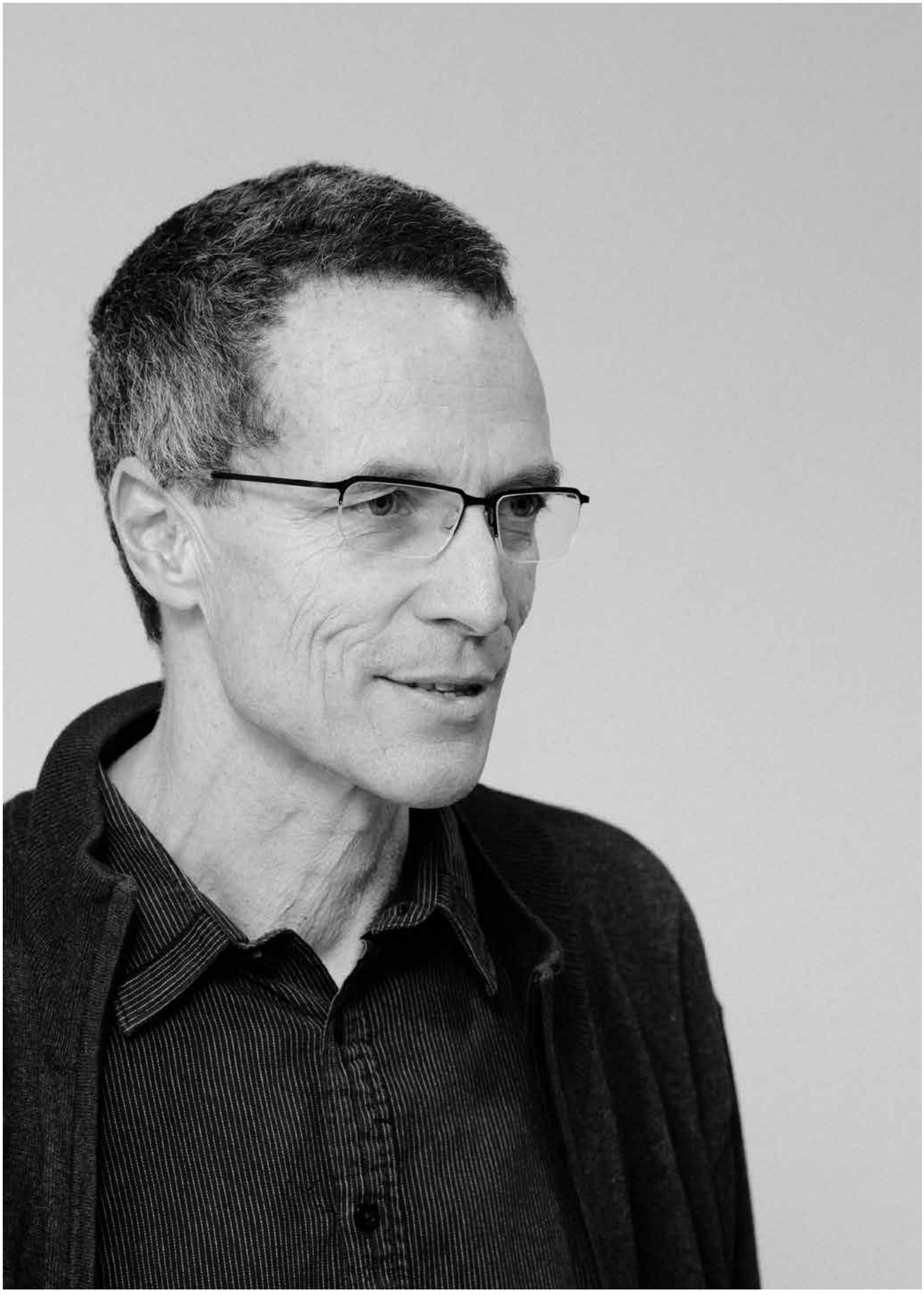


Mathias Ulbricht. Foto: Vladimir Unkovic

Membranverfahren sind ein anerkannt wesentliches Element in einer nachhaltigen Wasserwirtschaft. Seit der Inbetriebnahme der ersten größeren Anlagen zur Wasseraufbereitung mit druckgetriebenen Membranen in den 1960er Jahren entwickelt sich die Membrantechnologie stetig weiter, immer mit den Zielen, Kosten für Investition und Betrieb zu senken und weitere Anwendungsgebiete zu erschließen.

Erfolgreiche Trennungen

Innovationen zu Membranverfahren für die Wasseraufbereitung

Von Stefan Panglisch & Mathias Ulbricht

Membranverfahren sind ein anerkannt wesentliches Element in einer nachhaltigen Wasserwirtschaft mit wachsender nationaler und internationaler Bedeutung, aufgrund intrinsischer Vorteile im Vergleich zu konventionellen Verfahren und wegen ihrer Vielseitigkeit. Seit der Inbetriebnahme der ersten größeren Anlagen zur Wasseraufbereitung mit druckgetriebenen Membranen in den 1960er Jahren entwickelt sich die Membrantechnologie stetig weiter, immer mit den Zielen, Kosten für Investition und Betrieb zu senken und weitere Anwendungsgebiete zu erschließen. Der Einsatz von Membranen ist je nach Membranart zur Rohwasser- und Abwasseraufbereitung oder auch zur Wasserwiederverwendung möglich, wobei die Elimination von Partikeln, Mikroorganismen und Mikroschadstoffen sowie die Entsalzung maßgebliche Ziele sind. Mathias Ulbricht und Stefan Panglisch erforschen und entwickeln gemeinsam und fakultätsübergreifend verbesserte und neue Membranmaterialien und Prozesse.

Membranen und Membranverfahren

Membranen sind in den vergangenen Jahrzehnten als sehr effektive Trennhilfsmittel für eine Vielzahl von wesentlichen industriellen Prozessen etabliert worden. Die besonderen Vorteile von Trennverfahren mit Membranen im Vergleich zu traditionellen Operationen wie Destillation oder Extraktion basieren darauf, dass die Separation mittels Transport durch eine selektive Barriere erfolgt. Dafür können Membranen mit sehr unterschiedlichen Selektivitäten genutzt werden, entweder mit dichten Barrierestrukturen, in denen die Selektivität durch Löslichkeit und Diffusion von Ionen oder Molekülen bestimmt wird, oder mit porösen Trennschichten, in denen größere Moleküle oder Partikel durch Größenausschluss zurückgehalten werden können. Die höhere Effektivität von Membranprozessen beruht darauf, dass in der Regel keine ther-

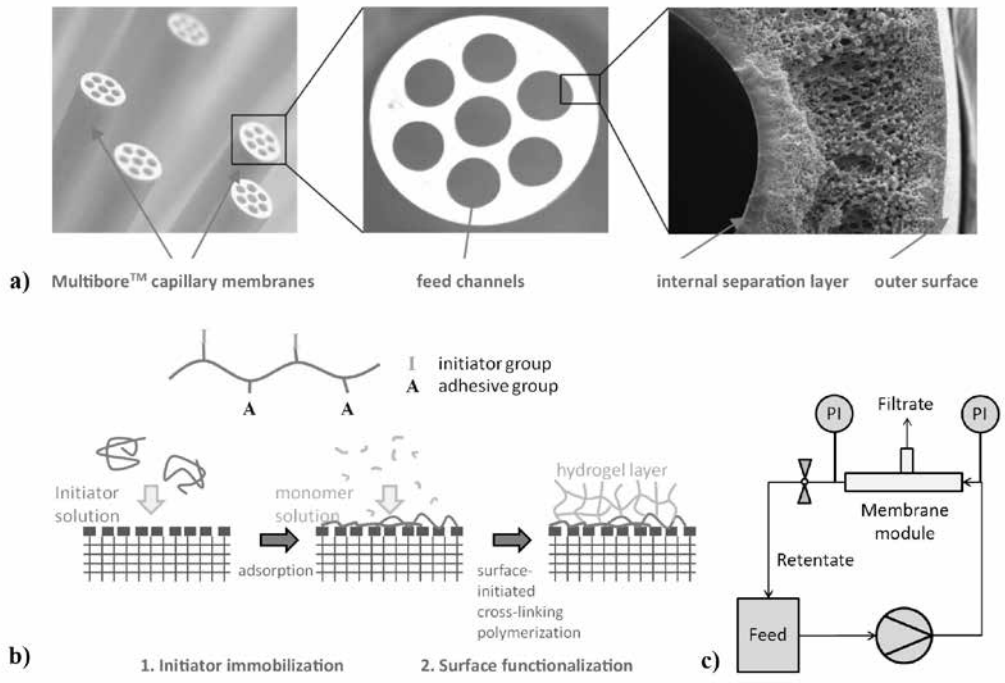
mische Energie aufgewendet werden muss, um Komponenten einer Mischung selektiv zu verdampfen (wie bei der Destillation) oder dass das Trennhilfsmittel – idealerweise – nicht regeneriert werden muss (wie bei der Extraktion, wo der erhaltene Extrakt in Extraktionsmittel und extrahierten Stoff getrennt wird).

