membrane. These inner pores were also detected in the μ CT image (Fig. 1a) Additionally, MRI allows for *in-situ* detection of changes in the pores during filtration: In a second experiment the module was connected to the filtration set-up and MR images were acquired while water with Gd-DTPA as feed was flowing through the membrane (Fig. 4b and c). The flow channels are now filled with feed, and the amount of air in the pores decreased due to water penetration into the membrane's pores. After leaving the module one day in the tomograph and repeating the experiment, the pores filled completely with water, leaving no air in the membrane (Fig. 4c). Thus the membrane's pores were not only filled with water via convective water transport, they were also saturated via diffusion when the membrane stayed one day in the feed solution.

3.2. Structural MR images during filtration of sodium alginate

Structural images were measured during filtration of the aqueous solution of sodium alginate to characterize the deposit in the seven

channels of the membrane. The filtration was performed *without* Ca^{2+} and *with* Ca^{2+} at a constant pressure of 1 bar. The RARE pulse sequence allows relatively fast measurements (2 min 8 s) with an in-plane resolution of 29.30 μm . A sufficient contrast between feed solution and fouling layer was achieved by the contrast agent MagAlg90. The development of deposits was monitored during filtration (Fig. 5). The feed solution appears in the relaxation weighted images with high intensities and the membrane with lower intensities. Deposits become larger during filtration indicated by low intensities near the membrane's inner surfaces.

A concentration polarization layer developed during the filtration *without* Ca^{2+} (Fig. 5a, b and c) as was observed in ceramic hollow fiber membranes [18]. For a sufficient temporal resolution of the intensity images during filtration, the repetition time was kept as short as possible. For this reason, inflow artifacts occur in the images. The signal intensities are therefore lower at the module's inner wall, i.e. in the permeate volume which is not quantified in the following. At the beginning of the filtration the lumen showed high intensities. With filtration time, the inner membrane surfaces get fouled by the feed containing the contrast agent MagAlg90 which leads to lower intensities due to negative paramagnetic relaxation enhancement. At the end of the filtration the deposit covers almost the complete channel area. A difference between the channels can be observed: The outer channels seem to foul faster than the channel in the center. This could be explained by the fact that the outer channels experience a lower mass transfer resistance compared to the center channel due to the smaller path length towards the permeate. The filtration rate of the outer channels may therefore be slightly larger than that of the center channel which would result in a faster growing concentration polarization layer. This phenomenon is likely to have occurred due to the high feed pressure of 1 bar, which leads to high initial flux.

During the filtration of alginate solutions, both with and without Ca^{2+} , the imaging position did not change. A change of the position was only observed after backwashing, due to the flexibility of the polymeric membrane and the increased pressure applied. A different fouling mechanism was observed for the filtration *with* Ca^{2+} . Sodium alginate forms a gel on the channel wall, which changes filtration processes from concentration polarization to gel layer formation (Fig. 5d-f). At the beginning of the filtration, the channel lumina appear with high intensities. During the filtration, a thin layer builds up at the channels inner surface. These thin gel layers appear with lower intensities again due to contrast agent MagAlg90 in the feed solution. No significant differences between channels at different spatial locations were observed in the filtration *with* Ca^{2+} .

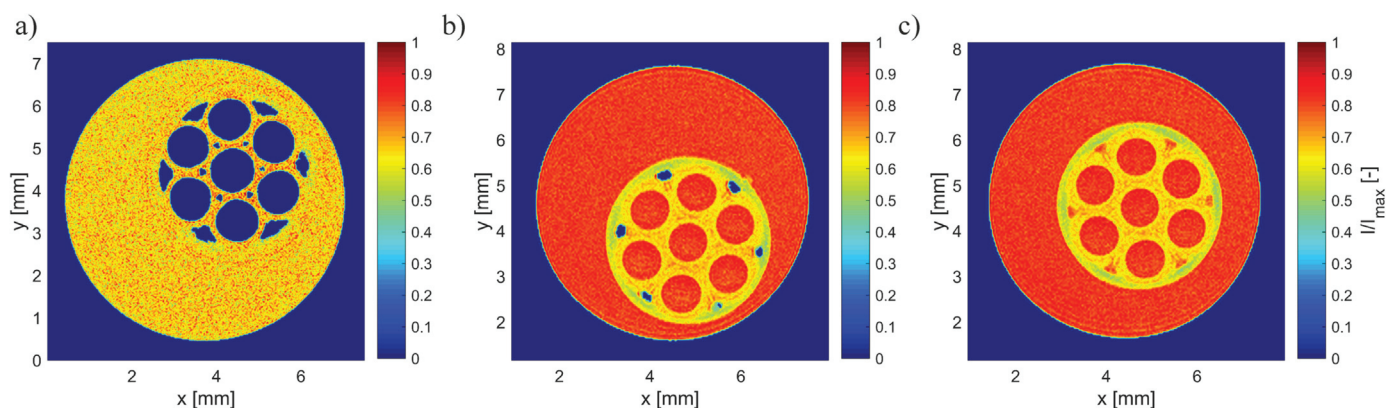


Fig. 4. (a) MRI axial image of a native multichannel membrane in a water containing module. Corresponding to the chosen relaxation weighting, polymer and water deliver roughly the same intensity. (b) During filtration with Gd-DTPA the channels were filled with water (red), air is still detected in the larger pores of the supporting material of the membrane (blue). (c) Leaving the membrane one day in the feed solution, also the large pores were filled with water, and no detectable air was left in the membrane. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

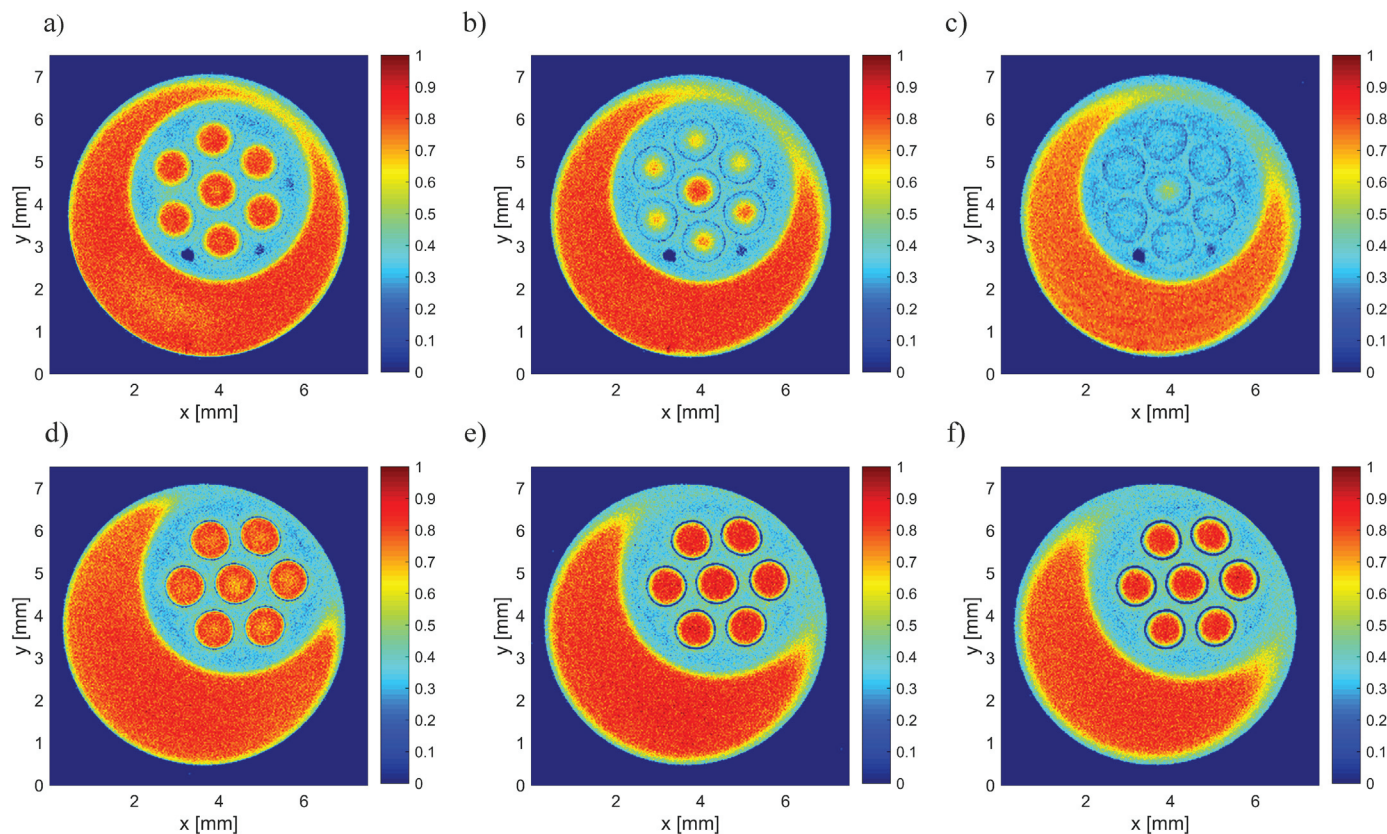


Fig. 5. T_1 and T_2 relaxation weighted MR images during filtration of an aqueous solution of sodium alginate ($c_{\text{alginate}} = 200 \text{ mg/L}$) without Ca^{2+} (a) after 2 min 25 s, (b) after 29 min 26 s, (c) after 43 min 35 s filtration time. With Ca^{2+} ($c_{\text{Ca}^{2+}} = 2 \text{ mmol/L}$) (d) after 4 min 44 s, (e) after 24 min 45 s, and (f) after 51 min 39 s filtration time.

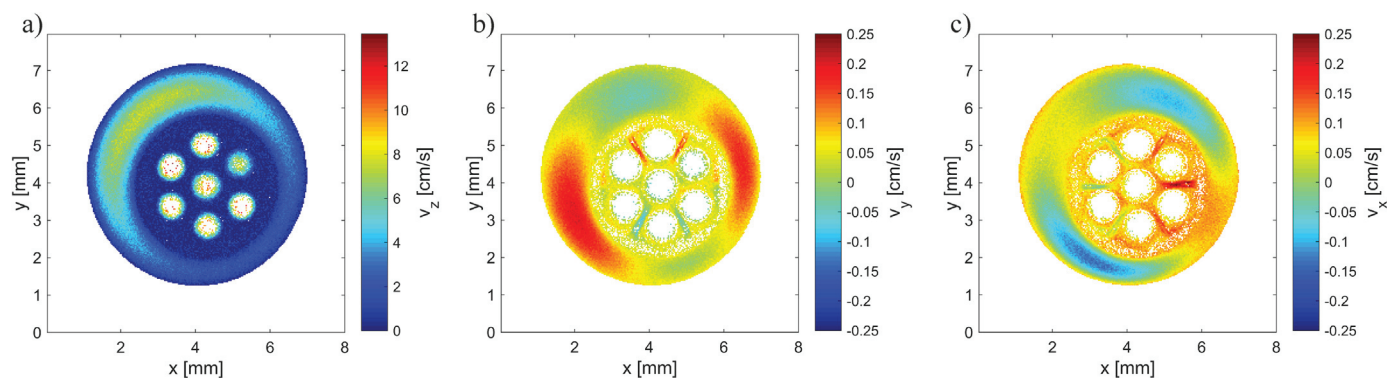


Fig. 6. Velocities in a multichannel hollow fiber module (compare Fig. 1a). (a) v_z along the long axis of the membrane (z -direction in Fig. 1b). (b) v_y transverse in y -direction. (c) v_x transverse in x -direction. As the total flow across the membrane is radially symmetric, the components v_x and v_y show negative and positive values. Note the different scales of the false color bars for v_z and $v_{x,y}$. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article).

3.3. Water flow in hollow fiber membrane

An important question in filtration using multichannel membranes concerns the flow distribution. It is unknown in detail how the water flows inside the membrane and how it is distributed into the channels. MRI was used to measure the water flow inside a multichannel membrane in all three directions (x , y and z). To ensure a constant flow over scan time, we used deionized water as feed in these experiments to get an almost constant permeate flux over time. A constant pressure of 0.7 bar was applied.

