

Elektrisch angesteuerte Gold-Polymer-Gold-Ultrafiltrationsmembranen zur Aufbereitung NOM-haltiger Wässer

Elektrorepulsion und -sorption als Mechanismen zur Verminderung von Fouling und zur Entfernung von NOM

Vom Promotionsausschuss der
Technischen Universität Hamburg
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur (Dr.-Ing.)

genehmigte Dissertation

von

Tomi Jonathan Mantel

aus

Berlin

2022

Gutachter:

1. Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Mathias Ernst
2. Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Patrick Huber

Tag der mündlichen Prüfung:

23. Februar 2022

DOI: 10.15480/882.4287

ORCID: 0000-0002-3606-5688



Der Text steht, soweit nicht anders gekennzeichnet, unter der Creative-Commons-Lizenz Namensnennung 4.0 (CC BY 4.0). Das bedeutet, dass er vervielfältigt, verbreitet und öffentlich zugänglich gemacht werden darf, auch kommerziell, sofern dabei stets der Urheber, die Quelle des Textes und o. g. Lizenz genannt werden.

Vorwort und Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Wasserressourcen und Wasserversorgung an der TU Hamburg im Zeitraum von 2016 – 2021. In dieser Zeit wurden bereits Teile der vorliegenden Arbeit in Fachzeitschriften und durch Konferenzbeiträge publiziert, wie auch im Folgenden kenntlich gemacht wird. Das Projekt „Zeta-Membrane“, in dessen Rahmen diese Arbeit durchgeführt wurde, ist durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft finanziert worden (Projekt Nr. 262559207).

Ohne die Ermutigung, Unterstützung und Inspiration durch zahlreiche Menschen wäre mir das Verfassen dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Ich bedanke mich zuerst bei meinen Eltern. Insbesondere mein Vater hat mir in unzähligen Situationen die Freude an Natur, Technik und Wissenschaft weitergeben und in mir seit frühesten Kindheit Neugier und Forschergeist gefördert.

Die praktische Unterstützung im Labor und Werkstatt sowie der Rat von meinen Kollegen am Institut war mir eine große Hilfe. Dafür bedanke ich mich insbesondere bei Dorota Bruniecka-Sulewski, Daniel Steinbarth und Thorsten Dorsch.

Weiterhin danke ich unserem Projektpartner i³ Membrane GmbH und insbesondere bei Dr. Florian Schmitt für die fruchtbaren Diskussionen und die gute Zusammenarbeit. Mein Dank gilt in diesem Zusammenhang auch dem Helmholtz-Zentrum Geesthacht und im Besonderen Dr. Sarah Glass für die Hilfe bei zahlreichen Analysen.

Die Durchführung dieser Arbeit hätte mir wohl nicht annähernd so viel Freude bereitet, ohne die Gemeinschaft mit meinen Mit-Doktoranden und Studenten. Für den fachlichen und kollegialen Austausch möchte ich mich insbesondere bei Adam Beck, Martin Schulz, Jan Benecke, Jakob Stumme, Jakob Kämmler, Muhammad Usman, Saskia Dillmann, Margarethe Langer und Shambhavi Kaushik bedanken.

In den 5 Jahren während meiner Promotion wurden in vielen Stunden im Labor und Technikum ca. 800 Versuche durchgeführt. Hierbei waren zahlreiche Studierende und studentische Hilfskräfte involviert. In diesem Zusammenhang bedanke ich mich bei Paul Benne, Stanislav Parsin, Anja Rüscher, Arina Kosheleva, Muhammad Raza Butt und Elena Jacki für die Durchführung von studentischen Arbeiten und für die Arbeit als Hiwi bei Maximilian Meyer, Hannes Bunn, Uwe Papendick und Lorena Gormsen.

Prof. Dr.-Ing. Mathias Ernst gilt mein besonderer Dank für die wissenschaftliche und persönliche Betreuung und das Vertrauen, welches er in mich gesetzt hat. Weiterhin danke ich Prof. Patrick Huber für die Begutachtung der Arbeit.

Als letztes bedanke ich mich bei meinen Kindern Knut und Mats und meiner Frau Rebekka für ihre Liebe und ihr Verständnis „wenn es im Labor mal wieder länger gedauert hat als geplant“.

Abstract

Humanity is facing a water crisis due growing water demand of an increasing population, economic development, water pollution, and climate change. Ultrafiltration (UF) is a promising technology for countering the global water crisis due to its high removal potential for pathogens and turbidity at high recovery and low demand of chemicals. However, it suffers from membrane fouling and low removal performance for organic water constitutes such as natural organic matter (NOM). The selectivity for NOM increases when the pore size of the UF membrane is decreased but this also leads to reduction of permeability and energy efficiency. This problem is called the selectivity-permeability trade-off. Electrically conductive UF membranes are a new approach which might offer a solution to these problems. Most NOM are negatively charged. By application of a negative or positive electrical potential to the membrane surface, a repulsive or attractive force is induced on the charged substances in the feed water, respectively, which influences the rejection and fouling behavior of these membranes.

In this work, an ultra-thin gold coating was applied on the active and support layer of flat-sheet polymer membranes to achieve electrical conductivity. Due to the coating of both sides of the membrane, no additional counter electrode was necessary to apply an external potential. An intrinsically negatively charged polyethersulfone (PES, UP150) and an intrinsically positively charged polyamide (M5) membrane were used for electro-repulsive and electro-sorptive filtration experiments, respectively.

In the first part of this thesis, the membranes were characterized before and after the gold-coating regarding its filtration and electrochemical properties. Sputter coating only slightly changed the filtration properties of the membranes. The molecular weight cut-off was almost not affected by the gold coating. However, the pure-water permeability was reduced by 15 % and 40 % for the M5 and UP150 membrane, respectively.

In the second part of this thesis, electro-repulsive filtration was conducted with model NOM solutions and natural lake water with the UP150 membrane. At filtration of Hohloh lake water the permeability decreased by 49 % (± 2 %) when no external potential was applied (0 V). However, when negative potential was applied the permeability only decreased by 17 % (± 3 %) (at -2.5 V). The application of negative potential to the membrane active layer led to less fouling and an increased NOM rejection at cross-flow mode. The molecular weight cut-off was shifted from 150 kDa at no applied potential to 5 kDa at -2.5 V (cell potential). Therefore, it could be seen that the duplex-coated membrane configuration was almost as effective as conventional counter electrode configuration in fouling mitigating and rejection enhancement.

In the third part, electro-sorptive dead-end filtration experiments showed that the application of a positive potential led to adsorption of NOM and negatively charged organic dye molecules. When the potential was reversed to negative potential, the previously adsorbed substances could be desorbed. The process of electrosorptive UF worked with the intrinsically positively charged M5 membrane but not with the intrinsically negatively charged UP150. The molecular weight cut-off of the M5 membrane was shifted from approx. 1000 kDa at no applied potential to approx. 0.7 kDa at +2.5 V (cell potential). Therefore, the electrosorptive UF achieved a NOM rejection performance in the range of commercially available nanofiltration membranes. At the same time, the positively charged M5 membrane showed permeability in the range of loose UF membranes and fouling was not observed to be problematic. The additional energy consumption for the application of the external potential was low with 0.03 kWh/m³ of permeate.

Overall, electro-repulsive and electro-sorptive UF membranes, both, broke the selectivity-permeability trade-off of the UF process. Whereas, the electrosorptive enhancement of NOM removal was more pronounced than the electro-repulsive.

Kurzdarstellung

Weltweit steigt der Wasserbedarf aufgrund von Bevölkerungszuwachs, wirtschaftlicher Entwicklung, Verschmutzung von Wasserressourcen und dem Klimawandel. Die Ultrafiltration (UF) ist eine vielversprechende Technologie zur Aufbereitung von Trinkwässern und Recycling von Abwässern, welche zur Lösung des globalen Problems der Wasserverknappung beitragen kann. Jedoch unterliegen UF-Membranen dem Problem des Fouling und zeigen einen nur geringen Rückhalt für gelöste Wasserinhaltsstoffe, insbesondere organische Substanzen.

Das Trennverhalten von UF-Membranen wird einerseits von der Porengrößenverteilung bestimmt, jedoch auch von der elektrischen Ladung der Membran. Generell gilt, dass mit zunehmendem Rückhalt von natürlichen organischen Wasserinhaltsstoffen (NOM) auch die Permeabilität der Membran abnimmt, was zu einem erhöhten spezifischen Energiebedarf führt. Dieser Zusammenhang wird als Selectivity-Permeability-Trade-off bezeichnet. Vorangegangene Studien zeigten, dass Membranen, welche eine negative Ladung aufweisen, zu weniger Fouling und höheren NOM-Rückhalten neigen. Dies wird auf die negative Ladung der NOM und die daraus resultierende elektrostatische Abstoßung dieser von der Membranoberfläche zurückgeführt. Durch die Erzeugung einer ultradünnen leitfähigen Schicht auf der Oberfläche einer UF-Membranen, ist es möglich ein externes elektrisches Potential an UF-Membranen anzulegen und somit Einfluss auf das Filtrationsverhalten der Membran zu nehmen, indem die elektrostatischen Wechselwirkungen verstärkt werden.

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden zwei kommerzielle UF-Membranen auf der Trenn- und Stützsicht mit einer ultradünnen Goldschicht besputtert (15 bzw. 40 nm). Dafür wurden eine intrinsisch negativ geladene (Polyethersulfon, UP150) und eine intrinsisch positiv geladene (Polyamid, M5) UF-Membran verwendet. Die Membranen wurden zunächst im unbeschichteten und dann im beschichteten Zustand charakterisiert. Hierbei wurden u. a. die Permeabilität, die elektrische Leitfähigkeit, die Hydrophilie, die BET-Oberfläche, das Zetapotential sowie der elektroosmotische Fluss untersucht. Durch die Sputterbeschichtung wird auf der Trennsicht der Membranen eine vergleichsweise hohe elektrische Leitfähigkeit generiert, wobei die Permeabilität sowie die Trennleistung der UP150 und M5-Membran weitgehend erhalten bleibt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurden Versuche zur elektrorepulsiven UF im Crossflow-Betrieb durchgeführt. Dabei wurde gezeigt, dass sich NOM-Fouling vermindern und der NOM-Rückhalt steigern lässt, wenn ein negatives Potential an die Membran angelegt wird. Ohne das Anlegen eines Potential (0 V) nimmt die Permeabilität während der Filtration von Hohlochseewasser um 49 % (± 2 %) ab, wobei beim Anlegen eines negativen Potentials (-2,5 V) die Permeabilität lediglich um 17 % (± 3 %) absinkt. Gleichzeitig führt die gesteigerte elektrorepulsive Abstoßung zu einer Zunahme des NOM-Rückhalts von 27 % (± 2 %) bei 0 V auf 72 % (± 5 %) bei -2,5 V.

Im dritten Teil dieser Arbeit wurden Versuche zur elektrosorptiven UF im Deadend-Betrieb durchgeführt. Durch das Anlegen eines positiven Potentials (+2,5 V) an die M5-Membran können NOM-Rückhalte wie im Bereich von Nanofiltrationsmembranen erreicht werden. Durch Umpolen des Potentials (von positiven zu negativen Werten), werden die zuvor elektrosorbierten NOM wieder von der Membran desorbiert.

Die Trennleistung der UP150 wird durch Elektrorepulsion von 150 kDa (0 V) auf ca. 5 kDa (-2,5 V) und die Trennleistung der M5 wird durch Elektrosorption von 1000 kDa (0 V) auf 0,7 kDa (+2,5V) gesteigert. Demnach können sowohl mit der elektrorepulsiven wie auch mit der elektrosorptiven UF der Permeability-Selectivity-Trade-off überwunden werden, wobei sich die elektrosorptive UF (hinsichtlich Permeabilität und Rückhalt) als vorteilhafter herausstellt.