Für Anwendungen zur Wasseraufbereitung, -reinigung, und -wiederverwendung sind druckgetriebene Membranverfahren, analog zur Filtration, von besonders großem Interesse. Mittels Umkehrosmose oder Nanofiltration können mit Hilfe von Membranen mit dichten oder nanoporösen Trennschichten Salze oder Mikroschadstoffe abgetrennt werden. Die Ultra- oder Mikrofiltration mit porösen Membranen (Porengröße > 2 nm) ist für die Abtrennung von Makromolekülen und kolloidalen Partikeln geeignet und besonders relevant für die Entfernung von Mikroorganismen, Viren oder Trübstoffen aus Wasser. Der besondere Vorteil von Membranverfahren besteht darin, dass es zumindest prinzipiell möglich ist, die Membran als absolute Barriere zu nutzen; das heißt bei Wahl einer geeigneten Membran unter geeigneten Trennbedingungen sind bestimmte kritische Kontaminationen im gereinigten Wasser, dem Filtrat, nicht mehr enthalten.

Technische Membranen können aus organischen Polymeren oder anorganischen, keramischen Materialien hergestellt werden. Aufgrund der relativ einfachen, kostengünstigen und flexiblen Verarbeitbarkeit zu einer großen Vielfalt von Membranstrukturen dominieren Membranen aus organischen Polymeren in den meisten Anwendungen, auch in der Wasserreinigung. Ein besonders wesentliches Verfahren zur Herstellung von Membranen basiert auf der sogenannten Phasenseparation. Ein Film einer Lösung des Membranpolymers wird durch Rakeln oder Extrusion in der gewünschten Geometrie, zum Beispiel flach oder als Kapillare, erzeugt und anschließend in definierter Weise mit einem Nichtlösungsmittel für das Polymer, in der Regel Wasser, in Kontakt gebracht. Die resultierende kontrollierte Ausfällung des Polymers führt zu porösen Flach- oder Kapillarmembranen, deren Porenstruktur sich durch die Wahl einer Vielzahl an Parametern (z.B. Art von Polymer und Lösungsmitteln) in weiten Grenzen einstellen lässt. Besonders wesentlich ist, dass dabei auch die Barriereeigenschaften optimiert werden können. So sind für die Ultra- und Nanofiltration anisotrope Membranen mit einer sehr dünnen porösen oder dichten Trennschicht (Dicke < 1 µm) auf einer makroporösen Unterstruktur essentiell, weil nur so die gewünschte Trennselektivität auch mit hohen Flüssen durch die Membran realisiert werden kann. Mikrofiltrationsmembranen haben größere Barriereporen (z.B. 0,2 µm für die Sterilfiltration); deshalb ist der Filtrationswiderstand geringer und eine gleichmäßigere Porengrößenverteilung über die Membrandicke ermöglicht eine optimale Trennleistung. Anisotrope poröse Membranen können auch in einem anschließenden Schritt durch eine Grenzflächenpolymerisation mit einer ultradünnen Trennschicht aus einem anderen Polymer versehen werden; das ist der Weg zu Dünnschicht-Kompositmembranen, die für die Umkehrosmose Stand der Technik sind. Dieses breite Portfolio an Membranen mit einstellbaren Trenngrenzen zwischen Mikrofiltration und Umkehrosmose wird, je nach Membrantyp und Anwendung, in unterschiedlichen Modulen für Trennprozesse eingesetzt. Dabei lassen sich die Verfahren prinzipiell einfach skalieren, je nach Volumenstrom des zu behandelnden Wassers werden kleinere oder größere Membranflächen (bzw. weniger oder mehr Membranmodule parallel) benötigt.

Darüber hinaus gibt es für Membranverfahren auch Limitierungen, die aus dem Trennprozess resultieren. Besonders relevant ist die sogenannte Konzentrationspolarisation: Durch die Anreicherung der von der Membran zurück gehaltenen Teilchen unter Filtrationsbedingungen verringern sich sowohl die Selektivität als auch der Fluss durch die Membran. Aktuell wird dieses Problem durch Maßnahmen beim Modul- oder Prozessdesign adressiert, aber deren Effektivität ist begrenzt. Ein weiteres signifikantes Problem beim Betrieb von Membranen sind irreversible Verschmutzungen auf der Membranoberfläche und eine damit verbundene dramatische Reduktion der Permeabilität. Dieser als Fouling bezeichnete Vorgang macht häufige Reinigungsprozesse zur Regeneration der Permeabilität notwendig und reduziert die Standzeit der Membran. Aus vorhandenen Studien ist bekannt, dass die natürlichen organischen Substanzen (Natural Organic Matter = NOM) hauptsächliche Verursacher von Membranfouling sind. Um den durch Fouling eintretenden Permeabilitätsverlust zu kompensieren, ist die Installation größerer Membranflächen erforderlich, was maßgeblich die Investitionskosten für solche Anlagen beeinflusst. Die zusätzlich verringerte Lebensdauer der Membranen macht zudem einen häufigen Austausch von Membranmodulen erforderlich.

Daher besteht trotz der sehr erfolgreichen Entwicklung bis in den industriellen Maßstab noch immer großes Interesse an Optimierungen. Dies geschieht durch sehr verschiedene Ansätze, wie die Verringerung der notwendigen Membranfläche beispielsweise durch den Einsatz von Membranen mit höherer Foulingbeständigkeit, durch die Erhöhung der Eliminationsleistung für störende Wasserinhaltsstoffe beispielsweise durch die Verbesserung der Trennleistung von Membranen oder durch die Erhöhung der Standzeit oder die Senkung des Energie- und Chemikalienbedarfs. Neben der genannten Optimierung von Membranen und Membranmodulen rücken zur Erreichung der genannten Ziele seit einiger Zeit die Anpassung der Membranprozesse und insbesondere



(1a) Multibore® Kapillar-Ultrafiltrationsmembranen aus Polyethersulfon (inge/BASF); b) schematische Darstellung der ortsselektiven Oberflächenfunktionalisierung von Ultrafiltrationsmembranen mit Hilfe eines makromolekularen Initiators mit Haft- und Initiatorgruppen sowie einer hohen Molmasse, sodass das Makromolekül die Trennschichtporen der Membran nicht passieren kann; nach Adsorption des Makroinitiators an der zugänglichen Membranoberfläche wird durch Kontakt mit einer Monomer-Lösung eine vernetzende Polymerisation an der Oberfläche ausgelöst, die zu einer polymeren Hydrogelschicht führt, deren Struktur und Dicke durch die Reaktionsbedingungen gesteuert werden kann; c) schematische Darstellung der Apparatur zur Funktionalisierung der Membranen im Modul beziehungsweise zur Charakterisierung der Ultrafiltrationsleistung vor und nach Funktionalisierung.
Quellen: a) © inge GmbH / BASF SE. b) adaptiert nach [3]. c) adaptiert nach: M. Quilitzsch, Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2015

deren synergistische Kombination mit weiteren Aufbereitungsverfahren stärker in den Fokus der Ingenieurwissenschaften.