The highest velocities during “filtration” with deionized water were measured in z -direction as expected (Fig. 6a). The velocity in z -direction v_z can only be seen in the permeate volume and partly in the seven

feed channels. At too large velocities, signal losses occur due to the outflow of excited ^1H -nuclei. The velocities in the channels can therefore only be partially resolved (outflow artifact). Water flow in the membrane pores in the z -direction is not visible. When the field of flow (FOF) is set to large values (i.e. 17 cm/s) to measure the velocities in feed channels and permeate volume, the water flow in the supporting material cannot be observed in the images, because the flow resolution is too low to distinguish between zero and very small velocities.

The transverse velocities are approximately a factor of 50 lower compared to the velocities in z -direction. Therefore, FOF $_{x,y}$ was set to the values $v_{y,\text{enc}} = 0.26 \text{ cm/s}$ and $v_{x,\text{enc}} = 0.29 \text{ cm/s}$ which leads to a better resolution for low velocities. Flow in x and y directions was detected in the pores. The flow direction in the pores tends towards the

Table 1
Measurement parameters for the RARE images (Fig. 4(a, b and c), Fig. 5).

MRI parameter	Fig. 4a (deionized water)	Fig. 4b and c (with GdDTPA)
T_R (T_1 weighting)	2 s	0.5 s
T_E	10 ms	4.8 ms
$T_{E, \text{eff}}$ (T_2 weighting)	20 ms	4.8 ms
Encoding order	linear	centric
In plane resolution $\Delta x, \Delta y$	29.30 μm	35.16 μm
RARE factor RF	4	2
Number of averages	1	4
Slice thickness	2 mm	2 mm
Scan time	2 min 08 s	4 min 16 s

permeate channel (Fig. 6b and c). Due to the fast flowing ^1H -nuclei in the channels (outflow artifact), the signal intensities are too low to determine the velocities in the channels. The same phenomenon was observed in the phase contrast image in the x -direction (Fig. 6c) consistent with the y -direction. The advective transport in the membrane is evident due to the strong outward transverse direction flows from the center channel localized between the outer channels (Table 1).

3.4. Velocity fields during filtration of aqueous sodium alginate solutions

Sodium alginate ($c_{\text{alginate}} = 200 \text{ mg/L}$) filtrations were performed with a constant pressure of 0.7 bar. The evolution of velocities was measured during filtration in the channels of multichannel hollow fiber membranes, which gives new insights into ultrafiltration processes. The velocities in z -direction v_z were measured during filtrations *without* and *with* Ca^{2+} (Fig. 7). Phase contrast images were taken with the pulse sequence shown in Fig. 2. All images were measured with the same

Table 2
Pulse sequence parameters used in the flow map sequence, i.e. measurement of velocities.

MRI parameter	Fig. 6	Fig. 7
T_R	2 s	0.2 s
T_E	6.2 ms	4.6 ms
In plane resolution $\Delta x, \Delta y$	31.25 μm	31.25 μm
Slice thickness	2 mm	2 mm
Number of averages	2	4
Scan time	34 min 08 s	6 min 49 s

parameters (Table 2) except for v_{enc} , because of the change in velocity during filtration ($v_{\text{enc}} \in [1, 20] \text{ cm/s}$). As expected, the velocity component in the z -direction was the largest and showed the biggest change during filtration. The volume flow in the channels \dot{V}_{Channel} could be calculated from the phase contrast images by summing up the velocities in each channel and multiplying them by the pixel resolution in x - and y -direction ($\Delta x * \Delta y$). Here, the assumption was made that velocities in x - and y -direction are very small (Fig. 6b and c) and can be neglected in the volumetric flow calculation.

$$\dot{V}_{\text{Channel}} \approx \dot{V}_{z, \text{Channel}} = \sum v_{z,i} * (\Delta x * \Delta y). \quad (4)$$

Hence the change in volumetric flow with fouling under constant pressure was measured.

In the filtration *without* Ca^{2+} , v_z decreases in the channels during filtration time due to fouling (Fig. 7a, b and c) in accordance with the observation of deposit formation. After 34 min the channels seem to be completely filled by the alginate concentration polarization layer, and flow in the z -direction has nearly ceased. The velocities in the permeate channel also decrease, but not as strongly as in the channels. This

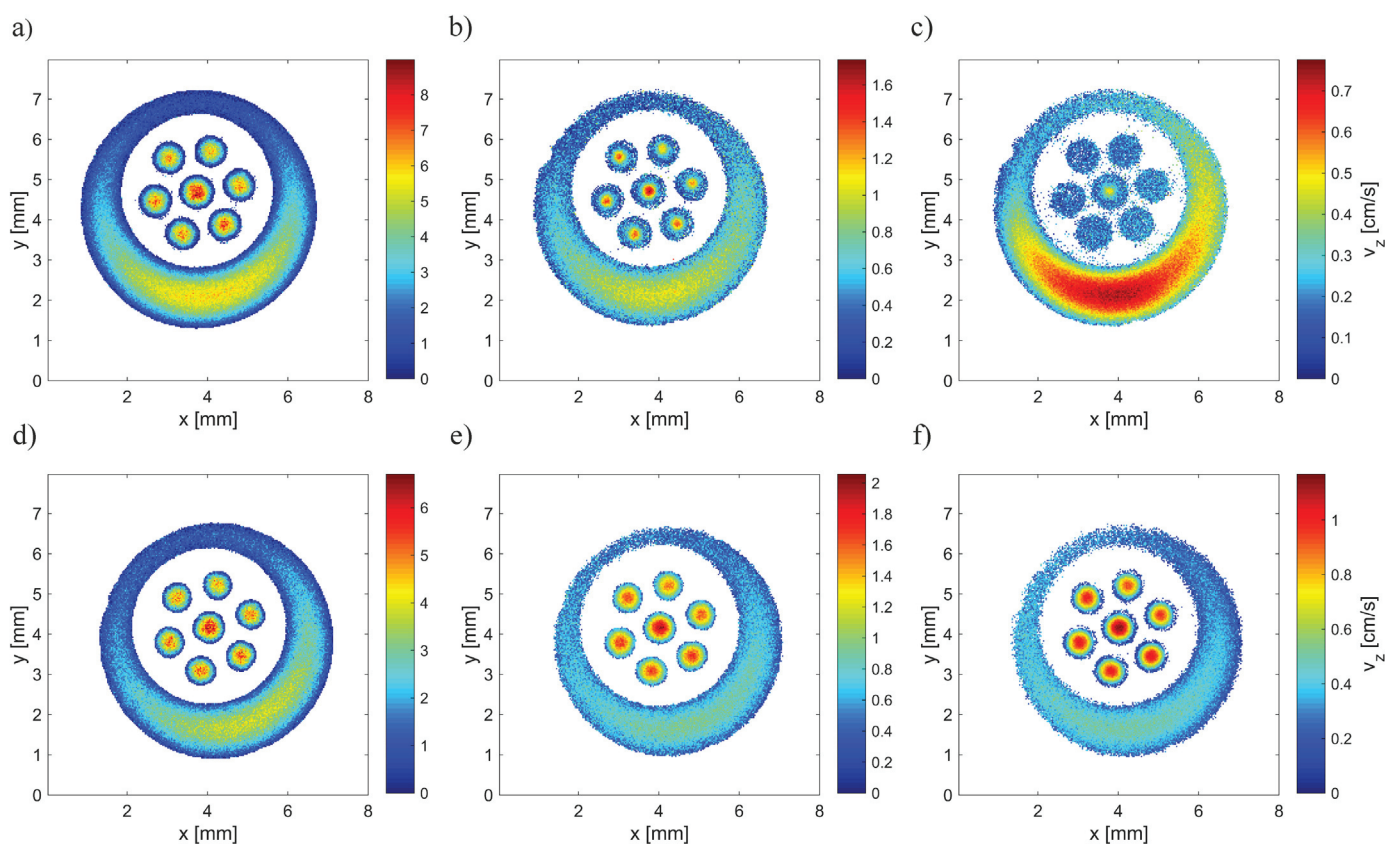


Fig. 7. Velocity images during a filtration of alginate ($c_{\text{alginate}} = 200 \text{ mg/L}$) *without* Ca^{2+} (with increasing filtration time from left to right): (a) “Filtration” with deionized water. (b) After 11 min of filtration and (c) after 34 min of filtration *without* Ca^{2+} ($c_{\text{Ca}^{2+}} = 2 \text{ mmol/L}$) (d) “Filtration” of deionized water before starting the filtration *with* Ca^{2+} : (e) After 11 min of filtration and (f) after 34 min of filtration *with* Ca^{2+} . Please note the different scales of the false color bars which encode v_z .

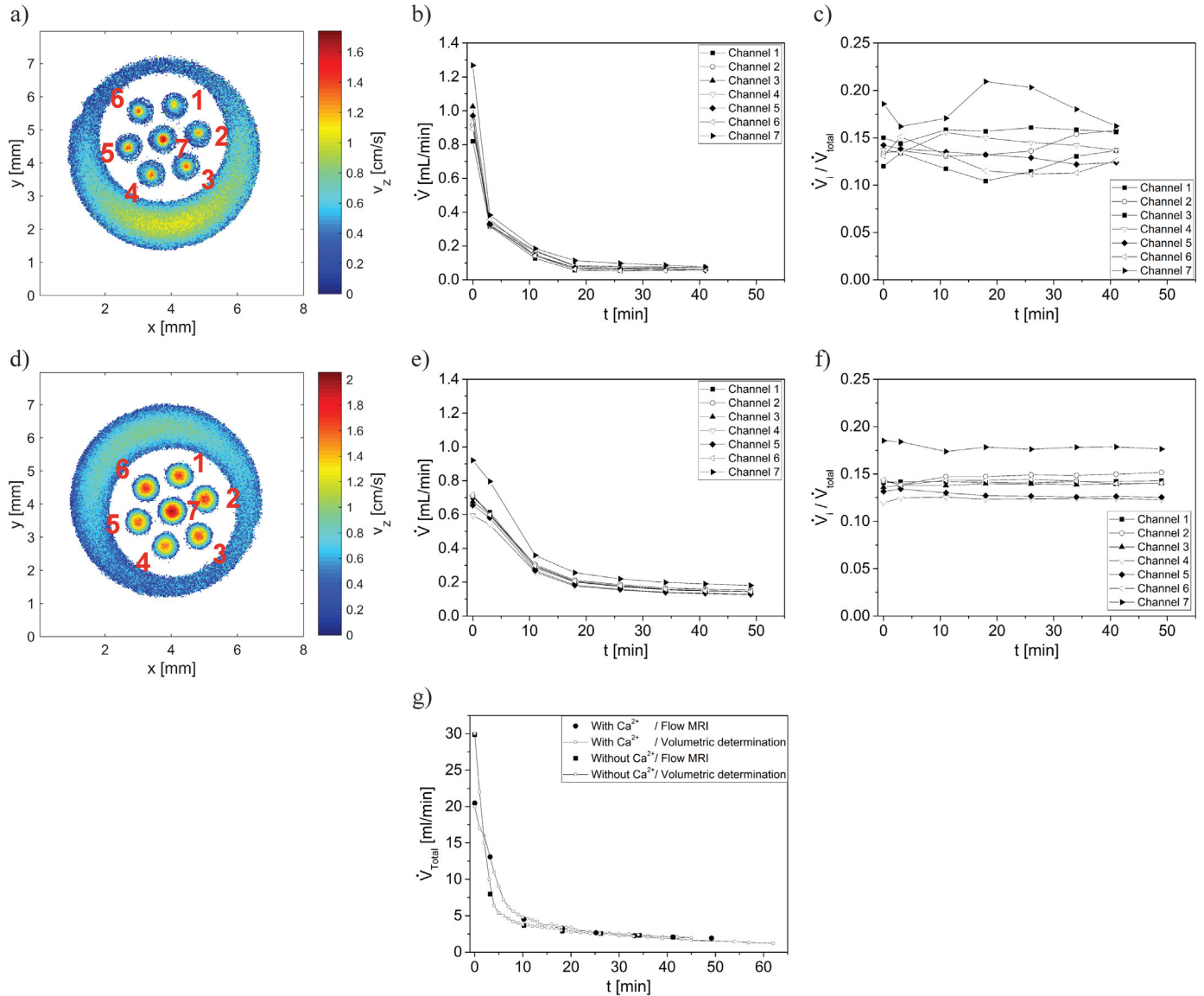


Fig. 8. Quantification of volume flow (see Eq. (4)) in channels: Velocity images at 11 min with the assignment of the channels for the experiment (a) *without* Ca^{2+} and (d) *with* Ca^{2+} . (b) Absolute volume flow as a function of filtration time t in the filtration *without* Ca^{2+} and (e) *with* Ca^{2+} . (c) $\dot{V}_i / \dot{V}_{\text{total}}$ of each channel for the filtration *without* Ca^{2+} and (f) *with* Ca^{2+} . (g) Comparison of the volume flow volumetrically measured with the volume flow measured by MRI. The consistency of the data proves the overall agreement of the macroscopic filtration and the microscopic MRI views. The lines are guides to the eye.

suggests that the alginate is flushed to the end of the module and concentrates first at the end and subsequently towards the inlet of the module. This phenomenon means that the ratio between the velocities in the membrane and the velocities in the permeate change during filtration time. With increasing filtration time, the main filtration will be increasingly restricted towards the inlet of the module. These observations are consistent with previous findings where the deposit formation during filtration of an aqueous solution of sodium alginate *without* Ca^{2+} was a function of z , and the thickest fouling layer is observed at the end of the module [18].