Inhaltsverzeichnis

VORWORT UND DANKSAGUNG	III
ABSTRACT	V
KURZDARSTELLUNG	VI
INHALTSVERZEICHNIS	VII
ABBILDUNGSVERZEICHNIS	X
TABELLENVERZEICHNIS	XII
FORMELZEICHEN	XIII
KONSTANTEN	XV
ABKÜRZUNGEN	XVI
1 EINLEITUNG	1
1.1 HINTERGRUND UND MOTIVATION	1
1.2 FORSCHUNGSANSATZ, ZIELSTELLUNG UND STRUKTUR DER ARBEIT	2
1.3 HYPOTHESEN.....	4
2 GRUNDLAGEN	6
2.1 MEMBRANVERFAHREN UND DIE ULTRAFILTRATION FÜR DIE WASSERAUFBEREITUNG.....	6
2.1.1 Historische Einführung in die Membrantechnik und Ultrafiltration.....	6
2.1.2 Klassifizierung und Trennmechanismen von Membranen	7
2.1.3 Betriebsweise von Membranen und Konzentrationspolarisation	9
2.1.4 Ultrafiltration für die Aufbereitung von Trinkwasser	10
2.1.5 Natürliches organisches Material im Rohwasser.....	11
2.1.6 Membranfouling durch NOM	12
2.2 CHEMISCH-PHYSIKALISCHE GRUNDLAGEN UND DAS ELEKTRISCHE FELD	13
2.2.1 Elektrochemische Doppelschicht	13
2.2.2 Zetapotential.....	17
2.2.3 Elektrisches Feld und Elektrostatik im Zweiphasensystem Feststoff – Wasser	17
2.2.4 Transportprozesse im elektrischen Feld	19
2.2.5 Elektroosmose	20
2.3 ELEKTROCHEMISCHE GRUNDLAGEN	21
2.3.1 Elektrochemische Zelle	21
2.3.2 Faradaysche Gesetze und die Wasserelektrolyse	23
3 STAND DES WISSENS UND DER TECHNIK	26
3.1 KONFIGURATION VON ELEKTRISCH LEITFÄHIGEN MEMBRANEN.....	26
3.2 LITERATURÜBERSICHT ZU ELEKTRISCH LEITFÄHIGEN MEMBRANEN	28
3.3 ANWENDUNG VON ELEKTRISCH LEITFÄHIGEN MEMBRANEN	31

3.4	MODELLIERUNG ELEKTROSTATISCHER WECHSELWIRKUNGEN.....	34
4	MATERIAL UND METHODEN.....	38
4.1	VERFAHREN ZUM AUFBRINGEN VON DÜNNEN METALLSCHICHTEN AUF MEMBRANEN	38
4.2	MEMBRANEN UND MEMBRANCHARAKTERISIERUNG	38
4.2.1	Flux und Permeabilität	39
4.2.2	Bestimmung der Hydrophilie mittels Kontaktwinkelmessung.....	39
4.2.3	Bestimmung der spezifischen inneren Oberfläche durch BET-Messung.....	39
4.2.4	Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen.....	40
4.2.5	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie.....	40
4.2.6	Zetapotential.....	40
4.3	ELEKTROCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG DER MEMBRANEN	40
4.3.1	Elektrische Leitfähigkeit der Membranen	40
4.3.2	Cyclovoltammetrie und Drei-Elektroden-Anordnung.....	42
4.3.3	Messung des elektroosmotischen Flusses	42
4.4	FEED LÖSUNGEN	43
4.4.1	NOM-Modellsubstanzen	43
4.4.2	Ionischer Farbstoff	43
4.5	MEMBRANTESTZELLE.....	44
4.6	CROSSFLOW-FILTRATION	45
4.6.1	Versuchsaufbau für die Crossflow-Filtration	45
4.6.2	Einfluss von Potential, Ionenstärke und pH-Wert auf die Elektrorepulsion.....	46
4.6.3	Einfluss der Elektrodenkonfiguration.....	46
4.7	DEADEND-FILTRATION.....	47
4.7.1	Versuchsaufbau für die Deadend-Filtration	47
4.7.2	Intrinsische vs. elektrosorptive Adsorptionskapazität	48
4.7.3	Desorption von BB und SRNOM durch negatives Potential vs. Aufsalzung.....	48
4.7.4	Elektrosorption und -desorption von BB und NOM Modellsubstanzen.....	49
4.7.5	Einfluss der Ionenstärke und des pH-Wertes auf die elektrosorptive UF.....	49
4.7.6	Einfluss der intrinsischen Ladung des Membranpolymers.....	49
4.7.7	Einfluss der Elektrodenkonfiguration auf die Elektrosorption bzw. -desorption	49
5	HERSTELLUNG UND CHARAKTERISIERUNG VON GOLD-POLYMER-MEMBRANEN	50
5.1	MEMBRANCHARAKTERISIERUNG.....	50
5.1.1	Permeabilität	50
5.1.2	Hydrophilie – Kontaktwinkel.....	50
5.1.3	BET Oberfläche.....	51
5.1.4	Photographische und rasterelektronmikroskopische Aufnahmen der Membranen	52
5.1.5	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie	55
5.1.6	Zetapotential.....	56
5.2	ELEKTROCHEMISCHE CHARAKTERISIERUNG	57
5.2.1	Elektrische Leitfähigkeit der Membranen	57
5.2.2	Cyclovoltammetrie und Strom-Zellspannungs-Kurve.....	58
5.2.3	Elektroosmotischer Fluss	59

5.3	DISKUSSION UND SCHLUSSFOLGERUNG.....	60
6	ELEKTROREPULSIVE UF MITTELS NEGATIV GELADENER MEMBRANEN.....	63
6.1	FILTRATION VON MODELL-NOM HUMINSÄURE, ALGINAT, BSA UND HOHLOHSEEWASSER.....	63
6.2	EINFLUSS DER BETRIEBSWEISE UND DES ANGELEGTE POTENTIALS.....	67
6.3	EINFLUSS DER IONENSTÄRKE UND DES pH-WERTES AUF DIE ELEKTROREPULSION	68
6.4	EINFLUSS DER ELEKTRODENKONFIGURATION AUF DIE ELEKTROREPULSION.....	71
6.5	DISKUSSION UND SCHLUSSFOLGERUNGEN FÜR DIE ELEKTROREPULSIVE UF	72
7	ELEKTROSORPTIVE UF VON NOM MITTELS POSITIV GELADENER MEMBRAN	76
7.1	ELEKTROSORPTIONSKAPAZITÄT EINER POSITIV GELADENEN MEMBRAN	76
7.2	DESORPTION DES INTRINSISCH ADSORBIERTEN SRNOM BZW. BB-FARBSTOFFES	78
7.3	ELEKTROSORPTIVE FILTRATION VON FARBSTOFF UND NOM.....	80
7.4	NOM-ENTFERNUNGSLEISTUNG DURCH ELEKTROSORPTIVE ULTRAFILTRATION.....	84
7.5	EINFLUSS DER IONENSTÄRKE UND DES pH-WERTES AUF DIE ELEKTROSORPTION	86
7.6	EINFLUSS DER INTRINSISCHEN LADUNG DER MEMBRANEN	88
7.7	EINFLUSS DER ELEKTRODENKONFIGURATION	89
7.8	DISKUSSION UND SCHLUSSFOLGERUNG FÜR DIE ELEKTROSORPTIVE UF	91
8	ZUSAMMENFASSENDER DISKUSSION, FAZIT UND AUSBLICK.....	95
8.1	ZUSAMMENFASSENDER DISKUSSION	95
8.2	FAZIT.....	96
8.3	AUSBLICK.....	97
9	LITERATURVERZEICHNIS	100
ANHANG-A	115	
ANHANG-B	116	
ANHANG-C	118	
ANHANG-D	119	
ANHANG-E	120	
PUBLIKATIONEN	124	

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1.1: Filtration von NOM-haltigem Wasser mit elektrisch angesteuerter UF-Membran	2
Abbildung 2.1: Meilensteine in der Geschichte der Ultrafiltration.....	7
Abbildung 2.2: Trennmechanismen von Membranen.....	7
Abbildung 2.3: Vergleich von Membranverfahren.....	8
Abbildung 2.4: Permeability-Selectivity-Trade-off anhand von Daten kommerzieller Membranen.....	9
Abbildung 2.5: Crossflow- und Deadend-Betrieb und die resultierende Konzentrationspolarisation	10
Abbildung 2.6: Fraktionierung von NOM	11
Abbildung 2.7: Funktionelle Gruppen eines beispielhaften NOM-Moleküls	12
Abbildung 2.8: Foulingmechanismen von porösen Membranen	13
Abbildung 2.9: Ausprägung von Ladung an der Phasengrenzfläche	14
Abbildung 2.10: Elektrochemische Doppelschicht.....	15
Abbildung 2.11: Strömungspotential-Messung mit durchströmter Spaltzelle	17
Abbildung 2.12: Elektrostatische Abstoßung bzw. Anziehungskraft zwischen Punktladungen.....	19
Abbildung 2.13: Elektroosmose in Membranpore.....	21
Abbildung 2.14: Prinzipieller Aufbau einer elektrochemischen Zelle.....	22
Abbildung 3.1: Vergleich Elektrodenkonfigurationen.....	26
Abbildung 3.2: Duplexkonfiguration vs. konventionelle GE-Konfiguration,.....	27
Abbildung 3.3: Duplexbeschichtete Membran in einem Wickelmodul ohne Gegenelektrode	28
Abbildung 3.4: Publikationen zu elektrisch leitfähigen Membranen.....	29
Abbildung 3.5: Prozesse an elektrisch angesteuerten Membranen	32
Abbildung 3.6: Kräftebilanz eines geladenen Partikels bzw. Kolloids	34
Abbildung 3.7: Kräftebilanz für ein NOM-Foulant vor der Membranoberfläche nach DLVO-Theorie	35
Abbildung 3.8: Modellierung der auf ein Foulant wirkenden Kräfte nach der DLVO-Theorie	37
Abbildung 4.1: Flächenleitfähigkeit mit Vierpunktmethode nach Van-der-Pauw.....	41
Abbildung 4.2: Cyclovoltammetrie Gold-Duplex-Membran mit einer Ag/AgCl-Reference-Elektrode.....	42
Abbildung 4.3: Ionische Farbstoffe	44
Abbildung 4.4: Membrantestzelle.....	44
Abbildung 4.5: R&I Fließbild der Versuchsanlage für die Crossflow-Filtration.....	46
Abbildung 4.6: Deadend-Versuchsaufbau mit in-situ UV-VIS Messung.....	47
Abbildung 5.1: Permeabilität nach Au-Besputterung	50
Abbildung 5.2: Kontaktwinkel	51
Abbildung 5.3: BET Oberfläche	52
Abbildung 5.4: Fotos von mit Gold beschichteten Membranen	53
Abbildung 5.5: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der UP150-Membran	54
Abbildung 5.6: Rasterelektronmikroskop-Aufnahmen, M5-Membran.....	55
Abbildung 5.7: FTIR Spektrum.....	56
Abbildung 5.8: Zetapotential	56
Abbildung 5.9: Elektrische Leitfähigkeiten	58
Abbildung 5.10: Elektrochemische Charakterisierung UP150-Au	59
Abbildung 5.11: Elektroosmotischer Flux	60
Abbildung 6.1: Crossflow-Filtration des Alginat-Feeds.....	64
Abbildung 6.2: Crossflow-Filtration des BSA-Feeds	64
Abbildung 6.3: Crossflow-Filtration Huminsäure	65
Abbildung 6.4: Crossflow-Filtration Hohlohseewasser.....	66
Abbildung 6.5: Einfluss der Höhe des Potentials auf den SRNOM-Rückhalt bei der DE- und CF-Filtration	68
Abbildung 6.6: Einfluss der Ionenstärke auf den NOM-Rückhalt.....	69
Abbildung 6.7: Einfluss des pH-Werts auf den SRNOM-Rückhalt bei der CF-Filtration.....	70

Abbildung 6.8: Duplexkonfiguration vs. GE-Konfiguration	72
Abbildung 6.9: Überwindung des Selectivity-Permeability-Trade-offs durch Elektrorepulsion	73
Abbildung 7.1: Intrinsische Sorptionskapazität vs. elektrosorptive Sorptionskapazität M5-Membran	77
Abbildung 7.2: Elektrodessorption vs. Desorption durch Spülen mit 2 M NaCl	79
Abbildung 7.3: Elektrosorptive UF des BB-Farbstoff mit variierenden Sorptionszeiten	81
Abbildung 7.4: Massenbilanz der elektrosorbierten und -desorbierten Modell-NOM und dem BB-Farbstoff ...	82
Abbildung 7.5: Elektrosorption und -desorption von SRNOM	83
Abbildung 7.6: NOM-Entfernung elektrosorptiver UF im Vergleich mit kommerziellen Membranen	85
Abbildung 7.7: Einfluss der Ionenstärke und des pH-Werts auf die elektrosorptive UF	87
Abbildung 7.8: Elektrosorptive UF von SRNOM mit M5 und UP150-Membran	89
Abbildung 7.9: Einfluss der Elektrodenkonfiguration auf die Elektrosorption und -desorption	90
Abbildung 7.10: Schema Elektrosorption und –desorption	92
Abbildung 7.11: Überwinden des Permeability-Selectivity-Trade-offs mit Elektrosorption.....	94
Abbildung A.1: Nomogramm zur Ermittlung des Korrekturfaktor f	115
Abbildung C.1: Trenngrenze (MWCO) der goldbeschichteten und unbeschichteten UP150-Membran.....	118
Abbildung D.1: Crossflow-Filtration SRNOM.....	119
Abbildung E.1: Elektrosorption und -desorption von Hohlohsee NOM	120
Abbildung E.2: Elektrosorption und -desorption von SAHA	121
Abbildung E.3: Elektrosorptive Langzeitfiltration von Hohlohsee Wasser.....	122
Abbildung E.4: LC-OCD Chromatogramme für SRNOM-Feed und Permeat	123