Verbesserte oder neue Membranen

Für viele Membrantrennungen, zum Beispiel die Entsalzung von Wasser mittels Umkehrosmose oder die Rückhaltung von kolloidalen Partikeln mittels Ultrafiltration, findet man für die etablierten Materialien einen Zusammenhang, der weitere Verbesserungen der Prozessleistung limitiert: Eine Erhöhung der Selektivität ist mit einer Verringerung der Permeabilität verbunden, und eine Erhöhung der Permeabilität geht mit einer Verringerung der Selektivität einher [1]. Für die Verbesserung der intrinsischen Trennleistung von Membranen, das heißt das Verhältnis von Selektivität und Permeabilität, sowie weiterer Eigenschaften wie die Foulingbeständigkeit sind also Variationen des Membranmaterials eine nahe liegende Option. Besonders attraktiv mit Blick auf die Skalierbarkeit ist es, wenn signifikante Verbesserungen ohne größere Änderungen von etablierten Materialsystemen sowie etablierten Verarbeitungsschritten und -bedingungen realisiert werden können. Für viele bereits verfügbare Membranen kann auch eine nachträgliche Funktionalisierung der Oberfläche zu einer verbesserten Trennleistung führen. Dieser Ansatz ist vor allem für die Verbesserung der Foulingbeständigkeit von Interesse, kann aber auch zur Veränderung der Trennselektivität genutzt werden. Solche Oberflächenfunktionalisierungen sollten mit maximaler Kontrolle, das heißt mit minimaler Beeinträchtigung der Basismembran, und idealerweise auch mit in Modulen eingebauten Membranen möglich sein.

Ultrafiltrationsmembranen, die in der Wasseraufbereitung eingesetzt werden, bestehen typischer Weise aus Polyethersulfon oder Polyvinylidenfluorid, das heißt technischen Kunststoffen, die eine hohe chemische, mechanische und thermische Stabilität aufweisen. Solche anisotropen Membranen werden im industriellen Maßstab durch Phasenseparation hergestellt. Allerdings sind beide Polymere sehr hydrophob, sodass im Kontakt mit Wasser die Adsorption von gelösten Stoffen begünstigt ist; die Folge ist eine sehr starke Foulingtendenz für die meisten Wasserinhaltsstoffe. Die folgenden Beispiele aus der aktuellen Forschung der AG Ulbricht illustrieren komplementäre Ansätze, durch Funktionalisierungen nach der Membranherstellung beziehungs-

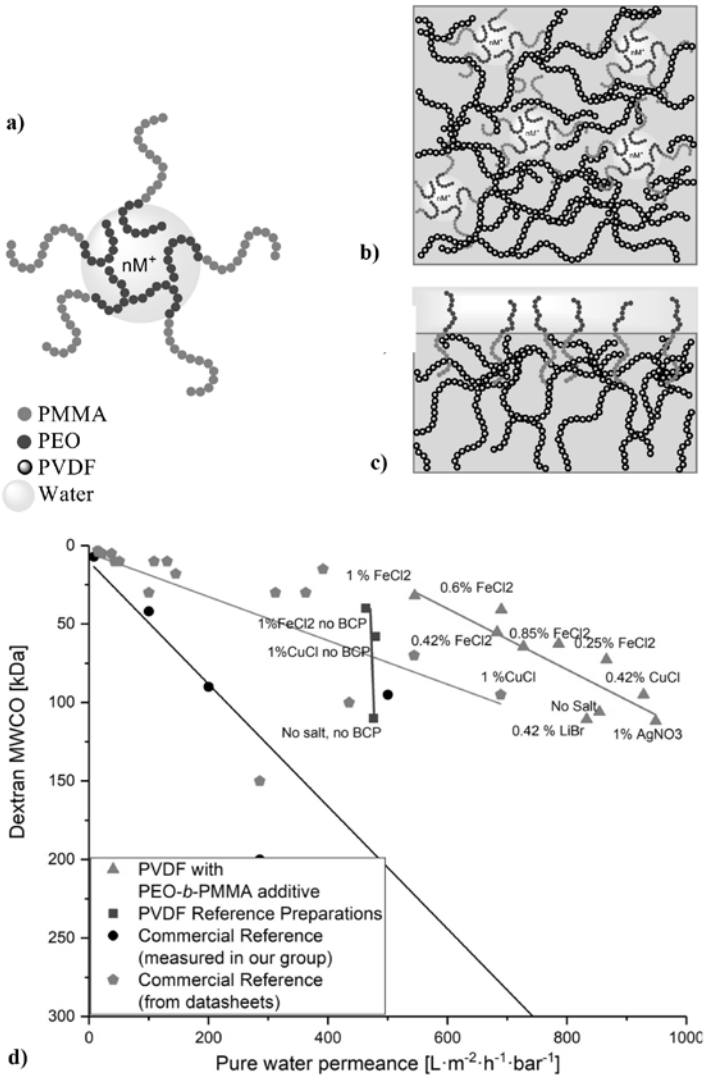
weise direkt im Herstellungsprozess, mit signifikantem Potential für die Verbesserung der Trennleistung von Ultrafiltrationsmembranen für die Wasseraufbereitung.

Aus Arbeiten anderer Gruppen sowie vorherigen eigenen Untersuchungen [2] ist gut bekannt, dass eine nachträgliche Funktionalisierung mit dünnen Schutzschichten aus hydrophilen Polymeren die Foulingtendenz von Ultrafiltrationsmembranen aus hydrophoben Polymeren minimieren kann. Um einen optimalen Effekt zu erzielen, müssen jedoch die Blockierung der Trennschichtporen der Basismembran minimiert und die intrinsischen Eigenschaften der Antifouling-Schicht optimiert werden. Beide Herausforderungen werden mit einer Funktionalisierungsstrategie adressiert, die gleichzeitig auch noch eine ortsselektive Funktionalisierung von Membranen in Modulen ermöglicht (Abb. 1) [3].