Fouling was different in the filtration *with* Ca^{2+} due to the formation of a gel (Fig. 7d, e and f). The velocities in z -direction were also decreasing, but compared to the filtration *without* Ca^{2+} the channels do not seem to be completely blocked in agreement with the geometry of the deposit in the structural images. A finite velocity $v_z > 0$ was measured in all channels after a filtration time of 34 min. This indicates that the gel layer is not easily flushed to the end of module by shear forces of the feed flow in the channels. The gel layer adheres to the membrane's surface, generating a more uniform fouling layer along z . This

observation is in good agreement with previous work, where the deposit layer in the filtration of alginate *with* Ca^{2+} depends not as strongly on z as in the filtration of alginate *without* Ca^{2+} [18].

An important question concerns the flow distribution in the channels of a multichannel membrane: How is the distribution and how does it change with filtration time? MRI is capable to measure the velocity field spatially resolved, thus the volume flow in each channel can be calculated. Thus the spatial heterogeneity of the transport processes during filtration can be quantified. The volume flow of each channel is a function of filtration time (Fig. 8b and e) comparable to previous findings [17]. A difference at the beginning of the filtration depending on the Ca^{2+} concentration was observed: The volume flow of the filtration *without* Ca^{2+} was larger than in the filtration *with* Ca^{2+} . This can be explained by the fact that in this experiment the membrane was used first for the filtration *without* Ca^{2+} , was afterwards cleaned by flushing the deposits out of the membrane lumen with deionized water. Some small amounts of the deposit could be left on the membrane's surface, so that the volume flow at the beginning of the second filtration was lower. To quantify the flow in the individual channels during filtration,

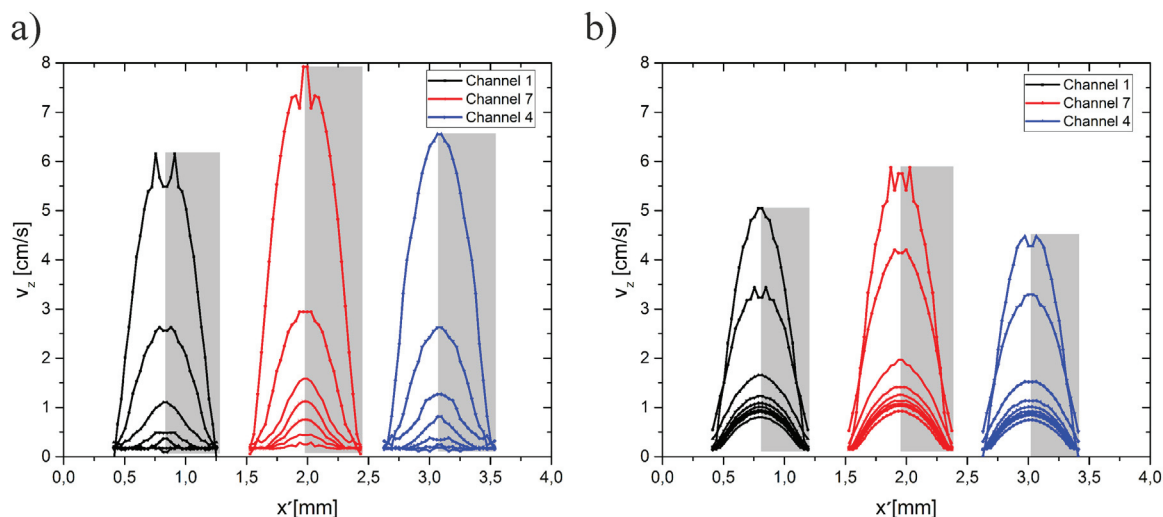


Fig. 9. MRI velocity profiles for the filtration (a) *without* Ca^{2+} and (b) *with* Ca^{2+} . x' denotes a spatial coordinate which connects the three channels but differs from the x -axis in the images. The profiles have partially a gray background, these points were mirrored from the left profile, because the ring analysis gives just a radial dependence. For both filtrations the velocities decrease during the filtration time.

the volume flow was normalized to the total volume flow: $\dot{V}_i / \dot{V}_{total}$. *Without* Ca^{2+} the highest ratio is in the center channel 7 over the whole filtration. Noticeably, some fluctuations were observed during filtration in all channels. This hints at small flow irregularities during filtration. A potential source of these fluctuations are alginate molecules or clusters which cannot withstand the shear forces of the feed solution and are flushed towards the end of the membrane, while others stick better on the membrane surface. *With* Ca^{2+} the ratio for all channels 1–7 are approximately constant over the filtration time. Again, the center channel 7 shows the highest ratio. The proportionalities of the channel ratios during the filtration stay almost constant when compared to the filtration *without* Ca^{2+} , where the ratios change. This can be explained by the fact that alginate *with* Ca^{2+} forms a gel layer, i.e. a more uniform fouling layer with higher adhesion to the membrane. This leads to a more constant proportionality.

The channels filtrate almost evenly except of the center channel 7 in both filtrations. Notably channel 7 of the membrane exhibits the highest velocities and the highest volume flow in z -direction. This is probably due to the flow conditions at the inlet of the membrane: The module is connected to a tube with an inner diameter of 4 mm and a length of 1.50 m. Flow in this tube is described by a Hagen-Poiseuille flow profile. The membrane has an outer diameter of 4 mm, and the channels have a diameter of 0.9 mm. The highest velocity in the center of the 4 mm tube is probably due to the Poiseuille profile may result in a higher entrance velocity in the channel in the center of the membrane. This interpretation has to be confirmed by further experiments.

3.4.1. Flow profiles in membrane channels from phase contrast images

Flow profiles, i.e. velocity distributions, were analyzed. In previous work a ring method was implemented to analyze the deposit layers in a membrane lumen from MR intensity images [18]. This method was transferred to calculate flow profiles in each channel from velocity images: An ellipse is created at the edge of the channel in a velocity image. The mean velocity of voxel elements in this ellipse is calculated, and afterwards the next ellipse is created one pixel inwards, towards the center of the channel. Naturally, the number of averaged pixels decreases toward the center leading to an increase of statistical errors. Consequently, spikes in Fig. 9 appear predominantly in the center of the feed channels. This allows calculation of the radial velocity profiles from the surface towards the feed center in each of the seven channels. Due to the mirroring described in Fig. 9 these fluctuations are over-emphasized.

Velocity profiles were calculated for the filtration *without* and *with*

Ca^{2+} in channel 1, 7 and 4 (Fig. 8a and d) to see the difference between the center channel and the external channels (Fig. 9). The flow profiles are different for both filtrations. *With* Ca^{2+} a Poiseuille profile is observed during the complete filtration. A compact gel layer builds up, which causes an increase of filtration resistance and consequently lower velocities. For the filtration *without* Ca^{2+} , flow profiles are biased to higher velocity towards the center of the channel and deviate more and more from the Poiseuille profile along the filtration process. This phenomenon is caused by the build-up of a concentration polarization layer. The viscosity increases near the inner surface of the channels due to the accumulation of alginate molecules. Instead of building up a compact gel layer (*with* Ca^{2+}), a concentration polarization layer builds up, which changes the flow profile.

4. Conclusions

Intensity images from μCT and MRI measurements can show the structure of inner pores of polymer hollow fiber membranes. Air trapping inside the membrane and their change due to diffusive and convective transport over time can be observed and quantified by MRI.

Sodium alginate was used as model substance causing fouling during filtration. CaCl_2 allows the realization of different filtration mechanisms. Concentration polarization and a gel layer fouling was observed also in the multichannel membranes. The contrast agent MagAlg90 improves the image contrast between feed solution and fouling layer, which allows characterization of the deposit in multichannel polymeric membranes. Results show that the center channel is not as strongly fouled as the outer channels in the filtration *without* Ca^{2+} . The channels for the filtration *with* Ca^{2+} were filtrated more uniformly due to the different fouling mechanism.

Velocity fields were measured by phase contrast MRI. The ratio of the single channel volume flow and the total volume flow was used to quantify the filtration performance in each of the seven channels. The outer channels perform evenly except for the channel in the center. Here, the velocities and volume flows are slightly higher. This effect can be observed in both types of filtration. The small difference between the center channel and the surrounding channels remains over the complete filtration time. The ratios between the surrounding channels only slightly change during. *Without* Ca^{2+} the ratio fluctuates more than for the filtration *with* Ca^{2+} , which is attributed to the different filtration mechanisms.

Flow profiles could be extracted by a mean ring method of radial mean velocities. The flow profile during the filtration *without* Ca^{2+}

changes to a more acute flow profile towards the center of the channel lumen attributed to viscosity changes. For the filtration with Ca^{2+} , the flow is describable by a Poiseuille flow profile over the complete filtration. The identification of the different mechanisms in each channel could help in optimization of these multichannel membranes and of the conditions in which they are operated. Further investigations of the backwash behavior along the hollow fiber membrane (z -direction) will be carried out in order to better understand the ultrafiltration process in these polymeric multichannel membranes.

Acknowledgements

The authors thank the German Research Foundation (DFG) for financial support of the instrumental facility Pro²NMR, the MRI-CFD project (GU1123/5-1) as well as of the update of the MRI console. Furthermore we would like to thank the Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS) for funding for the stay at Montana State University (MSU) in U.S.A. JDS and SLC thank the U.S. NSF MRI program and the M.J. Murdock Charitable Trust for equipment funding.