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1: Fouling bestimmende Eigenschaften poröser Membranen	13
Tabelle 3.1: Verfahren zur Erzeugung einer elektrisch leitfähigen Membran	29
Tabelle 3.2: Liste zu Publikationen elektrisch leitfähiger Membranen	30
Tabelle 4.1: NOM Model Substanzen und Feedlösungen	43

Formelzeichen

$A_{\text{Elektrode}}$	Elektrodenfläche	cm^2
A_{Membran}	Membranfläche	m^2
Au	Gold	-
c	Konzentration	mol/L, mg/L
c_p	Konzentration im Permeat	mg/L
c_0	Konzentration im Feed	mg/L
D_h	Hydrodynamischer Durchmesser	nm
D_p	Porendurchmesser einer Membran	nm
d	Elektrodenabstand	m
E	Elektrische Feldstärke	V/m
EC	Elektrische Leitfähigkeit (Engl. Electrical Conductivity)	$\mu\text{S/cm}$
F_E	Elektrische Kraft	N
F_{ES}	Elektrostatische Kraft	N
F_{EP}	Elektrophoretische Kraft	N
F_{EPM}	Elektrophoretische Kraft innerhalb der Membran	N
F_H	Hydraulische Schleppkraft	N
F_{vdW}	Van-der-Waals Kraft	N
f	Korrekturfaktor für die Bestimmung des spezifischen Widerstands ρ	-
H_K	Hamaker-Konstante	J
I	Stromstärke	A
I_C	Ionenstärke	mol/L
j	Stromdichte	A m^{-2}
M	Molare Masse	g/mol
m	Masse	kg
P	Leistung	kW
pH	negativer dekadischer Logarithmus H^+ -Ionen Aktivität	-
pK _s	negativer dekadischer Logarithmus der Säurekonstante K_s	-
p	Druck	bar
Q	Ladung	C
R	Elektrischer Widerstand	V/A
r_p	Radius Foulant	nm
T	Absolute Temperatur	$^{\circ}\text{K}$
t	Zeitdauer	min
U	Spannung	V
U_0	Standardpotential, benötigte Spannung für Redoxreaktion	V

Formelzeichen

U_z	Zellspannung	V
ΔU	Überspannung	V
ΔU_R	Spannungserhöhung durch elektrischen Widerstand	V
V	Volumen	m ³ , L
v_{cf}	Crossflow-Geschwindigkeit	m/s
v_w	Anströmgeschwindigkeit des Feedwassers an die Membran	m/s
z	Anzahl von benötigten Elektronen	-
z_i	Wertigkeit des Ions i	-
ε	Permittivität	F/m
λ	Wellenlänge	nm
μ	Dynamische Viskosität	Pa s
κ	Leitfähigkeit	mS/cm
ϕ_H	Hydrodynamischer Korrekturfaktor	-
ρ	Spezifischer Widerstand	Ω
Ψ_0	Oberflächenpotential	mV
Ψ_S	Sternpotential	mV
Ψ_D	Doppelschichtpotential	mV

Konstanten

e	Elementarladung	$e = 1,6021766 \times 10^{-19} \text{ C}$
ε_0	Elektrische Feldkonstante	$\varepsilon_0 = 8,8541878 \times 10^{-12} \text{ As V}^{-1} \text{ m}^{-1}$
F	Faraday-Konstante	$F = 96485,3 \text{ As mol}^{-1}$
R	Gaskonstante	$R = 8,3144598 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
N_A	Avogadro-Konstante	$N_A = 6,022140 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
k_B	Boltzmann-Konstante	$k_B = 1,3806485 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$

Abkürzungen

BB	Brillantblau Farbstoff
BET	Brunauer-Emmett-Teller Oberfläche
BSA	Bovines Serumalbumin
CF	Crossflow
CNT	Kohlenstoffnanoröhrchen (<i>engl. Carbon Nanotubes</i>)
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung (<i>engl. Chemical Vapour Deposition</i>)
DLVO-Theorie	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek-Theorie
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff (<i>engl. Dissolved Organic Carbon</i>)
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie
ECM	Elektrisch leitfähige Membran (<i>engl. Electrically Conductive Membrane</i>)
EDL	Elektrochemische Doppelschicht (<i>engl. Electrochemical Double Layer</i>)
GE	Gegenelektrode
HSNOM	Hohlohsee NOM
IHP	Innere Helmholtzschicht (<i>engl. Inner Helmholtz Plane</i>)
LC-COD	Größenausschlusschromatographie mit Kohlenstoffdetektion (<i>engl. Liquid Chromatography – Organic Carbon Detection</i>)
MF	Mikrofiltration
MWCO	Trenngrenze (<i>engl. Molecular Weight Cut-Off</i>)
NF	Nanofiltration
OHP	Äußere Helmholtzschicht (<i>engl. Outer Helmholtz Plane</i>)
PA	Polyamid
PES	Polyethersulfon
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung (<i>engl. Physical Vapour Deposition</i>)
PVDF	Polyvinylidenfluorid
NOM	Natürliches organisches Material (<i>engl. Natrual Organic Matter</i>)
NP	Nanopartikel
R&I	Rohrleitung und Instrumente
REM	Rasterelektronmikroskopie
RO	Umkehrosmose (<i>engl. Reverse Osmosis</i>)
RW	Reinstwasser
SAHA	Sigma-Aldrich Huminsäuren
SHE	Standardwasserstoffelektrode (<i>engl. Standard Hydrogen Electrode</i>)
SRNOM	Suwannee River NOM
SS	Stützschiicht der Membran
TMP	Transmembrandruck (<i>engl. Transmembrane Pressure</i>)

TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff (<i>engl. Total Organic Carbon</i>)
TUHH	Technische Universität Hamburg
TS	Trennschicht der Membran
UF	Ultrafiltration
VE-Wasser	Vollentsalztes Wasser

1 Einleitung

1.1 Hintergrund und Motivation

Weltweit steigt der Wasserbedarf aufgrund von Bevölkerungszuwachs, wirtschaftlicher Entwicklung, Verschmutzung von Wasserressourcen und dem Klimawandel [1]. Membranverfahren werden als eine potentielle technische Lösung angesehen, mit welcher der globalen Verknappung und zunehmender Verunreinigung der Wasserressourcen begegnet werden kann [2,3]. Neben energieaufwendigen Membranverfahren für die Entsalzung von Meer- und Brackwasser besitzt hierbei vor allem die Ultrafiltration (UF) für die Bereitstellung von pathogenfreiem Trinkwasser eine bedeutende Rolle [4,5]. Die Membrantechnik verzeichnet in der Aufbereitung von Trink- und Abwässern in den letzten Jahrzehnten ein starkes Wachstum. Die Gründe hierfür sind vielfältig: Die Verfahren zeigen gute Wirksamkeit bei der Entfernung der Zielstoffe und eine hohe Flexibilität im Einsatz [6]. Die fortschreitende Optimierung der Membranwerkstoffe führen zu sinkenden Herstellungskosten und niedrigen spezifischen Energiebedarfen. Trotz des steigenden Einsatzes von UF-Membranen bestehen in der Praxis der Wasseraufbereitung weiterhin Probleme. Zum einen sind UF-Membranen nicht in der Lage, gelöste organische Stoffe aus dem Feedwasser zu entfernen und zum anderen kommt es bei Filtration von Rohwässern zur Anhaftung deckschichtbildender Substanzen an die Membranen, was als Fouling bezeichnet wird [7,8].

Fouling von UF-Membranen wird vornehmlich durch die Anhaftung von Kolloiden und Partikeln (kolloidales Fouling) sowie organischen Makromolekülen (organisches Fouling) und Mikroorganismen (Biofouling) an der Membranoberfläche und in den Membranporen hervorgerufen. Folgen von Fouling sind ein zunehmender hydraulischer Widerstand und daher ein steigender spezifischer Energiebedarf für die Filtration sowie ein möglicher Rückgang der Trennleistung der Membran durch Degeneration der Membranoberfläche [4]. Foulingprozesse können auf vielfältige Ursachen zurückgeführt werden. Dementsprechend variieren auch die Maßnahmen zur Vermeidung von Fouling. Unter anderem können das Feedwasser vorbehandelt oder die Überströmungsgeschwindigkeit im Membranmodul erhöht werden [9]. Weiterhin besteht die Möglichkeit, die physiko-chemischen Eigenschaften der Membran durch chemische Modifizierung des Membranpolymers dahingehend zu beeinflussen, dass eine Anhaftung von Foulants erschwert wird [10]. So konnte gezeigt werden, dass UF-Membranen mit hoher negativer Oberflächenladung weniger stark zum Fouling von natürlichen organischen Substanzen (NOM) neigen als Membranen mit geringer bis neutraler Oberflächenladung [11]. Dies wird auf die elektrostatische Abstoßung der negativ geladenen NOM von der gleichfalls negativ geladenen Membranoberfläche zurückgeführt [12]. Aus dieser Beobachtung wurde die Idee abgeleitet, das Filtrationsverhalten von UF-Membranen durch das Anlegen elektrischer Potentiale gezielt zu beeinflussen.

Indem kommerzielle Polymer-UF-Membranen elektrisch leitfähig gemacht werden, soll deren Oberflächenpotential durch das Anlegen eines externen Potentials während der Filtration beeinflusst werden. Dadurch sollen elektrostatische Wechselwirkungen an der Membran-

oberfläche hervorzurufen bzw. verstärkt werden, wodurch hypothetisch Einfluss auf das Filtrationsverhalten von UF-Membranen genommen werden kann.

1.2 Forschungsansatz, Zielstellung und Struktur der Arbeit

Ziel dieser Arbeit ist es zu untersuchen, ob und in welchem Maße sich das NOM-Fouling sowie der NOM-Rückhalt bei der Membranfiltration elektrostatisch beeinflussen lassen. Dafür sollen während der UF von NOM-haltigen Wässern, moderate externe Potentiale an elektrisch leitfähige UF-Membranen (engl. Electrically Conductive Membrane; ECM) angelegt werden. Zu diesem Zweck sollen zwei unterschiedliche Ansätze experimentell untersucht werden. Zum einen sollen die negativ geladenen NOM-Foulants, durch das Anlegen eines gleichfalls negativen Potentials, von der Membranoberfläche durch Elektrorepulsion abgestoßen werden (Abbildung 1.1-A). Andererseits soll geprüft werden, ob es ebenso möglich ist, NOM während der Filtration gezielt elektrostatisch an die Membran zu adsorbieren, indem ein positives Potential an die Membran angelegt wird (Abbildung 1.1-B).