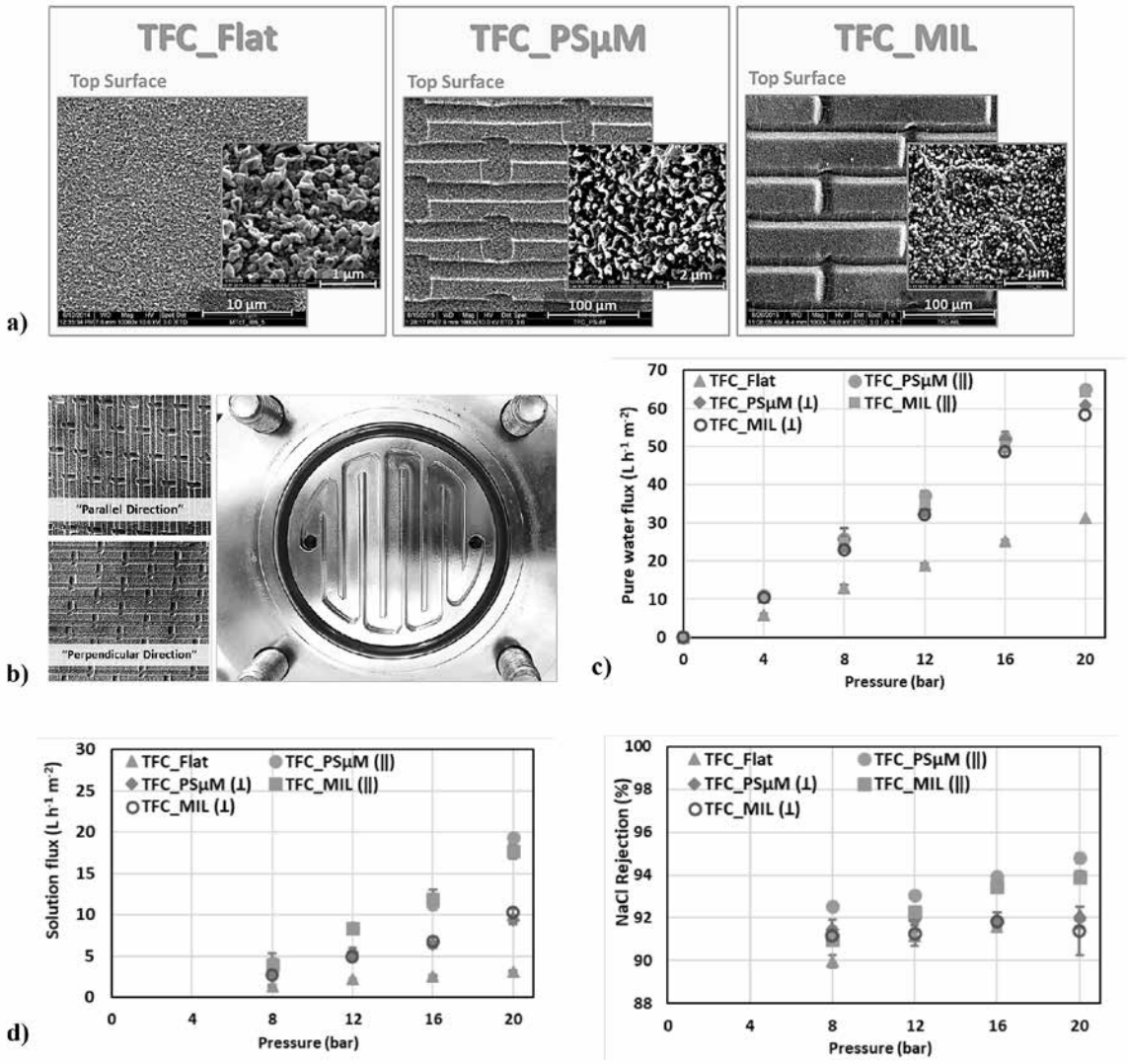
In vorherigen eigenen Studien hatten sich zwitterionische polymere Hydrogele mit einstellbarem Vernetzungsgrad als besonders effektiv zur Minimierung von adsorptivem Membranfouling durch Proteine, Polysaccharide, Huminstoffe und andere Substanzen erwiesen. Allerdings war die Funktionalisierungsmethode, die auf einer direkten Aktivierung des Membranpolymers Polyethersulfon durch UV-Strahlung basierte [2], nicht flexibel genug; zum Beispiel ist es auf diesem Wege unmöglich, selektiv die Trennschicht im Inneren der Feed-Kanäle einer Multibore Kapillarmembran zu modifizieren (vgl. Abb. 1a). Um die gewünschte Funktionalisierung gleichzeitig ortselektiv, effektiv, kontrolliert und flexibel zu gestalten, wurde eine Zweischritt-Methode, zusammen mit dafür maßgeschneiderten Hilfsmitteln und Bedingungen, etabliert. Von zentraler Bedeutung ist ein makromolekularer Initiator mit einer geeigneten Zusammensetzung aus Wiederholungseinheiten mit Haftgruppen zur festen Adsorption am Membranpolymer und Initiatorgruppen für einen effektiven Start einer radikalischen Polymerisation im Kontakt mit einer Monomerlösung, die einen komplementären Co-Initiator enthält (vgl. Abb. 1b). Für die Demonstration der Machbarkeit wurde ein Initiator/Co-Initiator-System aus Persulfat und tertiärem Amin gewählt, das sich bei Raumtemperatur nutzen lässt [3]. Außerdem muss der Makroinitiator eine so große Kettenlänge haben, dass er in einer wässrigen Lösung, die für die adsorptive Beschichtung der Membranoberfläche benutzt wird, die Trennschichtporen der Ultrafiltrationsmembran nicht passieren kann. Auf diese Weise lässt sich der Makroinitiator ortsselektiv auf der Trennschichtoberfläche der Membran anbringen; wenn die Beschichtung mittels Ultrafiltration von Kapillaren im Modul vorgenommen wird (vgl. Abb. 1c), dann wirkt diese Ortselektivität für alle Kanäle aller Kapillaren. In analoger Weise findet dann im zweiten Schritt der Funktionalisierungsprozedur die Oberflächen-initiierte vernetzende Polymerisation zu den dünnen Hydrogelschichten nur dort statt, wo zuvor der Initiator aufgebracht wurde; durch Einstellung von Konzentrationen, Temperatur und Reaktionszeit lässt sich die reaktive Beschichtung gezielt einstellen. Entscheidend für den Erfolg ist, dass die Reaktion nur dort stattfindet, wo Makroinitiator und Monomerlösung mit Co-Initiator in direkten Kontakt kommen; die Modifizierung anderer Bereiche der Membran, die zu einer sehr starken Verringerung der Permeabilität führen würde, lässt sich so verhindern. Bei Ultrafiltrationsmembranen für die Wasseraufbereitung bewirken die aufgebrachten Hydrogelschichten eine Veränderung der intrinsischen Trennleistung; die effektive Porengröße der Trennschicht verringert sich, sodass die Permeabilität abnimmt und die Selektivität zunimmt. Werden durch einfach realisierbare Änderungen im Herstellprozess Basismembranen mit größeren Trennschichtporen bereit gestellt, dann können die gewünschten Spezifikationen in Bezug auf Trenngrenze und Permeabilität auch für Hydrogel-Kompositmembranen erhalten werden. Das wichtigste Ergebnis der Studie ist, dass das adsorptive Fouling der Membranen durch die Beschichtung deutlich verringert werden kann und dass dies erstmals auch für Kapillarmembranen, die im Modul modifiziert worden waren, demonstriert wurde. Während unmodifizierte Kapillarmembranen nach einem Tag Dead-end Filtration eines stark mit Huminstoffen und anderen Substanzen verunreinigten Wassers und anschließender Rückspülung mit Wasser nur noch 57 Prozent der ursprünglichen Permeabilität aufwiesen, waren dies bei den mit einem optimierten zwitterionischen Hydrogel beschichteten Membranen 88 Prozent. Folglich müssen solche verbesserten Membranen weniger intensiv gereinigt werden. Dass sich die Zweischritt-Funktionalisierung mit zwitterionischem Hydrogel mit Hilfe des Makroinitiator-Systems auch auf Ultrafiltrationsmembranen aus anderen Polymeren übertragen lässt und dass die beschichteten Membranen auch unter Bedingungen der chemischen Reinigung stabil sind, konnte jüngst demonstriert werden [4]. Aktuell wird daran gearbeitet, Antifouling-Beschichtungen, die ihre Wirksamkeit verloren haben, durch eine aggressive chemische Reinigung der Membran wieder zu entfernen und dann eine neue Schutzschicht aufzubringen. In den derzeit laufenden Arbeiten wird das Konzept der nachtraglichen Ausrüstung von Membranen mit Antifouling-Schutzschichten an die Anforderungen unterschiedlicher realer Anwendungen angepasst. Bei der Herstellung von Ultrafiltrationsmembranen im industriellen Maßstab werden den Lösungen des Membranpolymers oft auch noch hydrophile polymere Additive hinzugefügt, um die Strukturbildung zu beeinflussen. Ein Nebeneffekt ist eine teilweise Hydrophilierung der resultierenden Membranen.