References

- [1] Inge GmbH, Selected UF References, 2018. <http://www.inge.basf.com/ev/internet/inge/de/function/conversions/publish/content/inge/Referenzen/Reference_List.pdf> (Accessed 20 April 2018).
- [2] T. Melin, R. Rautenbach, *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, Springer Berlin Heidelberg, Heidelberg, 2013.
- [3] A.K. Pabby, S.S.H. Rizvi, A.M.S. Requena, *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, Taylor & Francis, Boca Raton, 2008.
- [4] M. Heijnen, R. Winkler, P. Berg, Optimisation of the geometry of a polymeric Multibore® ultrafiltration membrane and its operational advantages over standard single bore fibres, *Desalin. Water Treat.* 42 (2012) 24–29.
- [5] 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 sub-merged microfiltration processes, *J. Membr. Sci.* 371 (2011) 52–64.
- [6] P.Z. Culfaz, *Microstructured Hollow Fibers and Microsieves: Fabrication, Characterization and Filtration Applications*, University of Twente, Enschede, 2010.
- [7] 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, *J. Membr. Sci.* 145 (1998) 145–158.
- [8] S.A. Creber, J.S. Vrouwenvelder, M.C.M. van Loosdrecht, M.L. Johns, Chemical cleaning of biofouling in reverse osmosis membranes evaluated using magnetic resonance imaging, *J. Membr. Sci.* 362 (2010) 202–210.
- [9] R.V. Linares, L. Fortunato, N.M. Farhat, S.S. Bucs, M. Staal, E.O. Fridjonsson, M.L. Johns, J.S. Vrouwenvelder, T. Leiknes, Mini-review: novel non-destructive in situ biofilm characterization techniques in membrane systems, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 22894–22901.
- [10] E.O. Fridjonsson, S.J. Vogt, J.S. Vrouwenvelder, M.L. Johns, Early non-destructive biofouling detection in spiral wound RO membranes using a mobile earth's field NMR, *J. Membr. Sci.* 489 (2015) 227–236.
- [11] X. Yang, E.O. Fridjonsson, M.L. Johns, R. Wang, A.G. Fane, A non-invasive study of flow dynamics in membrane distillation hollow fiber modules using low-field nuclear magnetic resonance imaging (MRI), *J. Membr. Sci.* 451 (2014) 46–54.
- [12] S.A. Creber, T.R.R. Pintelon, D.A. 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 Bioprod. Process.* 88 (2010) 401–408.
- [13] 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 Res.* 43 (2009) 583–594.
- [14] 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, *J. Membr. Sci.* 323 (2008) 37–44.
- [15] 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 J.* 36 (1990) 547–558.
- [16] B.E. Hammer, C.A. Heath, S.D. Mirer, G. Belfort, Quantitative flow measurements in bioreactors by nuclear magnetic resonance imaging, *Nat. Biotechnol.* 8 (1990) 327.
- [17] F. Arndt, S. Schuhmann, G. Guthausen, S. Schütz, H. Nirschl, In situ MRI of alginate fouling and flow in ceramic hollow fiber membranes, *J. Membr. Sci.* 524 (2017) 691–699.
- [18] S. Schuhmann, N. Schork, K. Beller, H. Nirschl, T. Oerther, G. Guthausen, In-situ characterization of deposits in ceramic hollow fiber membranes by compressed sensing RARE-MRI, *AIChE J.* 64 (2018).
- [19] N. Schork, S. Schuhmann, F. Arndt, S. Schütz, G. Guthausen, H. Nirschl, MRI investigations of filtration: fouling and cleaning processes, *Micro. Mesopor. Mat.* 269 (2018) 60–64.
- [20] 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 J.* 62 (2016) 2459–2467.
- [21] H.D. Park, I.S. Chang, K.J. Lee, *Principles of Membrane Bioreactors for Wastewater Treatment*, (2015).
- [22] 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.
- [23] K. Listiari, 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, *J. Membr. Sci.* 344 (2009) 244–251.
- [24] K. Listiari, L.H. Tan, D.D. Sun, J.O. Leckie, Systematic study on calcium-alginate interaction in a hybrid coagulation-nanofiltration system, *J. Membr. Sci.* 370 (2011) 109–115.
- [25] P. Mi, H. Cabral, D. Kokuryo, M. Rafi, Y. Tereda, I. Aoki, T. Saga, I. Takehiko, N. Nishiyama, K. Kataoka, Gd-DTPA-loaded polymere metal complex micelles with high relaxivity for MR cancer imaging, *Biomaterials* 34 (2013) 492–500.
- [26] Inge GmbH, *Inge Operator's manual 2.1*, in, 2014.
- [27] R.V. Mulkern, S.T.S. Wong, C. Winalski, F.A. Jolesz, Contrast manipulation and artifact assessment of 2d and 3d RARE sequences, *Magn. Reson. Imaging* 8 (1990) 557–566.
- [28] G.A. Webb, *Annual Reports on NMR Spectroscopy*, 1st ed., Academic Press, 2017.
- [29] R. Kimmich, *NMR - Tomography Diffusometry Relaxometry*, Springer Verlag, Berlin, 1997.
- [30] P.T. Callaghan, *Principles of Nuclear Magnetic Resonance Microscopy*, Oxford University Press, New York, 1991.
- [31] B. Blümich, *NMR Imaging of Materials*, Clarendon Press; Oxford University Press, Oxford; New York, 2000.

Chapter 6.1: Verification of the contribution from the co-authors

Title: Characterization and quantification of structure and flow in multichannel polymer membranes by MRI

Journal: Journal of Membrane Science 570: 472-480 (2019) DOI: 10.1016/j.memsci.2018.10.072.

Authors: S. Schuhmann, J.W. Simkins, N. Schork, S.L. Codd, J.D. Seymour, M. Heijnen, F. Saravia, H. Horn, H. Nirschl, G. Guthausen

Position in the dissertation:

The content of this paper has been included in Chapter 6.1.

Contribution of S. Schuhmann 40%:

- design of experimental setup
- performed the experiments
- programming MATLAB for analyzing MRI data
- writing of manuscript

Contribution of J.W. Simkins 15%:

- design of experimental setup
- discussion and interpretation of the data/results
- writing and correction of the manuscript

Contribution of N. Schork 10%:

- programming in MATLAB for analyzing MRI data
- design of experimental setup
- construction of membrane modules

Contribution of S.L. Codd 7%:

- discussion and interpretation of the data/results
- correction of the manuscript

Contribution of J.D. Seymour 7%:

- discussion and interpretation of the data/results
- correction of the manuscript

Contribution of M. Heijnen 2%:

- provided membranes for the experiments
- discussion and interpretation of the data/results
- correction of the manuscript

Contribution of F. Saravia 5%:

- discussion and interpretation of the data/results
- correction of the manuscript

Contribution of H. Horn 2%:

- writing and correction of the manuscript

Contribution of H. Nirschl 2%:

- writing and correction of the manuscript

Contribution of G. Guthausen 10%:

- idea of the experimental concept
- discussion and interpretation of the data/results
- correction of the manuscript



Characterization of biofilm distribution in hollow fiber membranes using Compressed Sensing Magnetic Resonance Imaging



J.W. Simkins^a, S. Schuhmann^b, G. Guthausen^b, M. Heijnen^c, S.L. Codd^a, J.D. Seymour^{a,*}

^a Montana State University (MSU), Chemical & Biological Engineering Department and Mechanical & Industrial Engineering Department, MT, 59717, Bozeman, USA

^b Karlsruhe Institute of Technology (KIT), Institute of Mechanical Process Engineering and Mechanics and Engler Bunte Institute, Chair of Water Chemistry and Water Technology, 76131, Karlsruhe, Germany

^c Inge GmbH, Flurstrasse 27, 86926, Greifenberg, Germany

ARTICLE INFO

Keywords:

MRI
Flow
Filtration
Hollow fiber membrane
Fouling
Biofilm

ABSTRACT

Biofilm formation during ultrafiltration membrane operation was investigated by Compressed Sensing Magnetic Resonance Imaging (MRI), with tryptic soy broth included in the feed stream to stimulate microbial growth. Biofilm development was visualized as growing layer characterized by reduced T_1 relaxation time, and its progression as monitored by MRI was compared with classical integral filtration parameters such as permeate flux J , transmembrane pressure Δp and permeability L_p to document fouling behavior. Over three days of growth a change in the filtration process could be observed in both measurements, with L_p decreasing dramatically over time as the surface-associated biofilm increased in thickness. Following cessation of filtration and the associated drop in Δp , the biofilm detached from the lumen wall and dispersed throughout the feed channel. Compressed Sensing MRI velocity and intensity measurements facilitate fast imaging during filtration processes, providing new possibilities for the investigation of biofouling in filtration membranes.

1. Introduction

Over the last decades, filtration membranes have become increasingly widespread for a variety of processes including wastewater treatment [1], desalination [2], protein purification [3], and food processing [4], among many others. Membrane-based separations enjoy numerous advantages over alternative techniques including selectivity, continuous operation, simple setup, ease of scale-up, and modest space requirements [5]. The signature obstacle which limits the application of membrane separation is fouling, a rapid deterioration in permeate flux J due to solute buildup at the membrane surface, which is associated with considerable economic costs [6]. Of the many fouling mechanisms, biofouling, or fouling as a result of biological processes, has been called the ‘Achilles heel’ of membrane filtration [7].

There are two primary reasons why biofouling is more difficult to prevent or treat than other fouling sources. First, most fouling compounds can be reduced to benign concentrations by appropriate pre-treatment, whereas even a single contaminating microbial cell can cause widespread membrane damage through repeated multiplication. Second, unlike abiotic substances, microbial cells can proactively respond to chemical or mechanical challenge and thus endure membrane-

cleaning operations. This capability is especially pronounced as bacterial cells form a biofilm on the membrane surface, secreting a sticky matrix of polysaccharides and other metabolic products called extracellular polymeric substances (EPS) which anchor the cells, provide protection from mechanical deformation and shear stress, and facilitate the emergence of tolerance to antimicrobials [8–10]. To overcome this durability, corrosive chemical cleaners are often required, which can damage the membranes themselves [11,12]. Although the origins, mechanisms, and consequences of biofouling in membranes have been investigated, many unanswered questions remain [13]. Numerous studies have attempted to address how biofilm structure impacts membrane behavior, such as Derlon et al.'s 2012 study investigating the thickness of biofilm in dead-end operation mode using Optical Coherence Tomography (OCT) [14].

Hollow fiber membranes (HFMs) are a specific class of separation membranes used for a range of water purification applications. Due to their small strand diameter, high packing densities and interfacial areas can be achieved, while the strand flexibility allows for certain filter configurations that are not possible with other types of membranes [15]. More recently, multichannel HFMs have been introduced which prevent fiber breakages and further increase efficiency due to the larger

* Corresponding author. 306 Cobleigh Hall, Chemical and Biological Engineering, Montana State University, Bozeman, MT, 59715-3920, USA.

E-mail addresses: jeffrey.simkins@montana.edu (J.W. Simkins), sebastian.schuhmann@kit.edu (S. Schuhmann), gisela.guthausen@kit.edu (G. Guthausen), mheijnen@inge.ag (M. Heijnen), scodd@montana.edu (S.L. Codd), jseymour@montana.edu (J.D. Seymour).

<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.117437>

Received 23 July 2019; Received in revised form 29 August 2019; Accepted 30 August 2019

Available online 31 August 2019

0376-7388/ © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved.

overall membrane area [16,17]. As multichannel HFMs were developed relatively recently, little research has been conducted regarding the development of biofilm growth in these systems. In the present study, we investigate the spatial distribution of biofilm growth in a multichannel HFM using magnetic resonance imaging (MRI) as a function of operating transmembrane pressure Δp as well as its relationship to macroscopic membrane measurements such as permeate flux J and permeability L_p . MRI has previously been shown to be well suited to investigate these questions due to its noninvasiveness and ability to probe opaque membrane filtration systems [18–33], and the length dependence of the fouling layer in HFMs has been described [32].

2. Methods

Tryptic soy broth (TSB), a common microbiological culture medium, was used as the membrane feed at a concentration of 3 g/L in deionized (DI) water. TSB in the feed accelerates the growing of bacteria and is used as a model substance in biofouling experiments. Initially a clear, yellow-tinted solution, over the course of 3 days the feed reservoir attained a murky appearance with visible white clouds indicating bacterial proliferation (Fig. 1). The use of a general culture medium to stimulate growth of *in situ* environmental microbes, rather than sterilization and inoculation with a specific bacterium, has been established in the literature [25]. The signature advantage of this approach is that results are better representative of natural biofouling behavior than an artificially-introduced bacterial monoculture. This experimental design likely results in the development of flocs upstream of the membrane, in addition to on the membrane surface, which may impact biofilm formation.

A Multibore® Membrane from Inge GmbH with a pore size of 100 nm was used in the filtration experiments. It is a multichannel HFM comprising seven channels with an inner diameter of 0.9 mm and is made from polyethersulfone (Ultrason®). The membrane was mounted into an MRI-compatible module with a length of 375 mm as shown in Ref. [34]. The MRI measurements were performed at a longitudinal distance of 290 mm from the inlet, shortly before the permeate outlet located at 320 mm. Filtration was conducted at a constant flowrate of 6 mL/min in dead-end mode, which is the usual operation mode of this Inge membrane [35]. Upstream tubing had a length of 2 m and an inner diameter of 4 mm, ensuring fully-developed flow.