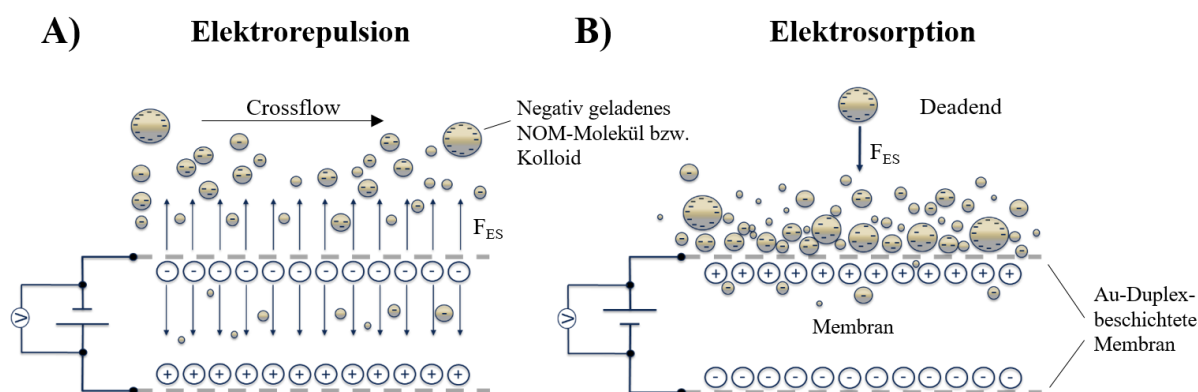


Abbildung 1.1: Filtration von NOM-haltigem Wasser mit elektrisch angesteuerter UF-Membran; A) elektrorepulsive Filtration; B) elektrosorptive Filtration, modifiziert nach [13]

In den letzten zehn Jahren wurde die Forschung an ECMs stark intensiviert [8,14]. Zahlreiche experimentelle und theoretische Studien konnten bereits nachweisen, dass sich durch das Anlegen von negativen Potentialen an elektrisch leitfähige UF-Membranen während der Filtration von Rohwässern tatsächlich der NOM-Rückhalt steigern und Fouling vermindern lassen [8,15,16]. Von einer Anwendung von ECMs, welche über den Labormaßstab hinaus geht, wurde bisher aber noch nicht berichtet. Gründe hierfür sind u. a., dass die Herstellung leitfähiger UF-Membranen bisher kompliziert und kostenintensiv war. Hinzu kommt, dass es nach wie vor schwierig ist, UF-Membranen mit ausreichend hoher elektrischer Leitfähigkeit und gleichzeitiger elektrochemischer Stabilität zu erzeugen. Ein weiterer Hinderungsgrund für den praktischen Einsatz von ECMs liegt darin, dass diese bisher nur schwer in Membranmodule integriert werden können. Neben der ECM muss bisher zusätzlich auch eine Gegenelektrode in ein Modul integriert werden, damit die ECM elektrisch angesteuert werden kann [17]. Eine mögliche Lösung für letzteres Problems könnte darin liegen, dass neben der Trenn- auch die

Stützschiicht (Rückseite) einer UF-Membran mit einer elektrisch leitfähigen Schicht versehen wird. Für diesen Zweck werden in der vorliegenden Arbeit herkömmliche UF-Membranen mit ultra-dünnen porösen Goldschichten besputtert, welche eine hohe elektrische Leitfähigkeit der Membran bei gleichzeitiger elektrochemischer Stabilität gewährleisten sollen.

Der Fokus des ersten Teils dieser Arbeit liegt zunächst in der Herstellung von Gold-Polymer-Gold-Membranen durch das Verfahren der Sputterdeposition. Dabei wird als erstes untersucht, ob sich diese Methode generell zur Erzeugung einer ECM eignet und ob die UF-Membranen nach dem Beschichtungsprozess weiterhin eine ausreichende Permeabilität und Trenngrenze aufweisen. Weiterhin wird geprüft, ob sich Arbeits- und Gegenelektrode auf ein und derselben Membran anordnen lassen, indem jeweils die Trenn- und Stützschiicht der Flachmembran besputtert werden (Duplexbeschichtung). Um zu bewerten, inwiefern sich die Goldbeschichtung auf die Filtrationseigenschaften der Membranen auswirkt, werden die Membranen vor und nach der Duplexbeschichtung umfangreich charakterisiert. Durch die Duplexbeschichtung können die Membranen theoretisch ohne externe Gegenelektrode angesteuert werden, jedoch führt die resultierende Elektrodenkonfiguration (Duplex-konfiguration) dabei auch dazu, dass das elektrische Feld, welches zuvor zwischen ECM und Gegenelektrode (GE-Konfiguration) wirkte, umgedreht wird und somit bei der Duplex-konfiguration durch die Membran selbst hindurch wirkt (siehe auch Abbildung 3.2).

Der zweite Teil dieser Arbeit untersucht die elektrorepulsive Anwendung von leitfähigen UF-Membranen. In einem ersten Schritt wird dabei geprüft, ob elektrisch negativ angesteuerte duplexbeschichtete UF-Membranen generell zur Steigerung des NOM-Rückhalts und zur Verminderung von NOM-Fouling eingesetzt werden können. In diesem Zusammenhang wird systematisch der Einfluss der Ladung der NOM-Foulants sowie der Einfluss der Oberflächenladung der Membran untersucht. In einem weiteren Schritt wird abschließend geprüft, ob die Anwendung der Duplexkonfiguration zu vergleichbaren elektrorepulsiven Steigerung der Filtrationsperformance führt wie jene der GE-Konfiguration.

Durch vorangegangene Arbeiten konnte gezeigt werden, dass das Anlegen eines negativen Potentials an leitfähige UF-Membranen zur Verstärkung der elektrostatischen Abstoßung von NOM-Foulants führt [18–20]. Im Umkehrschluss kann daraus die Hypothese abgeleitet werden, dass das Anlegen eines positiven Potentials an eine ECM dazu führt, dass negativ geladene NOM-Bestandteile an die Membran elektrostatisch adsorbiert werden. Durch die gezielte Elektrosorption könnte der NOM-Rückhalt während der Filtration gesteigert werden, da so die NOM-Foulants nicht in das Permeat gelangen können (Abbildung 1.1-B). In diesem Fall sollten die an der Membran adsorbierten NOM-Foulants, in regelmäßigen Abständen, durch Umpolen des angelegten Potentials wieder von der Membran desorbiert werden, um das Auftreten von Membranfouling zu vermeiden. Zum Themenfeld der elektrosorptiven Membranfiltration wurde in der Literatur bisher sehr wenig berichtet. Dies könnte unter anderem auch daran liegen, dass die meisten bisher verwendeten ECMs beim Anlegen von positiven (anodischen) Potentialen elektrochemisch nicht stabil genug waren [21].

In dem dritten Teil dieser Arbeit wird daher untersucht, ob ECMs generell zur Elektrosorption (Abbildung 1.1-B) von NOM genutzt werden können, indem diese mit einem positiven Potential beaufschlagt werden. Hierbei wird weiterhin geprüft werden, ob die intrinsische Ladung der Membran einen Einfluss auf die Fähigkeit zur Elektrosorption hat. Dafür werden eine intrinsisch positiv sowie eine intrinsisch negativ geladene UF-Membran durch Goldbeschichtung mit einer leitfähigen Trennschicht versehen und in elektrosorptiven Filtrationsversuchen unter sonst gleichen Bedingungen miteinander verglichen.

1.3 Hypothesen

Die vorliegende Arbeit basiert auf dem DFG-Projekt „Zeta-Membrane“ (Projekt-Nr. 262559207). Aus den Zielen dieses Projekts gingen die Hypothesen für Teil I und Teil II hervor, welche zunächst im Vordergrund der Bearbeitung standen. Im Laufe der Durchführung der Dissertation haben unterschiedliche Versuchsergebnisse darauf hingedeutet, dass neben der elektropulsiven, auch die elektrosorptive Anwendung von leitfähigen UF-Membranen für die Filtration von NOM-haltigen Wässern vorteilhaft sein könnte. Dadurch wurde die Arbeit um die Hypothesen von Teil III erweitert.

Hypothesen für Teil I – Herstellung einer duplexbeschichteten Membran

- Durch ultra-dünne Goldbeschichtung mittels Sputterdeposition kann die Trennschicht einer UF-Membranen elektrisch leitfähig gemacht werden. Die wesentlichen Filtrationseigenschaften der UF-Membran (Permeabilität, Porengröße, Trenngrenze) werden durch die Beschichtung nicht maßgeblich beeinträchtigt.
- Durch die zusätzliche Beschichtung der Stützschrift (Duplexbeschichtung) können Arbeits- und Gegenelektrode auf ein und derselben Membran platziert werden.
- Analog zu einfach beschichteten Membranen können auch duplexbeschichtete Membranen zur Elektropulsion und Elektrosorption eingesetzt werden.

Hypothesen für Teil II – Elektropulsive Ultrafiltration von NOM

- Beim Anlegen eines negativen Potentials an die Trennschicht einer duplexbeschichteten Membran wird bei der UF von NOM-haltigen Wässern das Fouling vermindert, da die negativ geladenen NOM-Substanzen von der Membran elektrostatisch abgestoßen werden.
- Beim Anlegen eines negativen Potentials an die Trennschicht einer duplexbeschichteten Membran wird der NOM-Rückhalt gesteigert, da die von der Membran abgestoßenen NOM-Substanzen nicht durch die Membran permeieren können.

Hypothesen für Teil III – Elektrosorptive Ultrafiltration von NOM

- Beim Anlegen eines positiven Potentials an die Trennschicht einer leitfähigen UF-Membran werden NOM an die Membranoberfläche elektrostatisch adsorbiert, was zu einer Steigerung der NOM-Entfernung im Permeat führt.
- Durch das Umpolen (von positivem zu negativem Potential) können die zuvor an der Membranoberfläche adsorbierten NOM wieder von der Membran desorbiert werden.

2 Grundlagen

Die theoretischen Grundlagen der elektrisch angesteuerten UF liegen im interdisziplinären Themenfeld von Wasserchemie, Elektrochemie und Membrantechnologie. In der deutschsprachigen Literatur gibt es bisher noch keine systematische Zusammenstellung dieser Grundlagen. Ziel des vorliegenden Kapitels ist es darum zunächst, die grundlegenden Begriffe und wesentlichen Prozesse der Membrantechnik zu erläutern. Dabei soll der Fokus auf der UF von NOM-haltigen Rohwässern liegen. Anschließend sollen die relevanten wasserchemischen, elektrochemischen und physikalischen Grundlagen zusammengetragen werden, welche für das Verständnis der Prozesse, die an elektrisch angesteuerten Membranen stattfinden, von Bedeutung sind.

2.1 Membranverfahren und die Ultrafiltration für die Wasseraufbereitung

2.1.1 Historische Einführung in die Membrantechnik und Ultrafiltration

Mit der Ultrafiltration von Proteinen wurde schon vor über 100 Jahren durch den deutschen Nobelpreisträger Paul Ehrlich und seinen Kollegen Jakob Bechhold begonnen. 1907 wurde von ihnen erstmals die druckgetriebene Filtration mittels einer selbst entwickelten Nitrozellulose-Membran beschrieben und die Bezeichnung Ultrafiltration eingeführt [4]. Daran anknüpfend erfand Bechhold 1925 die Elektro-Ultrafiltration, um geladene Kolloide mit Hilfe der Kombination eines elektrischen Feldes und einer UF-Membran zu separieren [22]. In den 1920er Jahren kam es zur ersten Kommerzialisierung und technischen Nutzung von porösen Mikrofiltrations- (MF) und UF-Membranen. Diese frühen Arbeiten waren die Grundlage für die weitere Entwicklung druckbetriebener Membranfahren wie der Nanofiltration (NF) und der Umkehrosmose (RO) in den nachfolgenden Jahrzehnten [23]. Durch die rasante Entwicklung der Polymerchemie in den 1930er und 1940er Jahren standen neue leistungsfähige und kostengünstige Materialien wie Polyethersulfon (PES), Polyvinylidenfluorid (PVDF) und Polyamid (PA) zur Herstellung von Polymermembranen zur Verfügung, welche in den 1960er Jahren kommerzialisiert wurden. Der großtechnische Einsatz von UF-Membranen für die Abwasser- und Trinkwasserbehandlung begann am Anfang der 1990er Jahre mit der Einführung von Hohlfasermembranen und entwickelte sich seither stetig weiter [9]. Seit dieser Zeit gilt die UF als etabliertes und kosteneffizientes Verfahren. Der Fokus von Anwendung und Forschung liegt seither in der Optimierung des UF-Prozesses, um vor allem das verbleibende Problem des Membranfoulings kontrollieren zu können. Hierfür wurden unterschiedliche Ansätze wie die Weiterentwicklung von Membranmaterialien, aber auch die Veränderung der Strömungsbedingungen an der Membranoberfläche, verfolgt. Die Anwendung von elektrisch leitfähigen UF-Membranen zur Verminderung von Fouling wurde bereits in den 1980er Jahren vorgeschlagen [24]. Die intensive Forschung an elektrisch angesteuerten UF-Membranen begann jedoch erst Anfang der 2010er Jahre (siehe Abbildung 3.4) durch die Entwicklung von kostengünstigen Methoden zur Herstellung von leitfähigen Membranen [14,15,17].