Aus vielen Forschungsarbeiten, einschließlich eigener Studien [5], ist bekannt, dass man mit Blockcopolymeren, die aus hydrophilen und hydrophoben Segmenten bestehen, eine effektivere Hydrophilierung erzielen kann, weil sich diese amphiphilen Copolymere während der Phasenseparation definiert an der Membranoberfläche anordnen. Mit dem Ziel, Ultrafiltrationsmembranen aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) während der Membranherstellung effektiv zu modifizieren, wurden Diblockcopolymere aus Polyethylenoxid (PEO) und Polymethylmethacrylat (PMMA) hergestellt. Dabei sollte die bekannte gute Mischbarkeit von PMMA und PVDF (zusammen mit der Unlöslichkeit beider Polymere in Wasser) genutzt werden, um das Additiv PEO-*b*-PMMA effektiv in der Membranpolymermatrix zu verankern, während die hydrophilen PEO-Segmente mit ihren wohl bekannten Antifouling-Eigenschaften die entsprechenden Eigenschaften der Membran verbessern sollten. Im Verlauf der Arbeiten wurde darüber hinaus gefunden, dass sich die Selbstorganisation der Blockcopolymere in Lösung zu Mizellen ebenfalls nutzen lässt und dass sich dadurch die Porenstruktur der Trennschicht und somit die Membranleistung von PVDF-Ultrafiltrationsmembranen gezielt einstellen und verbessern lässt (Abb. 2) [6].

Das wichtigste Ergebnis der Arbeit ist der empirische Zusammenhang zwischen der Bildung von Mizellen in Lösungen von PEO-*b*-PMMA in N-Methylpyrrolidon mit geringen Anteilen an Wasser (einem Lösungsmittelsystem, das auch für die Herstellung der PVDF-Membranen verwendet wird) und der Trennleistung der resultierenden Membranen (vgl. Abb. 2d). Membranen, die mit Blockcopolymer, aber ohne Salz hergestellt wurden („no salt"), oder Membranen, bei deren Herstellung ein Salz zugesetzt wurde, das in den oben genannten Lösungen keine Mizellen induziert („0.42 % LiBr"), weisen bereits deutlich bessere Trennleistungen auf als Membranen, die ohne Blockcopolymer hergestellt wurden („no BCP"). Darüber hinaus gibt es einen bislang noch nicht bekannten Einfluss spezifischer Metallsalze (z.B. CuCl und $FeCl_2$) auf die Induzierung der Mizellbildung, welcher mit der positiven Wirkung derselben Salze auf die Trennleistung der Membranen korreliert. Membranen, die mit Hilfe solcher Salze hergestellt wurden, weisen bei jeweils gleichem MWCO deutlich höhere Permeabilitäten als alle anderen PVDF-Membranen



(2a) Schematische Darstellung von inversen PEO-*b*-PMMA Mizellen in einem organischen Lösungsmittel mit geringem Anteil an Wasser, deren Bildung durch Zugabe spezifischer Metallsalze induziert wird; b) Visualisierung des Einflusses von PEO-*b*-PMMA Mizellen in einer PVDF-Lösung in einem organischen Lösungsmittel auf die nach Phasenseparation mittels Wasser erhaltene Porenstruktur: PEO-Metallsalz-Wasser Domänen wirken als Template für Nanoporen in der Trennschicht; c) Segregation von PEO-*b*-PMMA an der Oberfläche von PVDF führt zu einer stabilen Hydrophilierung der Membranoberfläche; d) Zusammenhang zwischen Molekulargewichts-Ausschlussgrenze (MWCO) als Maß für die Trennselektivität und Wasserpermeabilität für eine Reihe von PVDF-basierten Ultrafiltrationsmembranen; Membranen, die mit PEO-*b*-PMMA hergestellt wurden, zeigen deutlich höhere Permeabilitäten bei gleicher Selektivität; die Trennselektivität lässt sich durch Art und Konzentration des zugesetzten Metallsalzes einstellen.
Quellen: adaptiert nach [6]



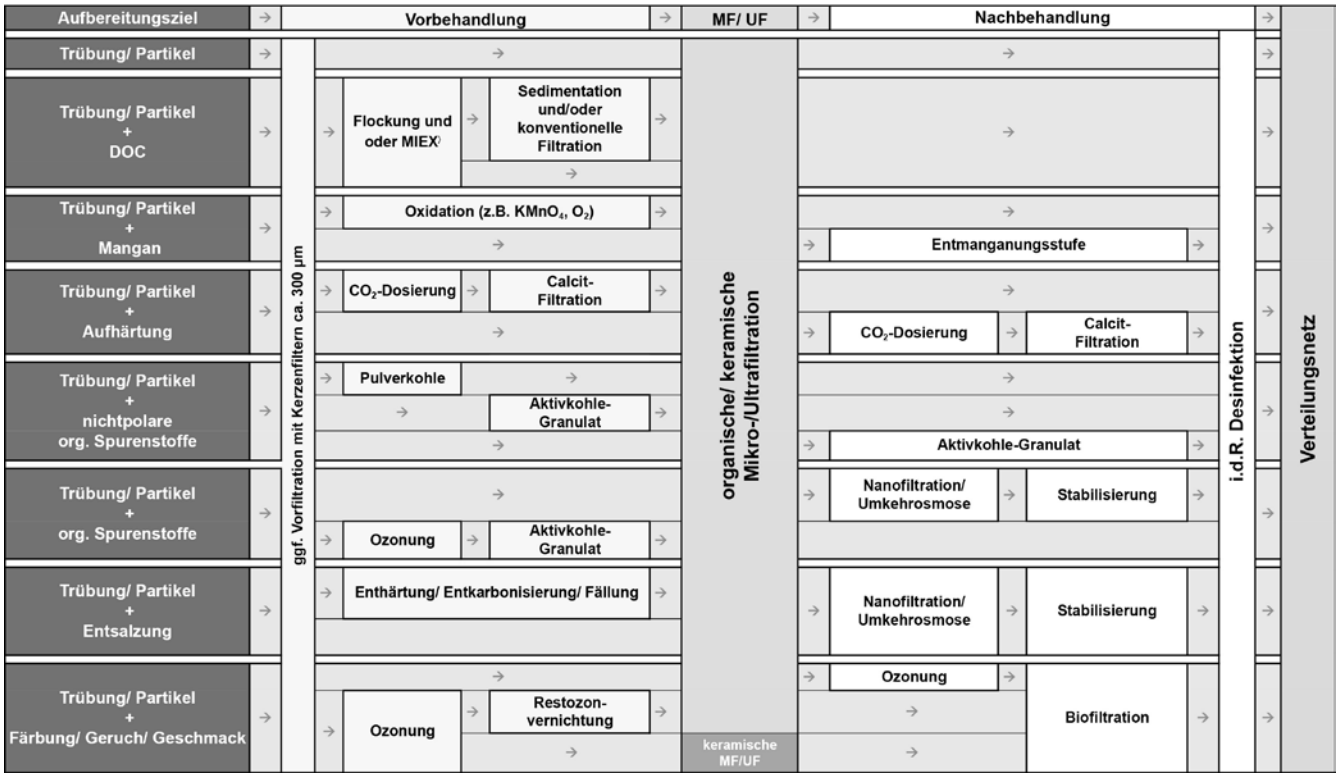
(3a) Elektronenmikroskopische Aufnahmen der Trennschicht von flachen konventionellen sowie mittels „Phase Separation Micromolding“ (PSµM) oder „Microimprinting Lithography“ (MIL) strukturierten Dünnschicht-Kompositmembranen; b) Querstrom-Filtrationszelle, in welche die strukturierten Membranen mit den Mikrokanälen auf der Oberfläche parallel oder senkrecht zur Strömungsrichtung eingebaut werden; c) Wasserfluss in Abhängigkeit vom Druck für die unterschiedlichen Membranen in Abhängigkeit von der Anströmrichtung; d) Permeatfluss sowie Salzrückhalt bei der Nanofiltration von 10.000 ppm NaCl in Wasser als Funktion des transmembranen Drucks für die unterschiedlichen Membranen in Abhängigkeit von der Anströmrichtung.
Quelle: adaptiert nach [7]