The module with the HFM was mounted into a Bruker Avance HDIII SWB 200 MHz instrument to allow noninvasive collection of *in-situ* images during filtration. Simultaneously, classical filtration parameters such as transmembrane pressure drop Δp and the total permeate mass m were measured. Membrane flux J was calculated from the weighted m

and the filtration surface area A by:

$$J = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt} = \frac{1}{7 * \pi * d_i * l} \frac{dm}{dt} \quad (1)$$

where d_i is the inner diameter of the seven membrane channels and l is the length of the module (375 mm). Membrane permeability L_p is a useful parameter to estimate the condition of the membrane and is defined as:

$$L_p = \frac{J}{\Delta p} \quad (2)$$

Because the experiment involves contamination of the filtration system by bacteria, a peristaltic pump (Ismatec) was used allowing for ease of cleaning. The peristaltic pump has the disadvantage that at higher operating pressures, strong pulsation occurs which causes motion artifacts in the MRI. MR images were measured with gradient echo imaging combined with compressed sensing (CS). The reconstruction of the measured raw data was performed with an l_1 non-linear conjugated gradient method as described in Ref. [36]. In order to demonstrate the quality of the CS measurements, a phantom of a membrane in a Gd-DTPA solution of 1 mM was created. This allows measurements with a short T_R due to the reduced T_1 caused by the paramagnetic relaxation enhancement. The CS sampling pattern generation was performed using the Monte-Carlo incoherent sampling design approach by Lustig et al. [37]. In the probability density function, a *pdf* scaling parameter p must be set for the CS sampling pattern to generate a random pattern with a specific distribution. $k_{y,norm} = k_y/k_{y,max}$ are the k -space phase steps in y -direction normalized to the maximum phase step $k_{y,max}$.

$$pdf = \frac{1}{(1 - k_{y,norm})^p} \quad (3)$$

The generated *pdf* is then scaled to the number of desired data points to ensure that the sampling generation algorithm is feasible. All the random numbers, which are smaller than the *pdf* are set to 1 and the rest to 0. The phase steps with 1 are measurements and the values with 0 are omitted for measurement time reduction Fig. 2.

The image quality was quantified with the mean squared error (*MSE*) and the structural similarity index (*SSIM*) [38,39]. For two identical images, the *MSE* is 0 and the *SSIM* is 1. The larger the *MSE* and the smaller the *SSIM*, the lower the image quality. A fully sampled measurement was compared with a CS measurement. First, the *pdf* scaling parameter p was varied for different undersampling ratios and the image quality parameters *MSE* and *SSIM* were calculated. Both for *MSE* and *SSIM*, small values of p show the best results for the image. For an undersampling of 37.50% p was set to 2.5, which is also in good agreement with the work of Holland et al. [40]. With a lower undersampling ratio, the image quality decreases, so that a compromise between measurement time and image quality must be found. The image quality for the filtration experiments with an undersampling ratio of 37.50% was sufficient and the measurement time small enough, which is why this sampling mask was used. For the reconstruction algorithm with the total variation, two regularization parameter λ_1 and λ_2 have to be chosen, which control the weight of the sparsifying transformations (*i.e.* $\lambda_1 \rightarrow$ Fourier transformation and $\lambda_2 \rightarrow$ total variation). In this case, both values were changed equally and the image quality parameters were observed as a function of iteration steps. Both for *MSE* and *SSIM* a good result with few iteration steps could be achieved by $\lambda_{1,2} = 1 \times 10^{-3}$ within a reconstruction time of 19 s. After 200 iteration steps an *MSE* of 2.5×10^{-4} and an *SSIM* of 0.89 was achieved. Due to the similar geometry of the membrane phantom and the geometry of the experiment, the same sampling mask was used for the filtration investigations.

Velocity images were measured by phase contrast imaging as presented in Ref. [34]. Two intensity images were obtained, with an additional flow gradient used in the second image. The velocity in each pixel was calculated from the phase difference of the two images. For

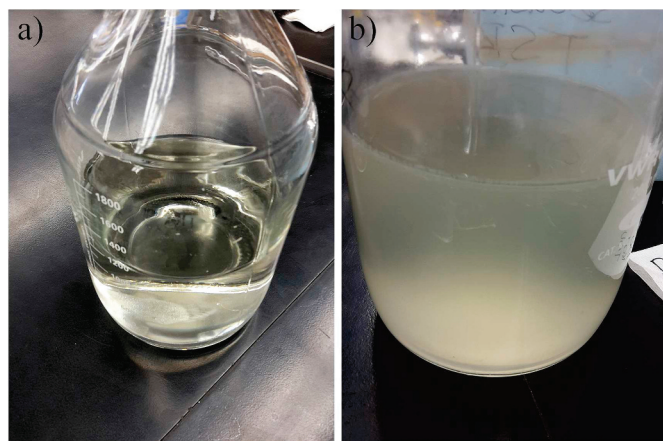


Fig. 1. a) Clear TSB feed solution at the beginning of the experiment. b) The feed solution evolved a white, clouded appearance due to microbial growth over the course of three days.

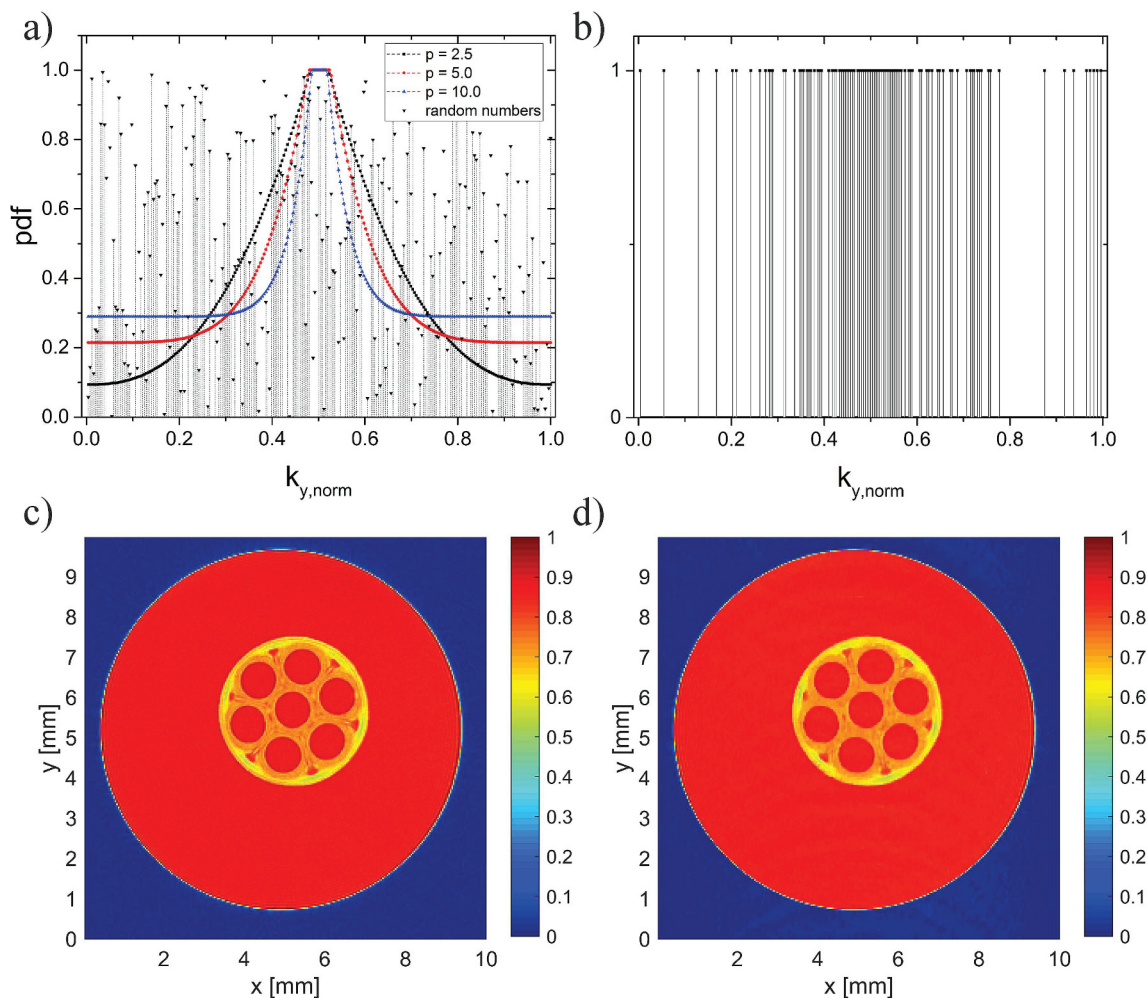


Fig. 2. a) Scaled probability density functions with different values for p and random numbers between 0 and 1. b) The sampling mask for $p = 2.5$ with an undersampling ratio of 37.50% was generated from the *pdf*. All random numbers which are smaller than the *pdf* were set as measuring point. c) Fully sampled 100.00% measurement of the membrane surrounded by a Gd-DTPA solution. d) The CS image of the membrane phantom was measured with the generated sampling mask in b) with only 37.50% of phase steps in y -direction.

the collection of CS velocity images, the two intensity images were first reconstructed. Following CS reconstruction, the phase differences $\Delta\phi$ and thus the velocity image was calculated using:

$$v = \frac{\Delta\Phi v_{enc}}{\pi} \quad (4)$$

where v_{enc} is the encoding velocity also called field of flow (FOF), which depends on the additional flow gradient and has to be set before the measurement. Velocities were measured in z -direction, as the largest changes during filtration can be observed here [33]. MRI pulse sequence parameters are presented in Table 1.

3. Results and discussion

The axial structural velocity images were acquired at 290 mm, near the permeate outlet (located at 320 mm down the length of the membrane). Initial experiments were performed with DI water to determine a suitable protocol for acquiring images accurately and rapidly. Spin-echo and gradient echo images were compared to determine the differences due to lack of spin coherence refocusing in the gradient imaging approach (Fig. 3). No serious artifacts were observed and therefore FLASH imaging was used for the study, allowing for more rapid data acquisition. A series of images employing a full sampling of k -space was compared to a series of images employing CS that permits the acquisition of only 37.5% of k -space without a significant loss of information.

Table 1
MRI parameters for measurements.

MRI parameter	intensity images (membrane phantom)	intensity images (filtration experiments)	velocity images s (filtration experiments)
T_R	0.8 s	1 s	1 s
τ_E	2.6 ms	2.9 ms	8 ms
Number of Scans	16	4	4
Field of View	10 × 10 mm	8 × 8 mm	8 × 8 mm
Matrix	256 × 256	256 × 256	256 × 256
Slice Thickness	3 mm	2 mm	2 mm
v_{enc} , FOF	–	–	3 cm/s
Measurement time	20min28s	06min24s	12min48s
CS (37.5%)			
Measurement time	54min36s	17min04s	34min08s
Full (100%)			

As shown in Fig. 3, CS introduced no artifacts when compared to full sampling. Given the ample signal-to-noise ratio of the samples, all structural images were obtained applying CS FLASH. More information on the CS algorithm can be found in Ref. [37].