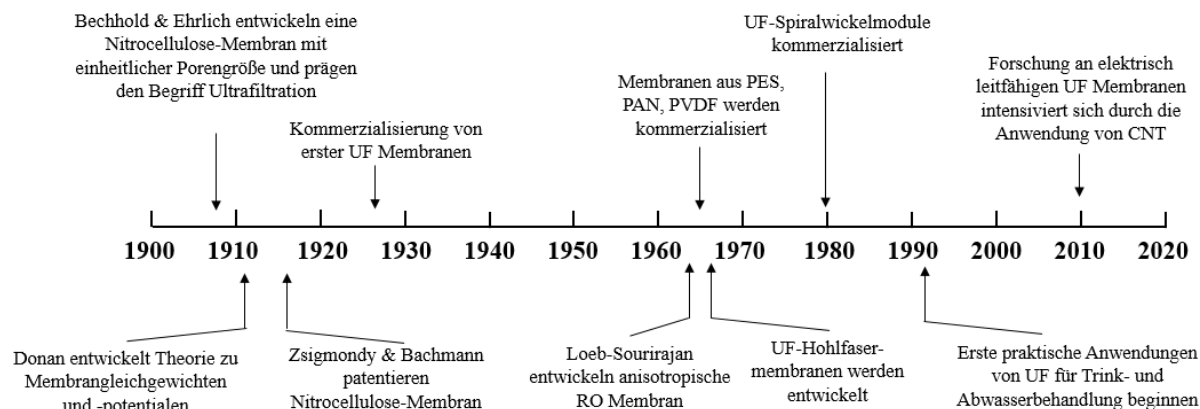


Abbildung 2.1: Meilensteine in der Geschichte der Ultrafiltration, modifiziert nach [4]

2.1.2 Klassifizierung und Trennmechanismen von Membranen

Grundsätzlich werden druckgetriebene Membranen für die Wasseraufbereitung nach ihrer Trenngrenze in die vier Klassen der MF, UF, NF und in die RO unterteilt [4]. Weiterhin wird eine Unterscheidung nach dem Separationsmechanismus vorgenommen. So wird zwischen porösen Membranen (MF, UF) und Lösungsdiffusions- bzw. dichten Membranen (NF, RO) unterschieden (Abbildung 2.2) [25]. Dabei werden poröse Membranen in der Wasserbehandlung vor allem zur Abtrennung von partikulären Trübstoffen sowie biologischen Verunreinigungen wie Bakterien verwendet. Die untere Trenngrenze von UF-Membranen liegt in der Regel bei großen kolloidal gelösten Stoffen (Durchmesser < 100 nm). Die dichten Membranen werden vor allem zur Abtrennung von echt gelösten Stoffen wie Salzen und kleineren Molekülen eingesetzt. Dabei können die NF-Membranen zur Separation von mehrwertigen, aber nicht von einwertigen Ionen genutzt werden. Zum Rückhalt von einwertigen Ionen sind lediglich RO-Membranen in der Lage.

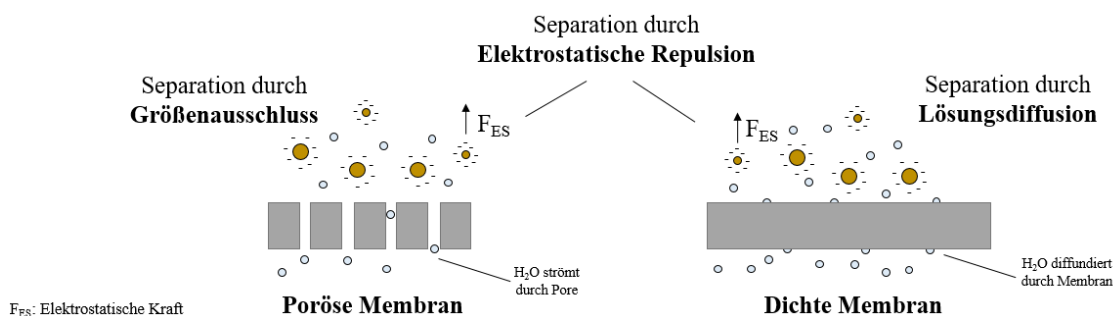


Abbildung 2.2: Trennmechanismen von Membranen

Die Trennwirkung der porösen Membranen wird vorwiegend mit dem sterischen Größenausschluss (Porengröße der Membran) begründet, während die Separationswirkung von NF- und RO-Membranen auf die unterschiedlichen Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten von Wasser und Salzen in der Trennschicht der Membran zurückgeführt wird [7]. Ein weiterer

Separationsmechanismus, ohne welchen das Trennverhalten von porösen sowie dichten Membranen nicht in Gänze erklärt werden könnte, liegt in den elektrostatischen Wechselwirkungen begründet (siehe Kap. 2.2.3), welche an der Grenzschicht zwischen Fluid und Membran auftreten [26,27]. Demnach wirken zwischen der Membranoberfläche und den zu filtrierenden Stoffen (Ionen, geladene Moleküle bzw. Kolloide) elektrostatische Kräfte, welche erheblichen Einfluss auf den Rückhalt der Membran haben können. In Abbildung 2.3 werden die jeweiligen Betriebsdrücke, Trenngrenzen und Separationsmechanismen der unterschiedlichen Membranverfahren dargestellt.

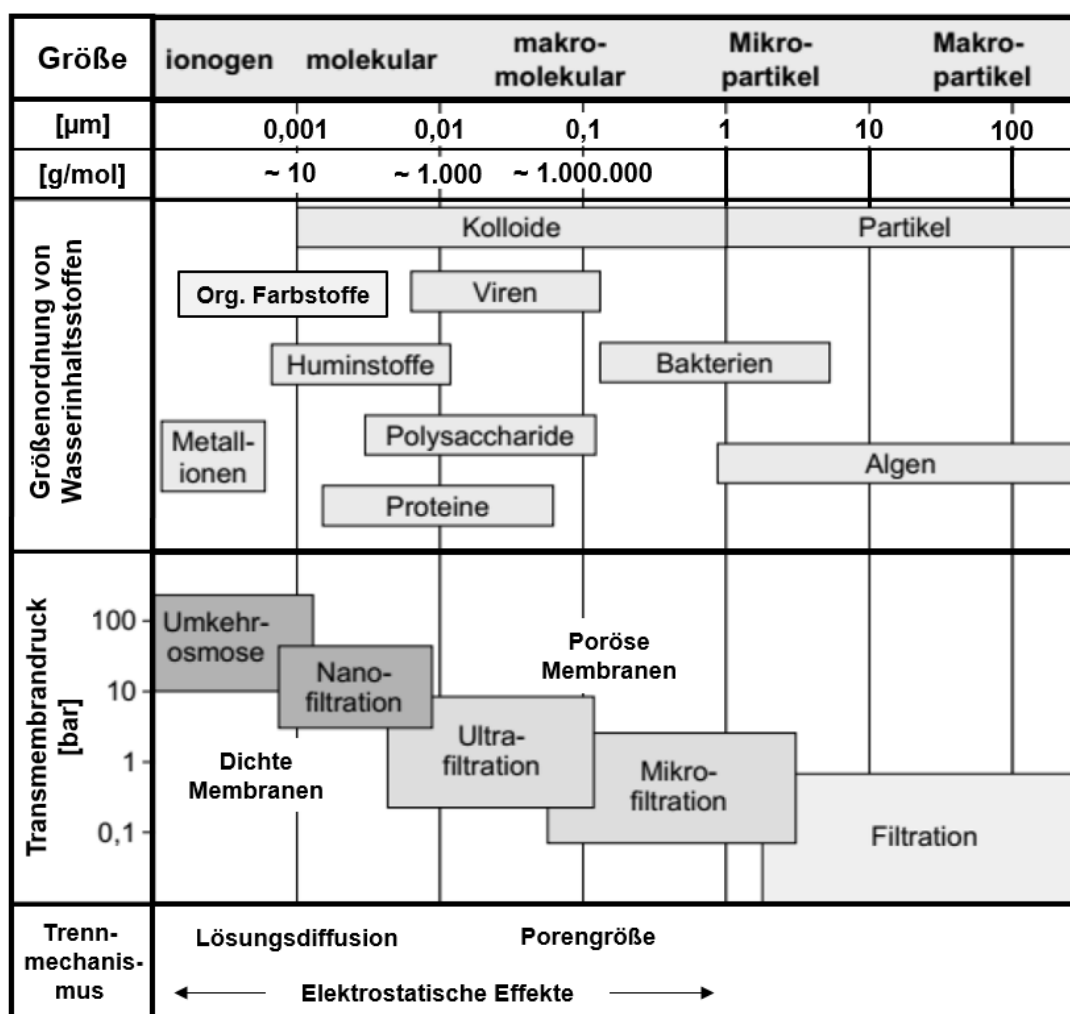


Abbildung 2.3: Vergleich von Membranverfahren, modifiziert nach [25]

Grundsätzlich gilt, dass mit zunehmenden Rückhalt einer Membran auch deren Permeabilität abnimmt. Dieser Zusammenhang gilt für poröse wie auch dichte Membranen und wird als Permeability-Selectivity-Trade-off bezeichnet [28]. Für poröse Membranen kann über den Porendurchmesser und die Hagen-Poiseuille-Gleichung der Zusammenhang mathematisch gut

abgebildet werden [9]. In Abbildung 2.4 werden die Reinstwasser-Permeabilitäten und Trenngrenzen (MWCO) unterschiedlicher kommerzieller poröser sowie dichter Membranen innerhalb eines Diagramms aufgetragen, wobei der Trade-off sichtbar wird.

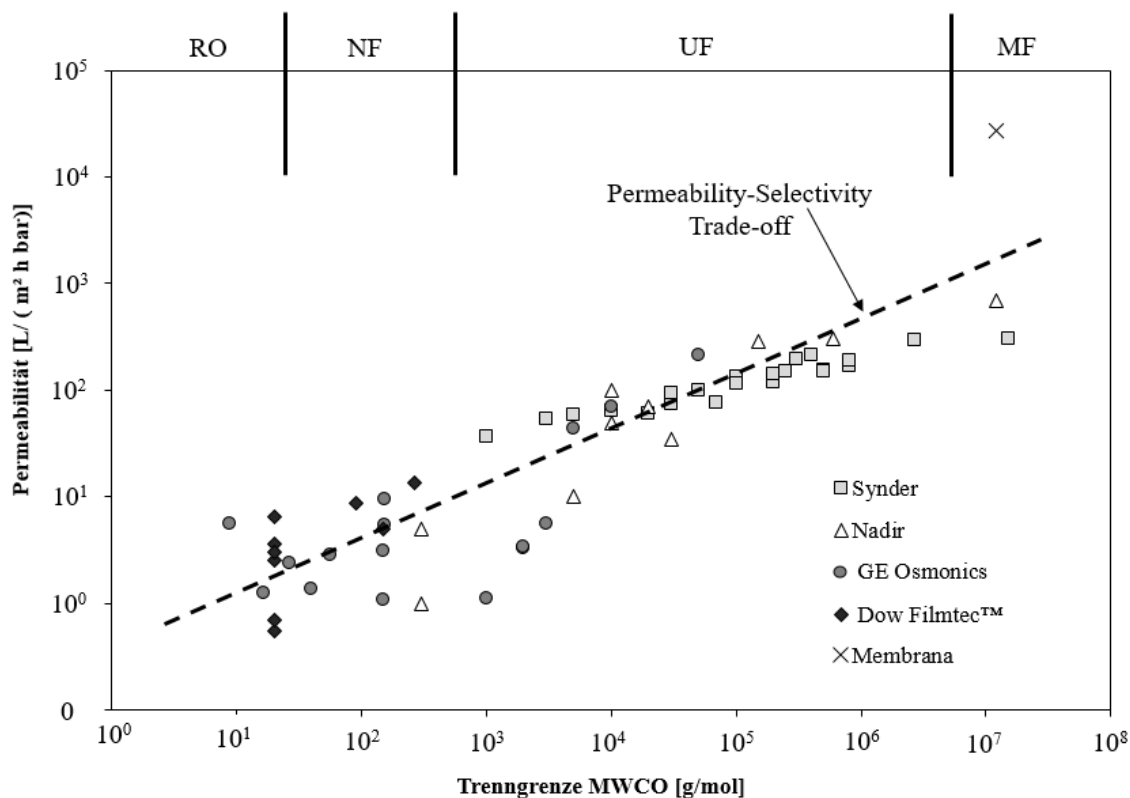


Abbildung 2.4: Permeability-Selectivity-Trade-off anhand von Daten kommerzieller Membranen

Im Rahmen dieser Arbeit soll geprüft werden, ob es möglich ist, den dargestellten Permeability-Selectivity-Trade-off für UF-Membranen zu überwinden. Für diesen Zweck soll die Trennleistung einer elektrisch leitfähigen UF-Membran erhöht werden, indem ein externes Potential angelegt wird. Dadurch soll ein elektrostatischer Separationsmechanismus während der Filtration induziert bzw. verstärkt werden, wobei die Permeabilität der Membran möglichst gleich bleiben sollte.