auf (entweder aus den eigenen Präparationen oder anhand von Daten für kommerzielle Membranen). Mit solchen spezifischen Salzen lässt sich also vermutlich über die Dosierung in der Gießlösung die Porengröße der Trennschicht bei höherer Porosität im Vergleich zu konventionellen PVDF-Membranen steuern (vgl. Abb. 2b). Darüber hinaus zeigen die neuen PVDF-Membranen mit PEO-*b*-PMMA als funktionalem Additiv auch deutlich verbesserte Antifouling-Eigenschaften im Vergleich zu konventionellen PVDF-Membranen und kommerziellen Membranen aus anderen Polymeren. Diese Ergebnisse sind höchst relevant, weil sich für ein etabliertes Membranpolymer durch kleine Anteile eines maßgeschneiderten Additiv-Systems im Rahmen desselben Herstellprozesses die resultierenden Membraneigenschaften deutlich verbessern und gezielt einstellen lassen.

Ein drittes Beispiel aus der Forschung der AG Ulbricht fokussiert auf neue Membranen auf Basis eines sehr gut etablierten Membrantyps. Mit Hilfe von zwei verschiedenen Mikrostrukturierungs-Verfahren wurde die Machbarkeit der Herstellung von Dünnschicht-Kompositmembranen für die Umkehrosmose oder Nanofiltration mit einer topographisch strukturierten Trennschicht demonstriert (Abb. 3) [7].

Die Oberflächentopographie wurde auf der porösen Trägermembran aus Polyethersulfon erzeugt, einerseits während der Phasenseparation auf einer vorstrukturierten

Schablone (PSµM), andererseits durch nachträgliches Prägen einer zuvor durch Phasenseparation hergestellten porösen Membran mit einer Schablone (MIL). Im Anschluss wurde durch Grenzflächenpolymerisation die trennaktive Schicht aus einem etablierten aromatischen Polyamid erzeugt (Abb. 3a). Die topographisch strukturierten Membranen haben bei gleichem Salzrückhalt eine doppelt so hohe Wasserpermeabilität im Vergleich zur flachen Referenzmembran, was einerseits mit der größeren aktiven Oberfläche (ca. 60 %, anhand der Geometrie), andererseits aber auch mit einer modifizierten Mikrostruktur der Trennschicht erklärt werden kann. Der Reinwasserfluss der strukturierten Membranen hängt nicht von der Anströmrichtung ab. Besonders bemerkenswert sind die Ergebnisse der Nanofiltration. Hier sind die Permeatflüsse bei gleichem transmembranen Druck für die strukturierten Membranen sehr viel höher als für die flache Referenz, aber vor allem zeigt sich ein sehr ausgeprägter Einfluss der Anströmrichtung. Für dieselben Membranen werden bei Anströmung parallel zu den Mikrokanälen auf der Oberfläche doppelt so hohe Flüsse im Vergleich zur senkrechten Anströmung erhalten; im Vergleich zur flachen Membran sind die Flüsse bis zu sechsmal höher. Gleichzeitig wird auch ein höherer Salzrückhalt beobachtet. Die Kombination aller Befunde belegt eindeutig, dass die deutliche Erhöhung der Membrantrennleistung durch eine sehr effektive Verringerung der Konzentrationspolarisation verursacht wird. Offensichtlich wirkt unter den genutzten turbulenten Strömungsbedingungen die Anströmung parallel zu den Mikrokanälen besonders effektiv im Sinne einer maximalen Vermischung des zurück gehaltenen Salzes zwischen Membranoberfläche und Volumen des Feeds. Derzeit laufen Studien, in denen weitere Einflüsse studiert werden, um wirkende Mechanismen besser zu verstehen und die erwünschten Wirkungen zu maximieren. Mit diesen Ergebnissen wurde eindeutig wissenschaftliches Neuland erschlossen. Die Befunde sind höchst relevant, weil sich damit eine Alternative abzeichnet, mit der das a priori unvermeidliche Problem der Konzentrationspolarisation wirksam verringert werden kann. Im Vergleich zu oder in Kombination mit bislang in Modulen genutzten Abstandshaltern über der Membran, die gleichzeitig für eine bessere Vermischung sorgen sollen, führt die Mikrostrukturierung der aktiven Membranoberfläche nicht zu Totzonen, und die zusätzliche Vermischung wird direkt an der Membranoberfläche induziert. Unter den beiden evaluierten Herstellverfahren hat die MIL-Methode das Potential, dass bereits etablierte Stützmembranen in einem Rolle-zu-Rolle-Verfahren mit der gewünschten Topographie versehen werden können. Arbeiten in diese Richtung befinden sich derzeit in Planung.



(4) Kombinationsmöglichkeiten der Mikro-/Ultrafiltration mit weiteren Aufbereitungsverfahren.
Quelle: Stefan Panglisch

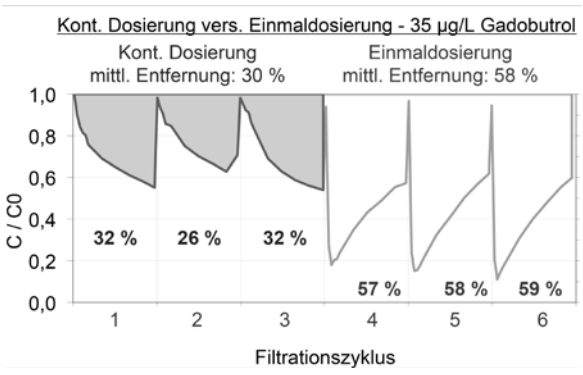
Prozessinnovationen

In der Wasseraufbereitung wird der Membranprozess nicht mehr singulär verstanden, sondern als Bestandteil einer Prozesskette, die durch das Aufbereitungsziel definiert wird (s. Abb. 4). Als zentrales Element kann die Mikro-/Ultrafiltration (MF/UF) mit einem oder mehreren weiteren Verfahren kombiniert werden, wie beispielsweise der Flockung, der Aktivkohlefiltration oder einer Ozonierung. Auf diese Weise können neben Mikroorganismen auch kolloidal oder molekular gelöste natürliche oder anthropogene organische Wasserinhaltsstoffe eliminiert werden, ohne gleichzeitig zu entsalzen, wie dies mit dichten Membranen (bei der Nanofiltration oder Umkehrosmose) zwangsläufig der Fall ist.