The membrane itself is regarded as a porous medium exhibiting reduced signal relative to the water within the lumina and external to the membrane (Fig. 3a) and b)). The reduced signal is attributed to the solid polymeric structure possessing a smaller T_2 value, leading to

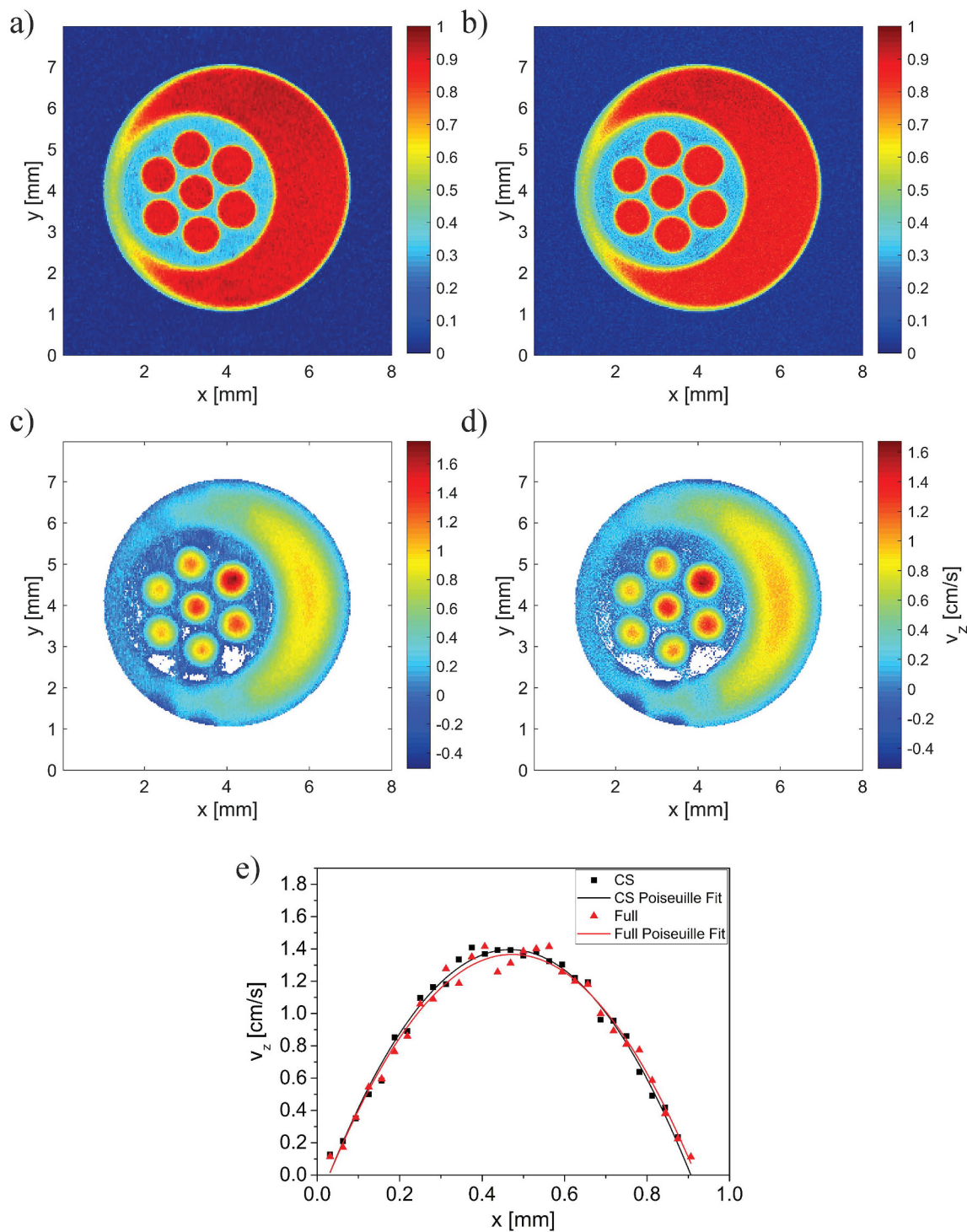


Fig. 3. Top row: Comparison of the magnitude normalized gradient-echo images. a) CS- image with an undersampling of 37.5%, b) fully sampled intensity image. Second row: c) CS-velocity image with an undersampling of 37.5% compared to d) the fully sampled velocity image. All images were measured with a constant volume flow of 6 mL/min with deionized water. e) Velocity v_z profile along the hollow fiber in the center channel (black squares: sampling with compressed sensing, red triangles: fully sampled velocity profile). Both velocity profiles are well described by the Hagen Poiseuille law. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the Web version of this article.)

significant signal loss by the echo time ($\tau_E = 2.9$ ms). The external and internal water generally appears with relatively uniform intensity except for a reduced intensity band on the left of the image, which is attributed to an inflow artifact. Fig. 3c) and d) present the velocity data for the same experiment, where parabolic flow profiles (Fig. 3e) are observed in the central lumen. Notably, the maximum velocities are variable among the different lumina, with the center lumen typically

exhibiting a relatively high maximum velocity and surrounding lumina exhibiting lower velocities. This is likely due to flow conditions at the inlet, where the 4 mm diameter, 1.5 m long tube meets the UF membrane. Flow in the upstream tube follows a Hagen-Poiseuille flow profile, leading to high entrance velocities near the tube center. Differences in velocity among the peripheral UF membrane channels are likely due to irregularities and imperfections of the membrane

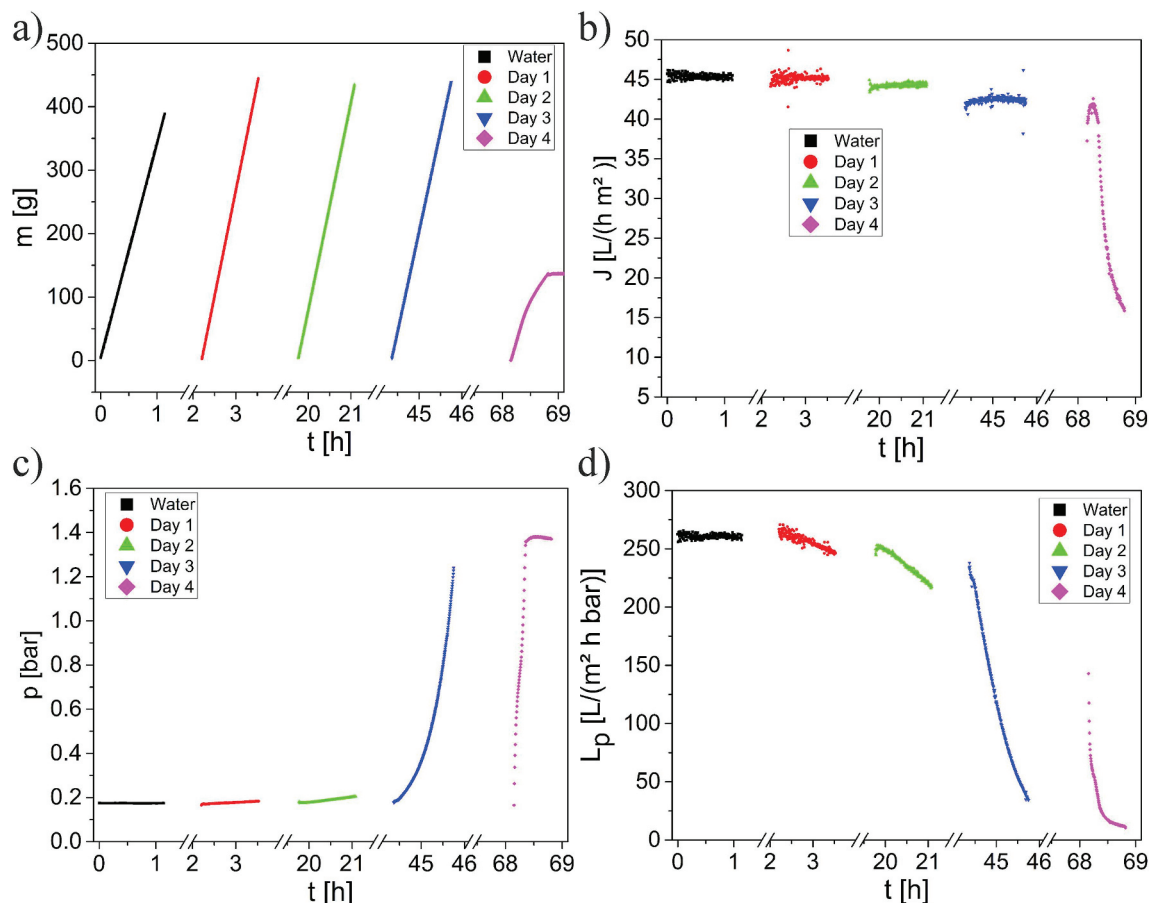


Fig. 4. Filtration parameters m , J , p and L_p measured integrally during filtration of a 3 g/L solution of TSB. On the 3rd day a significant change was observed. m and J were nearly constant due to the constant volume flow of the peristaltic pump. But Δp increased strongly which also affected L_p . On the 4th day, Δp reached the maximum pressure capacity of the peristaltic pump of about 1.4 bar. As a consequence, J collapsed and the filtration was halted.

mounting. This variability among different channels has been documented in other works [41]. Filtration of DI water on the first day of operation at a constant flow rate of 6 mL/min resulted in $\Delta p \approx 0.2$ bar corresponding to $J \approx 45$ L/(h·m²) and $L_p \approx 260$ L/(h·m²·bar) which remained constant over time (Fig. 4). This behavior is expected and served as a reference for the subsequent filtrations with TSB (days 2–4). Filtration of 3 g/L TSB (day 2) resulted in the gradual decline of performance over the course of operation of 1.5 h to about 245 L/(m²·h·bar). The reduction in filtration performance is attributed to a subset of constituent peptides that are unable to pass the 100 nm filter.

As TSB consists of a digest of proteins from casein and soy (among other smaller components), amino acid chain lengths exhibit a distribution, and larger peptides will aggregate causing concentration polarization near the membrane's active surface. 200 nm filters are routinely used to filter bacteria from TSB solutions with little evidence for TSB buildup [42–44]. It is thus likely that only a small fraction of peptides are retained in the 100 nm filter employed in the current work. This is consistent with our observation that color and opacity of the permeate was indistinguishable from the feed solution, and by the existence of only a modest effect during filtration of pure TSB on membrane performance (Fig. 4).

In contrast, filtration with the feed on day 3 led to an immediate exponential spike in Δp and a resulting very low $L_p \approx 30$ L/(m²·h·bar) over the course of the approximately 2 h filtration. Overall J remained steady. On day 4 of operation, Δp immediately reached a plateau at 1.4 bar, the maximum operating pressure of the peristaltic pump used for the experiment. Thereafter J dropped precipitously, finally approaching zero indicating total membrane failure. The dramatic decrease in membrane performance is thus attributed to microbial

buildup within the inner lumina of the ultrafiltration membrane, and specifically along the inner walls. The exponential growth pattern of bacteria provided ample nutrients explains the sudden shift from a well-functioning membrane to a heavily fouled one between days 2 and 3 of operation.

The macroscopic measurements were complemented by the corresponding MRI data, comprising structural images and maps of v_z taken during filtration. Slight artifacts are visible as regions of reduced signal below the UF membrane channels in the v_z map shown in Fig. 3c) and d). These artifacts worsen dramatically with increasing runtime within a single day of operation (Fig. 5) and over successive days of operation. Fig. 5 illustrates that the artifact presents as ghosting of the signal from the membrane lumina across the phase encode (vertical) axis, interfering with calculation of velocity profiles within the channels and making the maps unsuitable for quantification. This ghosting is caused by the pulsation of the peristaltic pump and is exacerbated as the increased pressure required to maintain a constant flow rate causes the pumped fluid to slip back at the roller, creating larger flow irregularities. These pulsations could be reduced by using a pulsation dampener, however such devices are not always used in technological settings. The data demonstrates that MRI can be used in the presence of small pulsations.