2.1.3 Betriebsweise von Membranen und Konzentrationspolarisation

Membranen werden in der Wasseraufbereitung entweder im Deadend (DE) oder im Crossflow (CF) betrieben (Abbildung 2.5). Im DE wird der gesamte Feed durch die Membran geleitet, ohne dass ein Strömungsprofil parallel zur Membranoberfläche vorliegt [9]. Beim CF (Querstrom) hingegen wird die Membran tangential zu ihrer Oberfläche angeströmt, was zur Verminderung von Konzentrationspolarisation und Fouling führt [4]. NF- und RO-Membranen werden grundsätzlich im CF betrieben, da sie sonst aufgrund von Konzentrationspolarisation praktisch keinen Rückhalt aufweisen würden. Hingegen sind poröse Membranen in der Lage, partikuläre Stoffe auch im DE zurückzuhalten. Obwohl sich auch UF-Membranen für den CF-

Betrieb anbieten, werden diese in der Aufbereitungstechnik zum überwiegenden Teil im DE betrieben, da diese Betriebsweise energetisch und verfahrenstechnisch günstiger ist [25,29]. Um das mit fortschreitender Filtrationszeit zunehmende Fouling zu vermindern, werden im DE betriebene UF-Membranen in regelmäßigen Intervallen rückgespült [9].

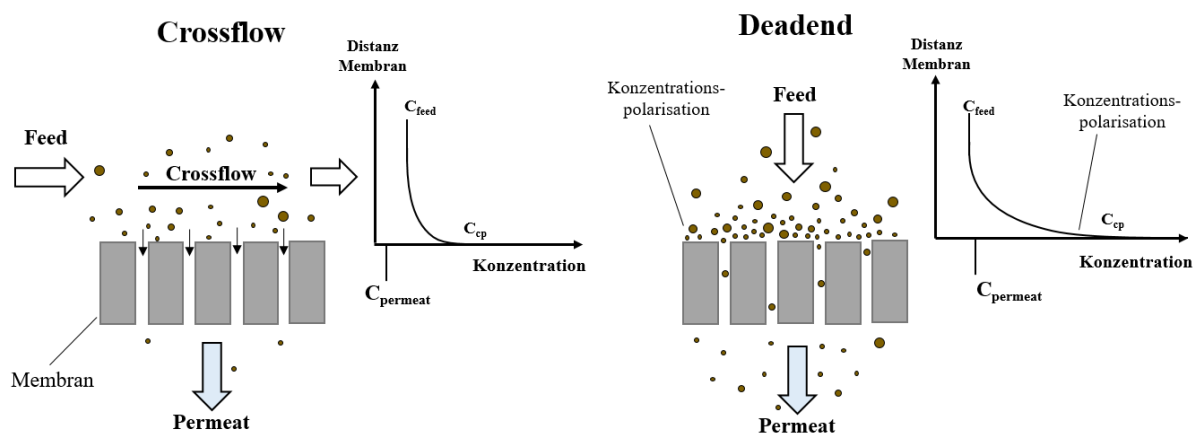


Abbildung 2.5: Crossflow- und Deadend-Betrieb und die resultierende Konzentrationspolarisation

UF-Membranen zeigen im CF-Betrieb Rückhalte für niedermolekulare geladene Substanzen (bspw. NOM), welche aufgrund ihres geringen hydraulischen Durchmessers die Poren eigentlich passieren müssten [30]. Der Rückhalt an der Membranoberfläche wird in diesem Fall auf elektrostatische Wechselwirkungen zurückgeführt [18]. So konnte gezeigt werden, dass UF-Membranen mit neutraler Oberflächenladung signifikant geringere Rückhalte für NOM aufweisen als UF-Membranen mit negativer Oberflächenladung bei ansonsten ähnlicher Beschaffenheit [11]. Der durch elektrostatische Repulsion verursachte Rückhalt wird bei der UF vor allem im CF-Betrieb beobachtet und nicht im DE-Betrieb, was auf die hohe Konzentrationspolarisation im DE-Betrieb zurückgeführt werden kann [31]. Jedoch zeigt sich im DE- wie auch im CF-Betrieb, dass Membranen mit einer stärker negativ geladenen Oberfläche weniger zum Fouling durch NOM neigen, was auf die elektrostatische Repulsion der NOM in beiden Betriebsweisen zurückzuführen ist [11].

2.1.4 Ultrafiltration für die Aufbereitung von Trinkwasser

Die Anwendung der UF zur Aufbereitung von Rohwässern ist in der Wasseraufbereitung ein relativ neues Verfahren, welches jedoch das Potential besitzt, unter bestimmten Voraussetzungen herkömmliche Technologien wie die Sandfiltration zu ersetzen [4]. Die UF wird in Deutschland seit den 1990er Jahren zunehmend für die Aufbereitung vornehmlich von Oberflächen- und Quellwässern verwendet, da sie einen hohen Entfernungsgrad von partikulären Verunreinigungen wie Trübstoffen – auch bei variierender Zusammensetzung des Rohwassers – gewährleistet [29]. Darüber hinaus besitzt die UF auch sehr hohe Rückhalte (vier Log-Stufen) für mikrobiologische Verunreinigungen wie Bakterien und Viren, jedoch gilt sie bisher in Deutschland noch nicht als anerkannte Methode zur Desinfektion, da die Integrität der

Membran noch nicht fortlaufend gewährleistet werden kann [32]. Die Zahlen der neu in Betrieb genommenen UF-Anlagen zur Trinkwasseraufbereitung nehmen national und international kontinuierlich zu [4,29], wobei das Problem des Foulings der Membranen weiterhin nicht befriedigend gelöst ist [10]. Vor allem die nahezu in allen Rohwässern vorkommenden NOM [33,34] führen aufgrund unterschiedlicher Prozesse zur Verblockung der Membranen [35]. Daher müssen UF-Membranen in der Praxis regelmäßig durch hydraulisches Rückspülen und chemische Methoden gereinigt werden [25]. Darüber hinaus ist die Einsatzdauer von UF-Membranen begrenzt, da sich durch irreversibles Fouling die Permeabilität von UF-Membranen über längere Zeiträume so stark absinkt, dass ein wirtschaftlicher Betrieb nicht mehr möglich ist [9]. In der Literatur wird, je nach Zusammensetzung des Feeds und Eigenschaften der Membran, von Standzeiten zwischen einem und zehn Jahren berichtet [4].

2.1.5 Natürliches organisches Material im Rohwasser

Die Anwesenheit von NOM im Feed führt bei der UF von Rohwässern zum Fouling von Membranen durch unterschiedliche Mechanismen (siehe Kap. 2.1.6). NOM bestehen aus unterschiedlichsten organischen Substanzen, die sich in verschiedenen Eigenschaften unterscheiden, wie bspw. in Molekülgröße, Ladung, Hydrophilie und Aromatizität [34]. Sie werden durch den biologischen Abbau von organischem Material (Pflanzen, Pilze, etc.) gebildet und gelangen durch Bodenauswaschungen in Grund- und Oberflächenwässer [36]. Da NOM aus einer Vielzahl verschiedener Einzelsubstanzen bestehen, die Molekülgrößen von ca. 0,3 – 200 kDa aufweisen können, werden sie zur Charakterisierung in Fraktionen zusammengefasst [34]. Die einzelnen Fraktionen besitzen ähnliche Eigenschaften hinsichtlich Größe und Aufbau der NOM-Moleküle. So werden NOM in die Fraktionen (i) Biopolymere (>20 kDa), (ii) Huminstoffe (~0,5-5 kDa), (iii) Building Blocks (0,3-0,5 kDa) und (iv) niedermolekulare organische Säuren (<0,3 kDa) bzw. Neutralstoffe (<0,3 kDa) unterteilt (Abbildung 2.6-A) [36]. In den meisten in Deutschland verwendeten Rohwässern bestehen die NOM zum Großteil aus den Fraktionen, die ein Molekulargewicht bzw. hydraulischen Durchmesser von kleiner als 5 kDa bzw. 6 nm besitzen [37].

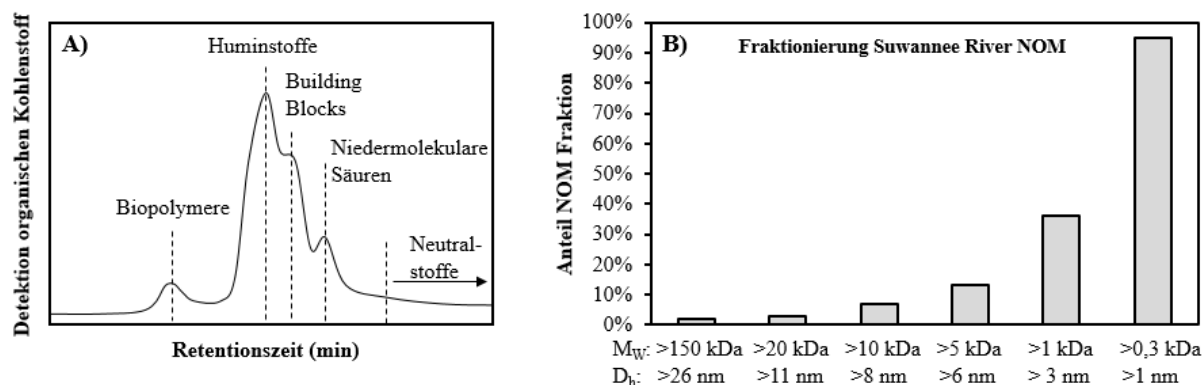


Abbildung 2.6: Fraktionierung von NOM, A) Fraktionierung von NOM mittels Chromatographie nach Huber [36] B) Fraktionierung von SRNOM mittels Membranen nach [38,39]

Die Biopolymere bestehen aus Makromolekülen wie Polysacchariden und Proteinen. Huminstoffe, welche zumeist den Hauptteil der organischen Stoffe im Rohwasser ausmachen, bestehen aus Humin- und Fulvinsäuren und werden, neben den Biopolymeren, für das Fouling von Membranen verantwortlich gemacht. Huminstoffe besitzen aromatische Eigenschaften (Abbildung 2.7), weisen als vorwiegende funktionelle Gruppen Carboxyl- und Hydroxylgruppen auf und liegen daher bei neutralen pH-Werten negativ geladen vor [40]. Die meisten in Deutschland zur Trinkwasserversorgung genutzten Rohwässer besitzen eine NOM-Konzentration, gemessen als gesamter organischer Kohlenstoff (TOC, engl. Total Organic Carbon), zwischen 1 und 10 mg/L TOC [33,41]. Die Poren von UF-Membranen (ca. 10-30 nm) sind größer als die meisten NOM-Bestandteile (Abbildung 2.6-B), daher können mit der UF im DE-Betrieb nur sehr geringe NOM-Rückhalte im unteren einstelligen Prozentbereich erreicht werden. In diesem Fall wird vor allem die Fraktion der Biopolymere zurückgehalten.

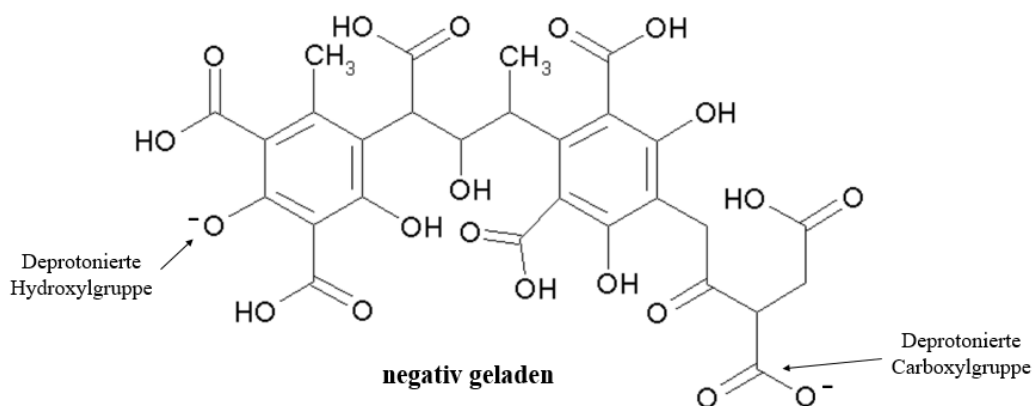


Abbildung 2.7: Funktionelle Gruppen eines beispielhaften NOM-Moleküls, modifiziert nach [39]

2.1.6 Membranfouling durch NOM

Membranfouling ist der größte Hinderungsgrund für den Einsatz der UF in der Praxis der Wasseraufbereitung [4,10,25]. Bei der Ultrafiltration von Rohwässern wurden als hauptsächliche Foulingmechanismen die Porenadsorption, die Porenverblockung und die Deckschichtbildung durch NOM identifiziert (Abbildung 2.8). Dabei hat die Größe der einzelnen NOM-Substanzen einen maßgeblichen Einfluss auf den wirkenden Fouling-Mechanismus. Die kleineren NOM-Bestandteile, welche durch die Membran permeieren, führen vorwiegend zu Fouling durch Porenadsorption, während die größeren NOM-Fraktionen zu Deckschichtbildung bzw. Porenverblockung führen.