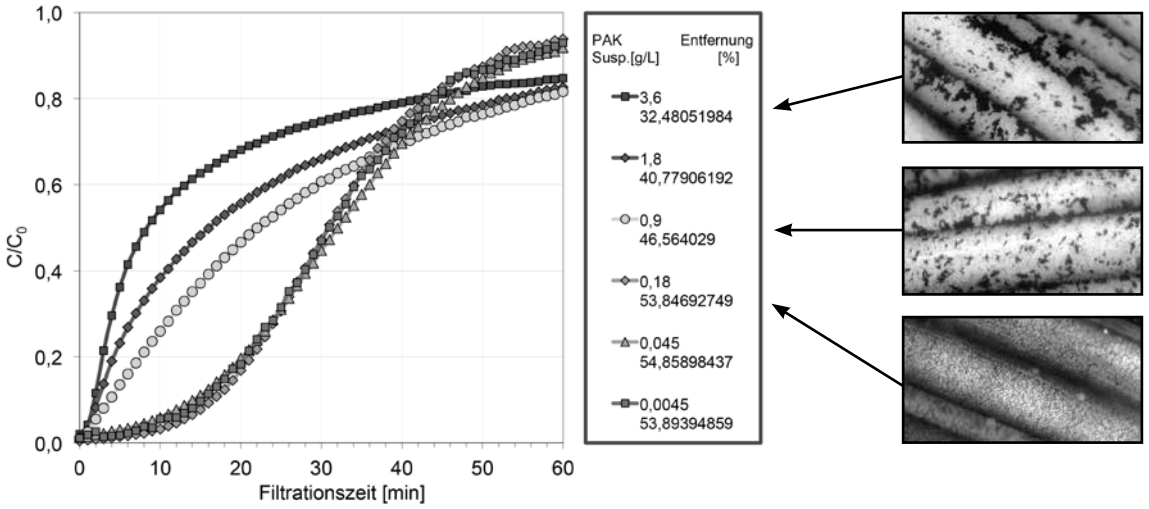
Als Hybridprozess wird eine derartige Kombination aus verschiedenen Aufbereitungsprozessen verstanden, durch die zusätzliche positive Effekte hervorgerufen werden können, die durch einfache Hintereinanderschaltung der Prozesse nicht erreicht werden können. In diesem Zusammenhang wird in der AG Panglisch beispielsweise die Dosierung von Pulveraktivkohle (PAK) in den Zulauf einer MF/UF untersucht [8,9]. Ziele der Einzelprozesse sind es, organische Mikroschadstoffe zu eliminieren (durch die PAK) sowie Partikel (inkl. der PAK) und Bakterien zurückzuhalten (durch die MF/UF). Grundgedanke der hybriden Verschaltung ist darüber hinaus, irreversibles Fouling an der Membran zu minimieren und gleichzeitig die Effektivität der Adsorption zu steigern. Ersteres wird erreicht, weil die aus Kohlepartikeln gebildete Deckschicht zum einen Fouling verursachende Substanzen bindet und zum anderen die Effektivität der Rückspülung erhöht. Letzteres geschieht dadurch, dass durch die geringe Trenngrenze der Membran (z.B.: MWCO ~ 150 kDa, was einer Partikelgröße von ca. 50 nm entspricht) feinst vermahlene Aktivkohle (ca. 1–5 µm) eingesetzt werden kann, die eine erheblich bessere Kinetik der Adsorption aufweist, als üblicherweise verwendete PAK. Mit Testsubstanzen wie Diclofenac, Acesulfam, Amidotrizoesäure und Gadobutrol wurden verschiedene Aktivkohlen sowohl unvermahlen als auch vermahlen in Kombination mit einer MF untersucht. Durch die Vermahlung der PAK-Partikel in den unteren µm-Bereich konnte die Adsorptionskinetik und somit die Entfernung der organischen Stoffe im zeitlichen Rahmen eines üblichen Filtrationszyklus von 30 bis 60 Minuten deutlich verbessert werden. Als weitere Innovation führte die einmalige Dosierung der PAK zu Beginn eines Filtrationszyklus zu einer deutlich besseren Ausnutzung der Adsorptionskapazität im Vergleich zu einer kontinuierlichen Dosierung (s. Abb. 5). Dies konnte aufgrund der sehr dünnen Pulverkohleschicht auf der Membran und der damit verbundenen geringen Kontaktzeit nicht erwartet werden. Bei einer konventionellen Pulveraktivkohleanwendung ist für den Adsorptionsprozess in der Regel ein Kontaktreaktor notwendig, um die hier notwendige hohe Kontaktzeit zu gewährleisten.

Doch für den technischen Einsatz einer Einmaldosierung mit zum einen feinen Kohlepartikeln und zum anderen hohen Dosierkonzentrationen müssen weitere Faktoren berücksichtigt werden. Die in höheren Konzentrationen und bei kleineren Partikelgrößen bevorzugte Bildung von Agglomeraten in einer PAK-Suspension ist verbunden mit veränderten Eigenschaften der PAK-Schicht auf der Membran. Beispielsweise zeigt sich eine deutlich verringerte Entfernung von organischen Stoffen in einem Filtrationszyklus (s. Abb. 6). Ein Grund hierfür ist eine verschlechterte Adsorptionskinetik aufgrund längerer Diffusionswege innerhalb eines PAK-Agglomerats. Außerdem erzielt man bei Dosierung üblicher Mengen an Pulveraktivkohle keine flächendeckende Kohleschicht auf der Membran (s. Abb. 6, rechts), wenn die Bildung von Agglomeraten unberücksichtigt bleibt. Diese Problematik wird derzeit in einem Forschungsvorhaben adressiert, in dem der hybride Prozess im Pilotmaßstab im Ablauf einer Kläranlage betrieben wird.

Als weiterer Hybridprozess wird in der AG Panglisch die Kombination der MF/UF mit der Flockung untersucht. Da schon die Membran eine praktisch vollständige Entfernung der Partikel erlaubt, reduziert sich in dem Hybridprozess die Zielsetzung der Flockung auf die Überführung solcher Wasserinhaltsstoffe in die abtrennbare Form, deren Größe unterhalb der Trenngrenze der Membran liegt. Dies sind in der Regel gelöste organische Wasserinhaltsstoffe, so dass auch Membran-fouling verursachende kolloidale Wasserinhaltstoffe in die Flocke eingebunden werden. Da die sich aus den Flocken auf der Membran bildende Deckschicht zudem einen vergleichsweise geringen zusätzlichen Widerstand bildet und zudem durch



(5) Relative Ablaufkonzentrationen von Gadobutrol in Trinkwasser (20 mg/L PAK) beim Vergleich von kontinuierlicher und Einmaldosierung der PAK.
Quelle: Stefan Panglisch



(6) Relative Konzentrationen von Diclofenac (DFC) im Ablauf der MF-Anlage bei Einmaldosierung unterschiedlich konzentrierter PAK-Suspensionen (5 mg/L PAK). Quelle: Stefan Panglisch

die reguläre Rückspülung der Membranen gut entfernbar ist, ergibt sich für diese Verfahrenskombination mit der Verminderung von Membranfouling eine weitere Synergie. Die hierzu notwendigen Dosierkonzentrationen sind häufig sehr gering. Weiterhin kann aufgrund der geringen Trenngrenze der Membran auf die Bildung größerer Flocken verzichtet werden, was die notwendigen Reaktionszeiten deutlich reduziert [10,11]. Bei der Kombination der Flockung mit der Membranfiltration müssen die Bedingungen jedes einzelnen Teilschrittes bei der Flockung (Dosierung und Einmischung, Entstabilisierung, Flockenbildung) für sich und in Bezug auf die nachfolgende Membranfiltration optimiert werden [12].

Bislang erfolgte die Festlegung der optimalen Betriebsparameter (Zusammensetzung und Konzentration des Flockungsmittels, pH-Wert, G-Werte für Einmischung und Flockenbildung, notwendige Dauer der Flockenbildung) für eine mit der Membranfiltration gekoppelte Flockung im Wesentlichen empirisch in zumeist Standort-spezifischen Pilotierungen. Laboruntersuchungen beschränken sich auf die Optimierung einzelner Parameter, ohne die Einflüsse anderer Parameter zu berücksichtigen. Eine Übertragbarkeit oder Vergleichbarkeit der Ergebnisse auf andere Anwendungsfälle ist somit kaum möglich. In zukünftigen Arbeiten will die AG Panglisch sich daher mit den grundlegenden Zusammenhängen zwischen den Flockungsparametern und der Ausbildung und der Vermeidung reversiblen und irreversiblen Membranfoulings beschäftigen. Erkenntnisse aus den Untersuchungen sollen Anlagenbauern dienen, ein sowohl effizienteres als auch kostengünstigeres Systemdesign durchzuführen. Weiterhin werden in den überwiegenden Fällen die gleichen Flockungsmittel verwendet, wie in anderen Prozesskombinationen (Tiefenfiltration, Flotation, Sedimentation). Eine Modifizierung des Flockungsmittels zur selektiven Entfernung von membranfoulenden Substanzen scheint jedoch möglich zu sein und soll daher ebenfalls weiter vorangetrieben werden.