Fig. 6 presents T_1 -weighted intensity images taken within an hour of cessation of filtration for each day of operation. After stopping flow on days 1 and 2, signal intensities within the channels are uniform. However, on day 3 and 4, a thin layer of significantly heightened signal is observed along the wall of each lumen. This layer is attributed to biofilm growth, which exhibits a reduced T_1 value [45,46] due to a combination of reduced molecular mobility and a larger concentration

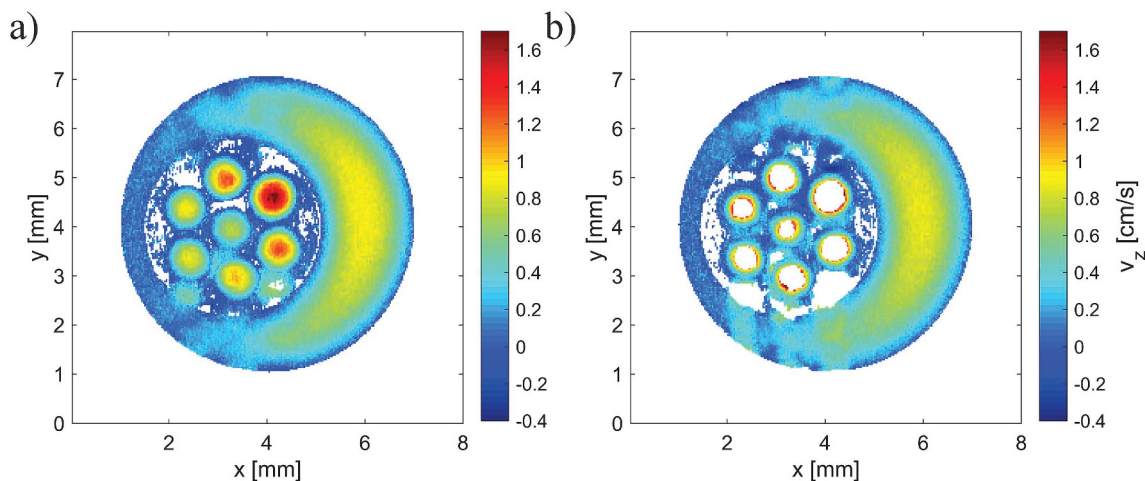


Fig. 5. CS-velocity images during the filtration on day 3. a) At the beginning of filtration (~13 min) only small pulsation artifacts are evident. b) After 99 min of filtration Δp increased and the pulsation artifacts in the images dominate, making them unfit for quantification indicated by the white areas in the membrane.

of paramagnetic ions than the bulk liquid [47], making it appear bright on T_1 -weighted images. The biofilm exhibited both T_1 and T_2 contrast; T_1 -weighting was selected for biofilm detection because it allowed for more rapid measurement times. The co-occurrence of Δp increase and performance reduction (Fig. 4) with the visual appearance of microbial

clouding in the feed solution (Fig. 1) as well as the development and thickening of the bright layer on the NMR images over time (Fig. 6) strongly implicate biofilm layer formation as the fouling source.

Biofilm distribution was found to change as a function of the applied Δp . Fig. 7 presents the distribution of signal intensities over time (from

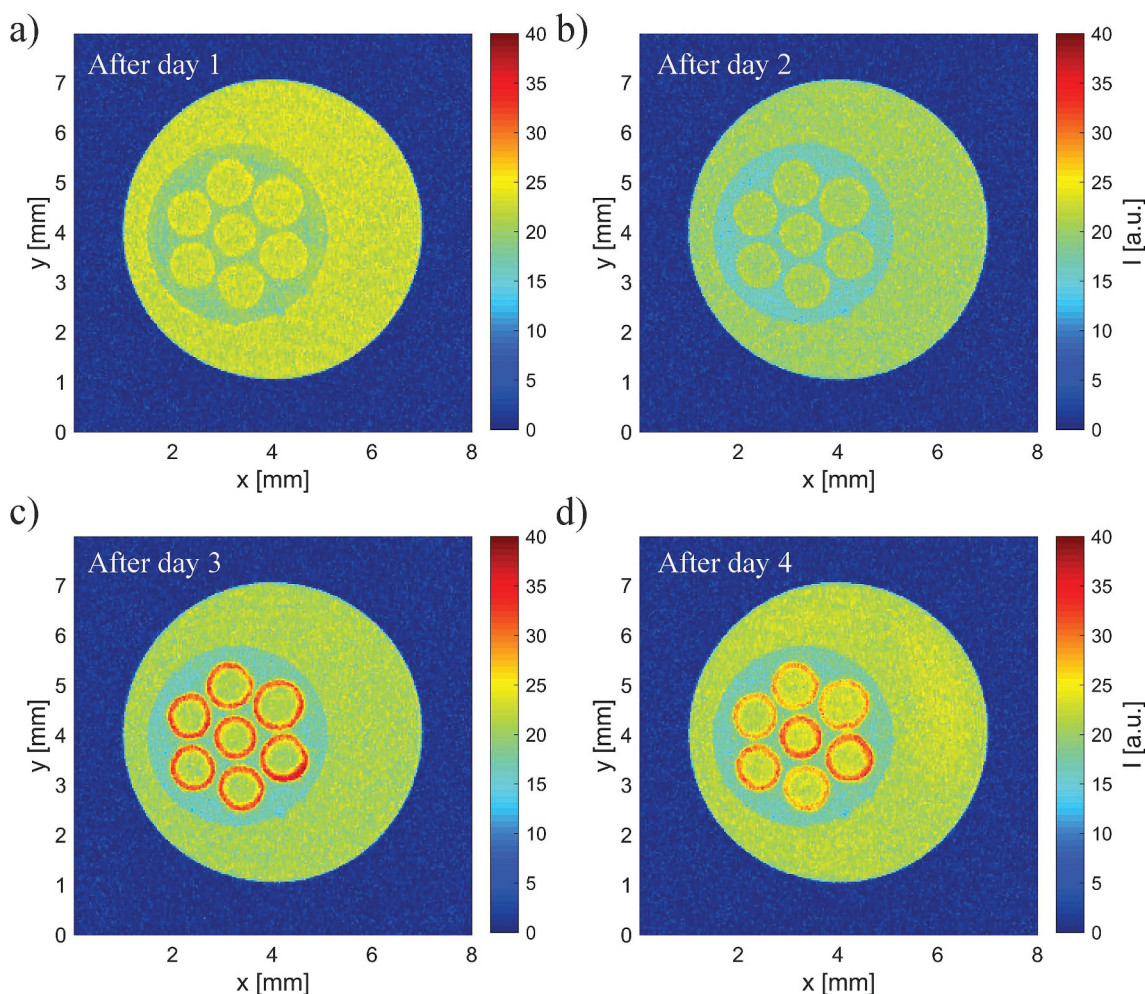


Fig. 6. T_1 -weighted radial images showing biofilm growth on the lumina walls. Each image was obtained immediately after cessation of filtration. On the first 2 days (top images a) day 1 and b) day 2) no biofilm is observed. On day 3 (c) and day 4 (d) an increase of signal was observed on the active inner surfaces of the membrane. This increase is explained by biofilm growth and is in good agreement with the integral filtration data.

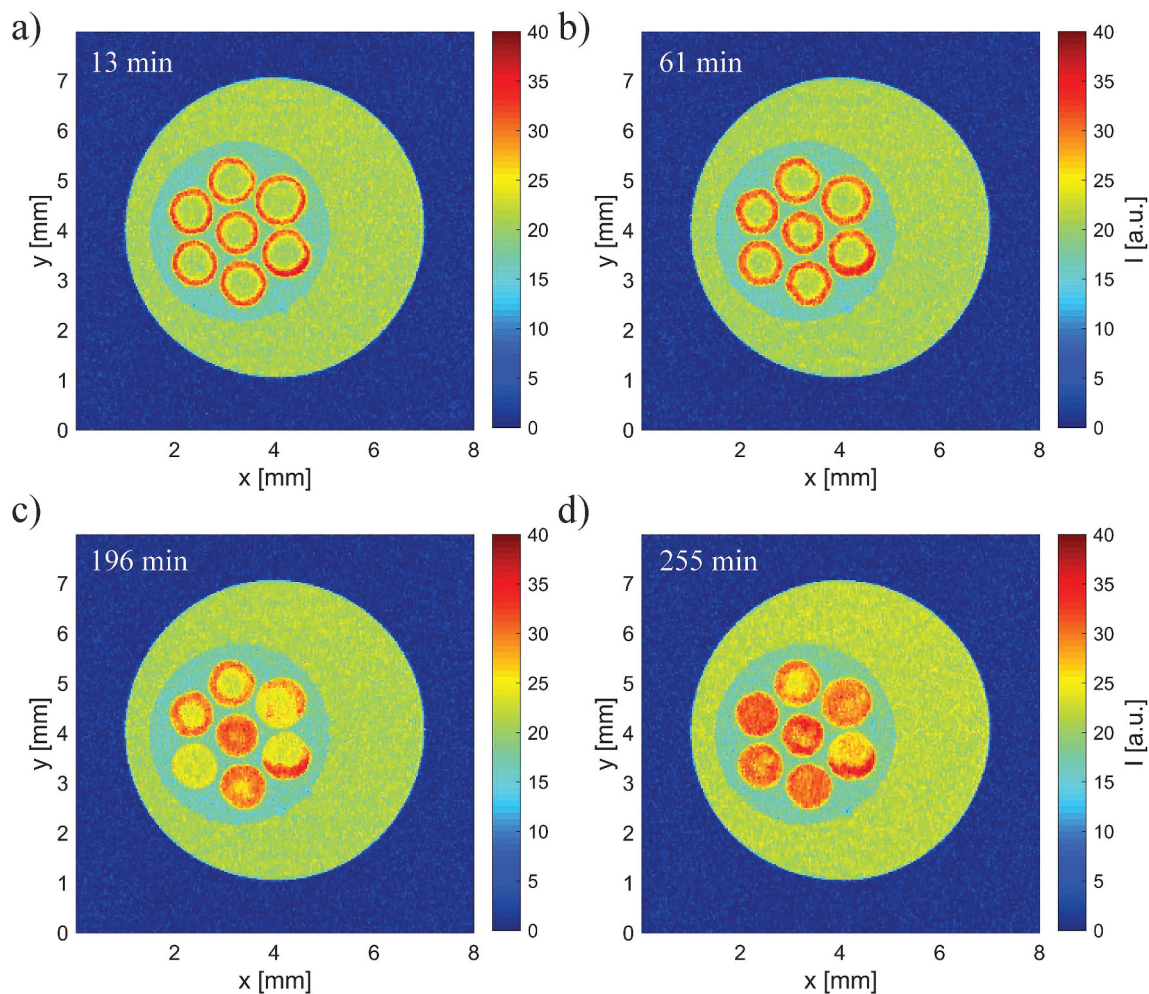


Fig. 7. Temporal development of the biofilm after cessation of filtration on day 3. Due to the transmembrane pressure reduction, the biofilm releases from the membrane surface and disperses throughout the feed channels.

0.2 to 4.25 h) after cessation of filtration on day 3. In the absence of filtration pressure, the biomass deposition layer associated with the channel walls loosens and eventually fills the entire UF lumen (Fig. 7d). The overall behavior is thus a fixed layer associated with the channel walls near the membrane outlet which induces a reduction in membrane performance, but which dissipates over time after cessation of flow. This is similar to the phenomenon of concentration polarization, wherein a feed solute is driven to the channel wall by the applied pressure and accumulates there, with accumulation for dead-end filtration largely taking place at the end of the membrane's longitudinal axis due to shear forces sweeping the solutes along the longitudinal flow axis. The findings and the analogy indicate that the biomass is rather loosely packed and consists of independent fractions, biofilm flocs, leading to dominantly reversible fouling in the present case.

Biofouling is a serious cause of degradation and performance loss in ultrafiltration membranes and is difficult to remedy given the tolerance of microbes to chemical challenge and their propensity to recolonize following membrane treatment [48]. The mechanism of biofilm-induced membrane fouling is often attributed to physical blockage of membrane pores by EPS, the gel-like adhesive matrix secreted by biofilm-forming bacteria which aids in attachment and anchoring to the growth substrate [13]. EPS is characterized by both structural and compositional complexity [49], making exact characterization difficult [50].

In this study, the buildup of microbial biomass was characterized in MRI by T_1 weighting, thus indicating biofouling along the lumina walls in a typical UF membrane. The accumulation of the biomass layer

caused progressive deterioration of membrane performance, and cessation of flow resulted in the gradual dissipation of the wall-associated fouling layer over the course of several hours. In the absence of the pressure driving force, the biomass phase partially dissociates from the filter wall and disperses throughout the inner lumina. While biofilm formation is generally thought to indirectly cause concentration polarization due to obstruction of flow and accumulation of dissolved ions used for biosynthesis [48], in this study we observe EPS acting as a dissolved solute in and of itself.

Some research has suggested that the use of certain chemical treatments to control biological growth in filtration membranes may actually exacerbate the problem [13]. For instance, discontinuation of biweekly chlorine treatments in reverse osmosis (RO) membranes at a filtration plant resulted in a significant performance increase [51], with upregulation of EPS production in response to chemical threat as a proposed explanation. As the presence of antimicrobial compounds is known to induce irreversible biofilm formation in microbial cells that are planktonic or loosely (reversibly) associated with surfaces [52], our identification of an EPS phase that is loosely associated with the membrane surface may provide evidence to support this proposed mechanism.