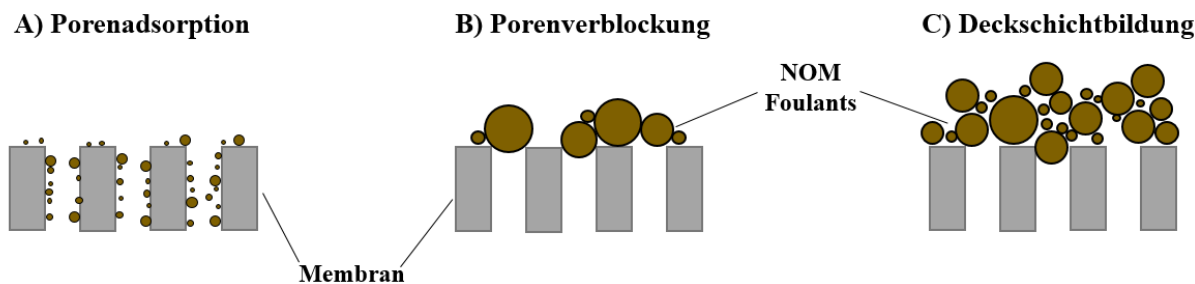


Abbildung 2.8: Foulingmechanismen von porösen Membranen, modifiziert nach [25]

Weiterhin gilt, dass die Beschaffenheit einer UF-Membran einen erheblichen Einfluss auf deren Neigung zum Fouling besitzt. So sind zum einen morphologische und zum anderen chemisch-physikalische Eigenschaften der Membranoberfläche von Bedeutung. Die wichtigsten das Foulingverhalten von Membranen bestimmenden Parameter sind in Tabelle 2.1 aufgelistet. Dabei hat sich gezeigt, dass insbesondere hydrophile Membranen und Membranen mit einem stark negativen Zetapotential zu geringerem NOM-Fouling neigen [4,37]. Dies kann einerseits darauf zurückgeführt werden, dass sich die hydrophoben Bestandteile der NOM-Matrix an einer hydrophilen Membran schlechter anlagern können. Andererseits gilt, dass eine negativ geladene Membran die gleichfalls negativ geladenen NOM-Moleküle von ihrer Oberfläche abstößt.

Tabelle 2.1: Fouling bestimmende Eigenschaften poröser Membranen, modifiziert nach [25]

Morphologische Eigenschaften	Chemisch-Physikalische Eigenschaften
Porengröße / Porengrößenverteilung	Membranmaterial
Oberflächenrauigkeit	Funktionelle Gruppen an der Membranoberfläche
Oberflächenporosität	Hydrophilie / Hydrophobie
Porengeometrie	Oberflächenladung / Zetapotential

2.2 Chemisch-physikalische Grundlagen und das elektrische Feld

2.2.1 Elektrochemische Doppelschicht

In wässrigen Lösungen bilden sich an Feststoffen in der Regel Oberflächenladungen aus. Dies wird auf die Protonierung bzw. Deprotonierung von funktionellen Gruppen an der Phasengrenze zwischen Feststoff und Flüssigkeit zurückgeführt (Abbildung 2.9). So weisen Oberflächen, welche Carboxyl- oder Sulfongruppen besitzen, bei neutralen pH-Werten eine negative Ladung auf. Hingegen liegen Oberflächen, welche Aminogruppen aufweisen, bei neutralen pH-Werten als positiv geladen vor [42]. Daneben kann die spezifische Adsorption von Ionen an einer Oberfläche zur Beeinflussung der Oberflächenladung führen [43].

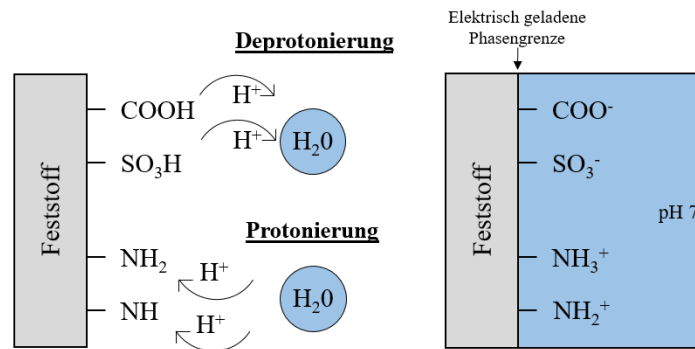


Abbildung 2.9: Ausprägung von Ladung an der Phasengrenzfläche, modifiziert nach [43]

Um die Überschussladung an der Phasengrenze zu kompensieren, kommt es nach dem Modell von Gouy-Chapman-Stern-Graham zur Ausprägung einer elektrochemischen Doppelschicht (EDL) im Elektrolyten (Abbildung 2.10) [42]. Die EDL besteht aus einer stationären und einer diffusen Schicht. Die stationäre Schicht bildet sich direkt an der Phasengrenze aus, wobei die Ionen so stark an den Feststoff gebunden werden, dass diese immobilisiert vorliegen. Dabei unterscheidet man bei der stationären Schicht weiterhin zwischen innerer (IHP) und äußerer Helmholtzschicht (OHP), wobei die IHP die direkt am Feststoff adsorbierten dehydrierten Ionen und ausgerichtete Wasserdipole beinhaltet. Die OHP beinhaltet die dahinter liegenden adsorbierten, aber hydriert vorliegenden Ionen. Weiter entfernt von der geladenen Oberfläche, entsprechend hinter der stationären Schicht, beginnt die diffuse Schicht, in welcher sich die adsorbierten Ionen freier bewegen können und auch Gegenionen vorhanden sind. Die diffuse Schicht lässt sich durch eine äußere Strömung abscheren, was man sich bei der Messung des Zetapotentials zu Nutze macht (siehe Kap. 2.2.2).

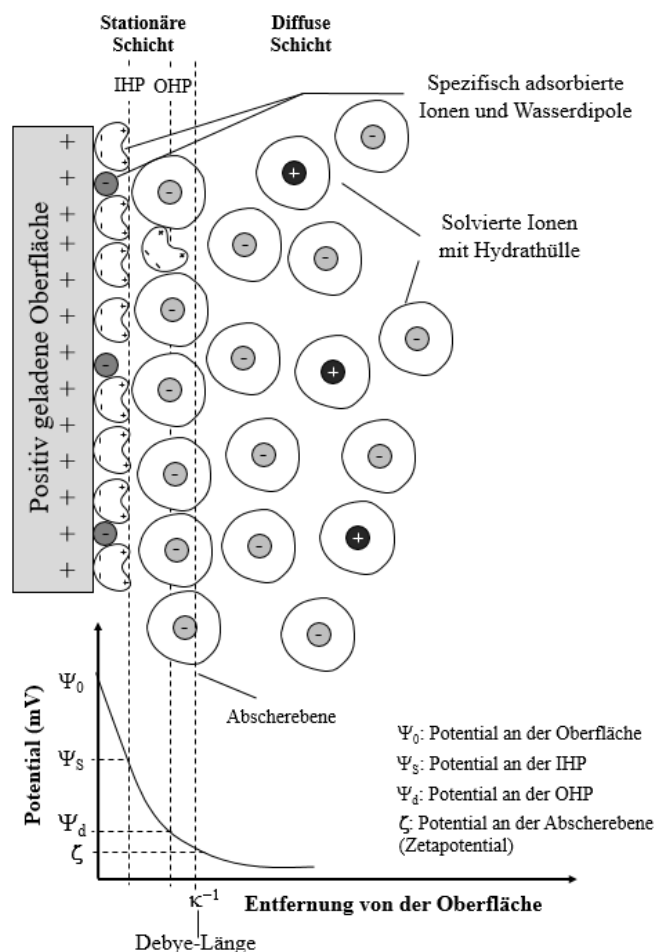


Abbildung 2.10: Elektrochemische Doppelschicht, modifiziert nach [44]

Der Überschuss an elektrischer Ladung an der Phasengrenze führt zur Ausprägung des Oberflächenpotential Ψ_0 . Durch die adsorbierten Gegenionen der EDL wird dieses Potential mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche kompensiert, um insgesamt Ladungsneutralität zu erreichen. Dabei nimmt das Potential zunächst linear (bis zur IHP, Ψ_s) und dann in einem exponentiellen Zusammenhang (OHP; Ψ_d) mit der Entfernung zur Oberfläche ab. Das Potential an der Abscherebene wird als Zetapotential (ζ) bezeichnet und entspricht bei geringen Ionenstärken näherungsweise dem Doppelschicht-Potential Ψ_d [44].

Die Ionenstärke des Elektrolyten hat einen erheblichen Einfluss auf die Ausbildung der EDL. Mit steigender Ionenstärke wird die räumliche Ausprägung der Doppelschicht verringert. Die Dicke der EDL wird durch die Debye-Länge beschrieben, welche den Abstand zwischen Elektrode und der AHL beschreibt (Gl. 2.1).

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_b T}{2 N_A e^2 I_C}} \quad (\text{Gl. 2.1})$$

κ^{-1} :	Debye Länge	[m]
ϵ_0 :	Elektrische Feldkonstante ($8,85 \times 10^{-12}$)	[F/m]
ϵ_r :	Umrechnungsfaktor	[-]
e :	Elementarladung	[-]
k_b :	Boltzmann Konstante ($1,38 \times 10^{-23}$)	[J/K]
T :	Temperatur	[K]
N_A :	Avogadro Konstante ($6,02 \times 10^{23}$)	[1/mol]
I_c :	Ionenstärke	[mol/L]

Dabei wird die Ionenstärke I nach folgenden Zusammenhang berechnet (Gl. 2.2).

$$I_C = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (\text{Gl. 2.2})$$

c_i :	Stoffmengenkonzentration eines Ions	[mol/L]
z_i :	Ladungszahl eines Ions	[mol/L]

Die EDL bildet sich sowohl an nicht-leitfähigen sowie an elektrisch leitfähigen Oberflächen (Elektroden) aus. Für nicht-leitfähige Oberflächen existieren derzeit keine Möglichkeiten, Ψ_0 , Ψ_s oder Ψ_d direkt messtechnisch zu erfassen, jedoch gibt es Ansätze diese Potentiale durch komplexe mathematische Verfahren abzuschätzen [45–47]. In der Praxis wird vorwiegend das relativ einfach zu bestimmende Zetapotential zur elektrokinetischen Charakterisierung von Oberflächen und Partikeln eingesetzt.

Für elektrisch leitfähige Materialien hingegen besteht die Möglichkeit das Oberflächenpotential (bzw. Elektrodenpotential) mit Hilfe einer Referenzelektrode direkt zu messen (siehe auch Abbildung 2.14). Darüber hinaus kann an einer Elektrode durch das Anlegen eines externen Potentials die Ausprägung des Oberflächenpotentials beeinflusst werden. Jedoch ist der Aufbau der resultierenden EDL und insbesondere des sich ausprägenden Zetapotentials an einer extern geladenen Elektrode bis heute nicht vollständig bekannt [46,47]. Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass es beim Anlegen von Potentialen an Elektroden zur spezifischen Adsorption von Ionen an deren Oberfläche kommt, welche zu schwer vorhersehbaren Änderungen des Zetapotential führen und dieses - relativ zum angelegten Potential - sogar umkehren können [48,49]. Aus diesen Gründen ist es schwierig vorherzusagen, was an der Phasengrenze einer elektrisch angesteuerten Membran tatsächlich geschieht.

Daraus folgt, dass die experimentelle Durchführung von Filtrationsversuchen notwendig ist, um bewerten können, ob das Anlegen von externen Potentialen an eine ECM zu den erwartenden Effekten während der Filtration führt.