Fazit und Ausblick

Die Notwendigkeit der Bereitstellung von Wasserressourcen mit definierter Qualität und ausreichender Quantität ist eine essenzielle globale Aufgabe, für deren Lösung Membranverfahren weltweit als Schlüsseltechnologie angesehen werden, sei es zur Meerwasserentsalzung, zur Wasserwiederverwendung oder zur Nutzbarmachung besonders stark belasteter Ressourcen. Die Arbeitsgruppen Ulbricht und Panglisch bündeln bereits jetzt ihre Kompetenzen interdisziplinär in Forschung und Lehre, um Membranen und Membranprozesse durch innovative Entwicklungen kostengünstiger und für weitere Anwendungsfelder einsetzbar zu machen. Zukünftig sollen hierbei die aussichtsreichsten innovativen Aspekte in einem weitergehenden systemischen Ansatz verfolgt werden, in dem neben Membranmaterial- und struktur sowie Membranprozess auch Membrangeometrie, Modulbau, Systemdesign sowie Betrieb (inklusive Mess- und Regeltechnik) und Reinigung, bis hin zu Prozesssimulationen adressiert werden.

Summary

Because of their versatility and intrinsic advantages compared to conventional procedures, membrane processes are an acknowledged essential element in a sustainable water management system with growing national and international significance. Since the first major plants for water treatment with pressure-driven membranes were commissioned in the 1960s, membrane technology has been evolv-

ing steadily, always with the aim of reducing costs for investment and operation and of developing further areas of application. Depending on the membrane type, the use of membranes is possible for water and wastewater treatment and also for water reuse. Key targets are the elimination of particles, microorganisms and micro pollutants as well as desalination. Mathias Ulbricht and Stefan Panglisch are jointly researching and developing improved and new membrane materials and processes across faculties.

Anmerkungen/Literatur

1) J.R. Werber, C.O. Osuji, M. Elimelech, Materials for next-generation desalination and water purification membranes, Nature Reviews Materials 2016, 1, 16018.
2) H. Susanto, M. Ulbricht, High performance thin layer hydrogel composite ultrafiltration membranes for natural organic matter filtration, Water Research 2008, 42, 2827
3) M. Quilitzsch, R. Osmond, M. Krug, M. Heijnen, M. Ulbricht, Macro-initiator mediated surface selective functionalization of ultrafiltration membranes with anti-fouling hydrogel layers applicable to ready-to-use capillary membrane modules, Journal of Membrane Science 2016, 518, 328.
4) N. Lieu Le, M. Ulbricht, S.P. Nunes, How do polyethylene glycol and poly(sulfobetaine) hydrogel layers on ultrafiltration membranes minimize fouling and stay stable in cleaning chemicals?, Industrial Engineering Chemistry Research 2017, 56, 6785.
5) H. Susanto, M. Ulbricht, Characteristics, performance and stability of polyethersulfone ultrafiltration membranes prepared by phase separation method using different macromolecular additives, Journal of Membrane Science 2009, 327, 125.
6) J. Meyer, M. Ulbricht, Poly(ethylene oxide)-block-poly(methyl methacrylate) diblock copolymers as functional additive for poly(vinylidene fluoride) ultrafiltration membranes with tailored separation performance, Journal of Membrane Science 2018, 545, 301.
7) I. M.A. El-Sherbiny, A.S.G. Khalil, M. Ulbricht, Surface micro-patterning as a promising platform towards novel polyamide thin-film composite membranes of superior performance, Journal of Membrane Science 2017, 529, 11.
8) G. Hoffmann, R. Hobby, R, Gimbel, Untersuchungen zur Entfernung organischer Störstoffe mit der Verfahrenskombination Pulveraktivkohle/Membranfiltration bei der Wasseraufbereitung. Vom Wasser, 2014, 112, 79–126.
9) I. Ivančev-Tumbas, G. Hoffmann, R. Hobby, D. Kerkez, A. Tubić, S. Babić-Nanić, S. Panglisch, Removal of diclofenac from water by in/out PAC/UF hybrid process, Environmental Technology, 2017, in press (doi.org/10.1080/09593330.2017.1354077).
10) M. Dixon, C. Staaks, R. Fabris, V. Vimonses, C.W.K. Chow, S. Panglisch, M. Drikas, The impact of optimised coagulation on membrane fouling for coagulation/ultrafiltration process. Desalination and Water Treatment, 2013, 51, 2718–2725.
11) S. Panglisch, W. Dautzenberg, A. Holy, Drinking water treatment with combined coagulation ultrafiltration – Long term experience with Germany's largest plant. Water Science and Technology: Water Supply 2008, 8, 363–375.
12) S. Panglisch, G. Kraus, A. Tatzel, J.P. Lickes, Membrane performance in combined processes including ozonation or advanced oxidation, powdered activated carbon and coagulation – Investigations in pilot scale. Desalination 2010, 250, 819–823.

Die Autoren

Stefan Panglisch studierte an der Universität Duisburg allgemeinen Maschinenbau an der er auch 2001 seine Promotion über Deckschichtbildung in kapillaren Membranen abschloss. Im Anschluss an seine Promotion war er über mehr als ein Jahrzehnt am IWW Rheinisch-Westfälischen Institut für Wasserforschung, einem national wie international renommierten Forschungs- und Beratungsinstitut, verantwortlich für den Bereich Wassertechnologie. Nach einer etwa dreijährigen Zeit als Forschungs- und Entwicklungsleiter der inge GmbH, einer Tochter des Chemieunternehmens BASF und weltweit eines der führenden Technologieanbieter für Ultrafiltrationstechnologie, ist er seit Juni 2014 verantwortlich für den Lehrstuhl Mechanische Verfahrenstechnik mit dem Schwerpunkt Wassertechnik (MVT/WT) an der UDE. Mit der Professur verbunden ist eine Position als wissenschaftlicher Direktor am IWW. Die Schwerpunkte seiner Forschungsarbeiten liegen derzeit bei der Optimierung und Simulation integrierter Membransysteme und Hybrid-Membranprozesse sowohl mit keramischen als auch polymeren Membranen und bei der physikochemischen Modifikation von Aktivkohlen zur Erhöhung der Selektivität der Adsorption organischer Stoffe.

Mathias Ulbricht hat an der Humboldt-Universität zu Berlin Chemie studiert; die Promotion erfolgte 1987. Im Anschluss war er dort als wissenschaftlicher Mitarbeiter tätig, unterbrochen von mehreren Auslandsaufenthalten, von denen ihn der wichtigste 1992 bis 1993 an das Rensselaer Polytechnic Institute in Troy, New York, USA, führte. Von 1994 bis 1996 hatte er ein Habilitandenstipendium der DFG; die Habilitation für das Fach Organische Chemie schloss er 1998 an der Humboldt-Universität zu Berlin erfolgreich ab. Von 1997 bis Mitte 1999 folgte eine Phase als wissenschaftlicher Mitarbeiter am GKSS Forschungszentrum Geesthacht in Teltow. Im Jahr 1999 gründete Mathias Ulbricht die Firma ELIPSA GmbH in Berlin und war bis 2003 als deren Geschäftsführer tätig. Im Jahr 2001 folgte er einem Ruf auf den Lehrstuhl für Technische Chemie II an der damaligen Universität Essen, den er bis heute leitet. Seine Forschungsinteressen umfassen diverse Aspekte funktionaler Polymermaterialien mit einem besonderen Fokus auf verbesserte und neue Trennmembranen sowie Membran-basierte Technologien.

Stefan Panglisch. Foto: Vladimir Unkovic