4. Conclusion

In the present study, a solution of TSB was used to stimulate the growth of ambient microbes in the channels of a multibore hollow fiber membrane, and the deposition structure the biomass as well as its

influence on filtration membrane performance was investigated using compressed-sensing MRI along with standard macroscale measurements. Development of a surface-associated biofouling layer induced an exponential increase in transmembrane pressure Δp and eventually a crash in flux J indicating complete membrane failure. The biofilm phase was directly visible due to its reduced T_1 , and the increasing thickness of the layer coincided with compromised membrane performance. Cessation of filtration and the resulting drop in Δp caused a gradual dissociation of the biomass deposit from the channel walls and dispersal throughout the lumen, suggesting the predominance of discrete EPS flocs in this deposit. This phenomenon proved reversible, with resumption of filtration re-establishing the loose association with the channel walls. Thus, the biofouling behavior was markedly similar to the phenomenon of concentration polarization, rather than a static gel layer. Overall, compressed sensing MRI provides an invaluable tool for investigating the spatiotemporal behavior of biomass deposition growth in HFMs by allowing for rapid acquisition of snapshot images even at the miniscule length scales that characterize these increasingly popular membranes.

Declarations of interest

None.

Acknowledgements

JDS and SLC acknowledge equipment funding from the Murdock Charitable Trust and the National Science Foundation Major Research Instrumentation Program. GG and SS thank the German Research Foundation (DFG) for financial support of the instrumental facility Pro²NMR, the MRI-CFD project (GU1123/5-1) as well as of the update of the MRI console. Furthermore, SS would like to thank the Karlsruhe House of Young Scientists (KHYS) for funding for the stay at Montana State University (MSU) in U.S.A. We also would like to thank Nicolas Schork for helping in this work.

References

- [1] A. Sonune, R. Ghate, Developments in wastewater treatment methods, *Desalination* 167 (2004) 55–63.
- [2] W.L. Ang, et al., A review on the applicability of integrated/hybrid membrane processes in water treatment and desalination plants, *Desalination* 363 (2015) 2–18.
- [3] R. Van Reis, A. Zydney, Membrane separations in biotechnology, *Curr. Opin. Biotechnol.* 12 (2) (2001) 208–211.
- [4] B. Girard, L. Fukumoto, Membrane processing of fruit juices and beverages: a review, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 40 (2) (2000) 91–157.
- [5] W. Guo, H.-H. Ngo, J. Li, A mini-review on membrane fouling, *Bioresour. Technol.* 122 (2012) 27–34.
- [6] G.G. Geesey, *Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems*, CRC Press, 1994.
- [7] H.C. Flemming, et al., Biofouling—the Achilles heel of membrane processes, *Desalination* 113 (2–3) (1997) 215–225.
- [8] C.J. Rupp, C.A. Fux, P. Stoodley, Viscoelasticity of *Staphylococcus aureus* biofilms in response to fluid shear allows resistance to detachment and facilitates rolling migration, *Appl. Environ. Microbiol.* 71 (4) (2005) 2175–2178.
- [9] H.-C. Flemming, J. Wingender, The biofilm matrix, *Nat. Rev. Microbiol.* 8 (9) (2010) 623.
- [10] P.S. Stewart, J.W. Costerton, Antibiotic resistance of bacteria in biofilms, *Lancet* 358 (9276) (2001) 135–138.
- [11] K. Zodrow, et al., Polysulfone ultrafiltration membranes impregnated with silver nanoparticles show improved biofouling resistance and virus removal, *Water Res.* 43 (3) (2009) 715–723.
- [12] A. Al-Amoudi, R.W. Lovitt, Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency, *J. Membr. Sci.* 303 (1–2) (2007) 4–28.
- [13] J. Baker, L. Dudley, Biofouling in membrane systems—a review, *Desalination* 118 (1–3) (1998) 81–89.
- [14] N. Derlon, et al., Predation influences the structure of biofilm developed on ultrafiltration membranes, *Water Res.* 46 (10) (2012) 3323–3333.
- [15] A. Gabelman, S.-T. Hwang, Hollow fiber membrane contactors, *J. Membr. Sci.* 159 (1–2) (1999) 61–106.
- [16] A.K. Pabby, S.S. Rizvi, A.M.S. Requena, *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*, CRC press, 2008.
- [17] M. Heijnen, R. Winkler, P. Berg, Optimisation of the geometry of a polymeric Multibore® ultrafiltration membrane and its operational advantages over standard single bore fibres, *Desalin. Water Treat.* 42 (1–3) (2012) 24–29.
- [18] S. Buetehorn, et al., NMR imaging of local cumulative permeate flux and local cake growth in submerged microfiltration processes, *J. Membr. Sci.* 371 (1–2) (2011) 52–64.
- [19] D. Airey, et al., An investigation of concentration polarization phenomena in membrane filtration of colloidal silica suspensions by NMR micro-imaging, *J. Membr. Sci.* 145 (2) (1998) 145–158.
- [20] S.A. Creber, et al., Chemical cleaning of biofouling in reverse osmosis membranes evaluated using magnetic resonance imaging, *J. Membr. Sci.* 362 (1–2) (2010) 202–210.
- [21] R. Valladares Linares, et al., Mini-review: novel non-destructive in situ biofilm characterization techniques in membrane systems, *Desalin. Water Treat.* 57 (48–49) (2016) 22894–22901.
- [22] E.O. Fridjonsson, et al., Early non-destructive biofouling detection in spiral wound RO membranes using a mobile earth's field NMR, *J. Membr. Sci.* 489 (2015) 227–236.
- [23] X. Yang, et al., A non-invasive study of flow dynamics in membrane distillation hollow fiber modules using low-field nuclear magnetic resonance imaging (MRI), *J. Membr. Sci.* 451 (2014) 46–54.
- [24] S.A. Creber, et al., Magnetic resonance imaging and 3D simulation studies of biofilm accumulation and cleaning on reverse osmosis membranes, *Food Bioprod. Process.* 88 (4) (2010) 401–408.
- [25] J.S. Vrouwenvelder, et al., Biofouling of spiral-wound nanofiltration and reverse osmosis membranes: a feed spacer problem, *Water Res.* 43 (3) (2009) 583–594.
- [26] D.A. Graf von der Schulenburg, et al., Nuclear magnetic resonance microscopy studies of membrane biofouling, *J. Membr. Sci.* 323 (1) (2008) 37–44.
- [27] C.A. Heath, et al., Magnetic resonance imaging and modeling of flow in hollow-fiber bioreactors, *AIChE J.* 36 (4) (1990) 547–558.
- [28] B.E. Hammer, et al., Quantitative flow measurements in bioreactors by nuclear magnetic resonance imaging, *Bio Technology* 8 (4) (1990) 327–330.
- [29] F. Arndt, et al., In situ MRI of alginate fouling and flow in ceramic hollow fiber membranes, *J. Membr. Sci.* 524 (2017) 691–699.
- [30] N. Schork, et al., MRI investigations of filtration: fouling and cleaning processes, *Microporous Mesoporous Mater.* 269 (2018) 60–64.
- [31] F. Arndt, et al., New insights into sodium alginate fouling of ceramic hollow fiber membranes by NMR imaging, *AIChE J.* 62 (7) (2016) 2459–2467.
- [32] S. Schuhmann, et al., In-situ characterization of deposits in ceramic hollow fiber membranes by compressed sensing RARE-MRI, *AIChE J.* 64 (11) (2018) 4039–4046.
- [33] S. Schuhmann, et al., Characterization and quantification of structure and flow in multichannel polymer membranes by MRI, *J. Membr. Sci.* 570 (2019) 472–480.
- [34] S. Schuhmann, et al., Characterization and quantification of structure and flow in multichannel polymer membranes by MRI, *J. Membr. Sci.* 570 (2019) 472–480.
- [35] Inge GmbH, *Inge Operator's Manual 2.1*, (2014).
- [36] M. Lustig, *Compressed Sensing MRI Resources, Software*, (2016) Available from: <https://people.eecs.berkeley.edu/~mlustig/Software.html>.
- [37] M. Lustig, D. Donoho, J.M. Pauly, Sparse MRI: the application of compressed sensing for rapid MR imaging, *Magn. Reson. Med.* 58 (6) (2007) 1182–1195.
- [38] Z. Wang, et al., Image quality assessment: from error visibility to structural similarity, *IEEE Trans. Image Process.* 13 (4) (2004) 600–612.
- [39] T. Akasaka, et al., Optimization of regularization parameters in compressed sensing of magnetic resonance angiography: can statistical image metrics mimic radiologists' perception? *PLoS One* 11 (1) (2016) e0146548.
- [40] D.J. Holland, et al., Reducing data acquisition times in phase-encoded velocity imaging using compressed sensing, *J. Magn. Reson.* 203 (2) (2010) 236–246.
- [41] D. Wypyssek, et al., Shell and lumen side flow and pressure communication during permeation and filtration in a multibore polymer membrane module, *J. Membr. Sci.* 584 (2019) 254.
- [42] G.B. Tanny, D. Mirelman, T. Pistole, Improved filtration technique for concentrating and harvesting bacteria, *Appl. Environ. Microbiol.* 40 (2) (1980) 269–273.
- [43] M. Folmsbee, G. Howard, M. McAllister, Nutritional effects of culture media on mycoplasma cell size and removal by filtration, *Biologicals* 38 (2) (2010) 214–217.
- [44] B.H. Pyle, S.C. Broadaway, G.A. McPeters, Factors affecting the determination of respiratory activity on the basis of cyanoditoly tetrazolium chloride reduction with membrane filtration, *Appl. Environ. Microbiol.* 61 (12) (1995) 4304–4309.
- [45] B.C. Hoskins, et al., Selective imaging of biofilms in porous media by NMR relaxation, *J. Magn. Reson.* 139 (1) (1999) 67–73.
- [46] F. Ranzinger, et al., Direct surface visualization of biofilms with high spin coordination clusters using magnetic resonance imaging, *Acta Biomater.* 31 (2016) 167–177.
- [47] B. Manz, et al., Measuring local flow velocities and biofilm structure in biofilm systems with magnetic resonance imaging (MRI), *Biotechnol. Bioeng.* 84 (4) (2003) 424–432.
- [48] T. Nguyen, F. Roddick, L. Fan, Biofouling of water treatment membranes: a review of the underlying causes, monitoring techniques and control measures, *Membranes* 2 (4) (2012) 804–840.
- [49] W. Stumm, J.J. Morgan, *Aquatic Chemistry; an Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*, (1970).
- [50] Z. Wang, et al., Membrane fouling in a submerged membrane bioreactor (MBR) under sub-critical flux operation: membrane foulant and gel layer characterization, *J. Membr. Sci.* 325 (1) (2008) 238–244.
- [51] A.B. Hamida, I. Moch, Controlling biological fouling in open sea intake RO plants without continuous chlorination, *Desal. Water Reuse* 6 (1996) 40–45.
- [52] J.B. Kaplan, Antibiotic-induced biofilm formation, *Int. J. Artif. Organs* 34 (9) (2011) 737–751.

Chapter 6.4: Verification of the contribution from the co-authors

Title: Characterization of biofilm distribution in hollow fiber membranes using Compressed Sensing Magnetic Resonance Imaging

Journal: Journal of Membrane Science 594: 117437 (2020) DOI: 10.1016/j.memsci.2019.117437.

Authors: J.W. Simkins, S. Schuhmann, G. Guthausen, M. Heijnen, S.L. Codd, J.D. Seymour

Position in the dissertation:

The content of this paper has been included in Chapter 6.4

Contribution of J.W. Simkins 35%:

- idea of the experimental concept
- biomass cultivation
- discussion and interpretation of the data/results
- writing of the manuscript

Contribution of S. Schuhmann 35%:

- implementation of CS MRI
- programming in MATLAB
- performed the experiments
- writing and correction of the manuscript

Contribution of G. Guthausen 8%:

- discussion and interpretation of the data/results
- writing and correction of the manuscript

Contribution of M. Heijnen 2%:

- provided membranes for the experiments
- discussion and interpretation of the data/results
- correction of the manuscript

Contribution of S.L. Codd 10%:

- discussion and interpretation of the data/results
- writing and correction of the manuscript

Contribution of J.D. Seymour 10%:

- discussion and interpretation of the data/results
- writing and correction of the manuscript