2.2.2 Zetapotential

Das Zetapotential von Partikeln wie auch Oberflächen kann durch die Phänomene der Elektrophorese und des Strömungspotentials messtechnisch erfasst werden [42]. Für die Zetapotential-Messung an Membranen wird vorwiegend die Strömungspotential-Methode angewandt. Dabei wird in einem Strömungskanal tangential zur Membranoberfläche eine Strömung induziert, welche die diffuse Schicht der EDL abschert. Diese abgescherten Ionen akkumulieren sich am Ausgang des Strömungskanals, was dazu führt das eine Potentialdifferenz zwischen Ein- und Ausgangskanal gemessen werden kann, welche als Strömungspotential bezeichnet wird (Abbildung 2.11) [43]. Mit zunehmender Durchströmungsgeschwindigkeit nimmt auch das Strömungspotential zu. Durch die Anwendung der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung kann mit Hilfe des Strömungspotentials das Zetapotential bestimmt werden (Gl. 2.3).

$$\zeta = \frac{dU_{Str}}{d\Delta p} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{1}{R} \cdot \kappa_B \quad (\text{Gl. 2.3})$$

$\frac{dU_{Str}}{d\Delta p}$:	Koeffizient des Strömungspotentials	[V/Pa]
ζ :	Zetapotential	[mV]
κ_B :	Leitfähigkeit des Elektrolyten	[mS/cm]
R:	Elektrischer Widerstand	[Ω]
η :	dynamische Viskosität des Elektrolyten	[kg/(m·s)]

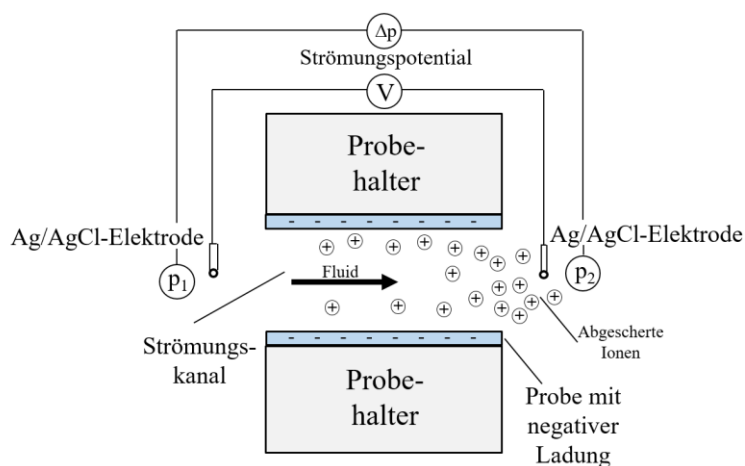


Abbildung 2.11: Strömungspotential-Messung mit durchströmter Spaltzelle

2.2.3 Elektrisches Feld und Elektrostatik im Zweiphasensystem Feststoff – Wasser

Grundsätzlich können Felder in der Physik in drei verschiedene Grundtypen unterteilt werden, die sehr ähnlichen Gesetzmäßigkeiten unterliegen. So wird zwischen elektrischen, magnetischen und Gravitationsfelder unterschieden. Auf Körper mit bestimmten Eigenschaften (elektrische Ladung, Magnetismus, Masse) wirkt in diesen Feldern eine Kraft in Richtung des Feldes. In der Wasserchemie und Membrantechnik ist vor allem das elektrische Feld von

Bedeutung. Die elektrische Kraft, welche auf ein Teilchen im elektrischen Feld wirkt, gilt als proportional zur Ladung des Teilchens und zur Feldstärke (Gl. 2.4) [42].

$$F_E = q \cdot E \quad (\text{Gl. 2.4})$$

F_E :	Elektrische Kraft	[N]
E :	Feldstärke	[V/m]
q :	Ladung	[C]

Das elektrische Feld kann als Spannungsabfall innerhalb eines bestimmten Weges definiert werden. Umkehrt kann demnach das Potential innerhalb eines elektrischen Feldes als das Integral entlang dieses Weges s (von Punkt A zu Punkt B) dargestellt werden (Gl. 2.5).

$$U_{AB} = \int_A^B E \cdot ds \quad (\text{Gl. 2.5})$$

U :	Potential	[V]
-------	-----------	-----

Im homogenen elektrischen Feld, z.B. dem eines Plattenkondensators, ist der Spannungsabfall linear und die Feldstärke ergibt sich aus dem Quotienten des zwischen den beiden Elektroden anliegenden Potentials und dem Elektrodenabstand (Gl. 2.6).

$$E = \frac{U}{d} \quad (\text{Gl. 2.6})$$

d :	Abstand Elektroden	[m]
-------	--------------------	-----

Wie in Kap. 2.2.1 beschrieben, bilden sich an der Grenzfläche von Feststoffen und Wasser elektrische Ladungen in Form von Protonen- bzw. Elektronenüberschüssen aus (Abbildung 2.9). Für die Grenzfläche kann das Oberflächenpotential ψ_0 bestimmt werden. Die räumliche Abnahme des Oberflächenpotentials führt zur Ausprägung eines elektrischen Feldes innerhalb der EDL. Dieser Spannungsabfall ist nicht linear (siehe Abbildung 2.10) und geschieht innerhalb der nur wenige Nanometer umfassenden Doppelschicht (Gl. 2.1). Aufgrund des relativ hohen Spannungsabfalls innerhalb einer sehr geringen Distanz kommt es zur Ausprägung sehr hoher Feldstärken innerhalb der EDL von bis zu 10^9 V m^{-1} , welche so in der Natur ausschließlich an elektrochemischen Grenzflächen auftreten [42]. Dies hat zur Folge, dass es beim Transport von geladenen Stoffen in die unmittelbare Nähe der EDL (z. B. während der Membranfiltration) zu starken attraktiven bzw. repulsiven Wechselwirkungen kommt.

Hinzu kommt, dass in Wasser befindliche Stoffe, in Abhängigkeit ihrer Oberflächenladung, ein eigenes elektrisches Potential und Feld ausprägen. Wenn sich diese geladenen Teilchen aufeinander zubewegen, kommt es zur Vergrößerung der elektrischen Feldstärke zwischen den Teilchen, da sich die Abstände der jeweiligen Potentiale verringern (Gl. 2.6). Die dabei

wirksam werden Kräfte, werden als elektrostatische Abstoßungs- bzw. Anziehungskräfte bezeichnet (Abbildung 2.12).

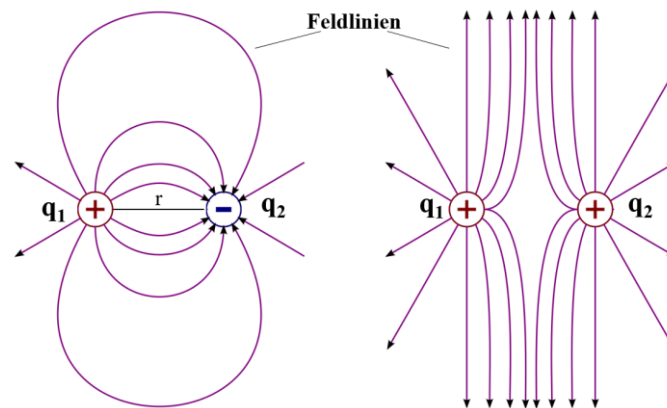


Abbildung 2.12: Elektrostatische Abstoßung bzw. Anziehungskraft zwischen Punktladungen

Grundlage der Elektrostatik ist das Coulombsche Gesetz, welches die elektrostatische Kraft zwischen zwei idealen Punktladungen beschreibt (Gl. 2.7). Wenn sich demnach zwei Punktladungen (q_1 und q_2) einander annähern, nimmt die elektrostatische Kraft exponentiell zu. Demzufolge kommt es bei gleichen Vorzeichen der Ladungen (q_1 und q_2) zur Abstoßung und bei unterschiedlichen Vorzeichen zur Anziehung der Punktladungen. Das beschriebene Phänomen kann im Übrigen auch anschaulich bei der Abstoßung und Anziehung von Magneten beobachtet werden.

$$F_{ES} = \frac{1}{4 \pi \epsilon_0} \frac{q_1 q_2}{r_q^2} \quad (\text{Gl. 2.7})$$

F_{ES} :	Elektrostatische Kraft	[N]
r_q :	Abstand der Punktladungen	[m]
q_i :	Punktladungen	[C]

Um die elektrostatischen Wechselwirkungen für reale Bedingungen bei der Membranfiltration zu berechnen, muss das Coulombsche Gesetz erweitert werden, um die Geometrien der Membran und der Partikel bzw. Kolloide zu erfassen. Darüber hinaus muss die räumliche Verteilung des elektrischen Feldes in Abhängigkeit der sich an der Phasengrenze ausbildenden EDL über die Poisson-Boltzmann-Gleichung berechnet werden [50].

2.2.4 Transportprozesse im elektrischen Feld

Auf ein in Wasser gelöstes Teilchen wirken in Abhängigkeit seiner Ladung und des elektrischen Feldes eine elektrische Kraft F_E (Gl. 2.4). Wenn durch die Kraft F_E ein Teilchen im Wasser bewegt wird, führt dies wiederum zu einem sich ausprägenden Strömungswiderstand. Die daraus resultierende Widerstands- bzw. Reibungskraft F_R berechnet sich nach dem Stokesschen

Gesetz (Gl. 2.8). Unter der Annahme, dass F_E und F_R im Gleichgewicht gleich groß sind (Gl. 2.9), kann die Wanderungsgeschwindigkeit eines geladenen Teilchens durch die beschriebenen Gleichungen berechnet werden (Gl. 2.10).

$$F_R = - 6 \pi \cdot \mu \cdot r_p \cdot v \quad (\text{Gl. 2.8})$$

F_R :	Reibungskraft	[N]
μ :	Dynamische Viskosität	[Pa s]
r_p :	Radius Teilchen	[m]
v :	Wanderungsgeschwindigkeit	[m/s]

$$F_E = - F_R \quad (\text{Gl. 2.9})$$

$$v = \frac{q \cdot E}{6 \pi \cdot \mu \cdot r_p} \quad (\text{Gl. 2.10})$$

Darüber hinaus besteht die Möglichkeit einem geladenen Kolloid oder Partikel, welches im elektrischen Feld bewegt werden kann, eine elektrophoretische Mobilitätskonstante zuzuordnen. Die elektrophoretische Mobilität u_{ep} wird aus dem Quotienten der Wanderungsgeschwindigkeit des spezifischen Teilchens und der elektrischen Feldstärke berechnet (Gl. 2.11). Dabei kann die Wanderungsgeschwindigkeit experimentell durch Elektrophorese-Versuche bestimmt werden [42].

$$u_{ep} = \frac{v}{E} \quad (\text{Gl. 2.11})$$

u_{ep} :	Elektrophoretische Mobilität	[(m/s)/(V/m)]
------------	------------------------------	---------------

2.2.5 Elektroosmose

Einhergehend mit der elektrophoretischen Bewegung von geladenen Stoffen im elektrischen Feld tritt auch eine Bewegung des Fluides ein (Abbildung 2.13). Dieses Phänomen wird als Elektroosmose bezeichnet [51]. Das Prinzip der Elektroosmose wird in den letzten Jahren vermehrt für sogenannte Elektroosmosepumpen [52] eingesetzt. Die Elektroosmose ist insbesondere für duplexbeschichtete Membranen von Bedeutung, da hierbei das elektrische Feld durch die poröse Membran hindurch wirkt und damit einhergehend ein elektroosmotischer Fluss durch die Membranporen induziert wird [53].

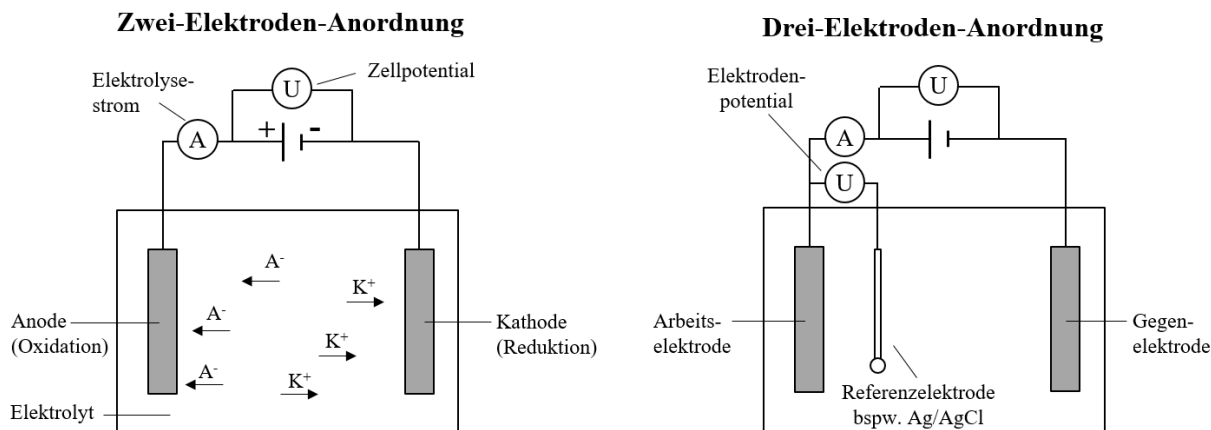


Abbildung 2.14: Prinzipieller Aufbau einer elektrochemischen Zelle [42]

Damit es in der Elektrolysezelle zum Ablufen einer Redoxreaktion kommt, muss eine kritische Zellspannung U_Z angelegt werden. Die benötigte Zellspannung setzt sich aus der Spannung für die Redoxreaktion U_0 , der Überspannungen der Elektrodenmaterialien für Oxidation $U_{\ddot{U},Ox}$ und Reduktion $U_{\ddot{U},Red}$ sowie der benötigten Spannung zur Überwindung des elektrischen Widerstands ΔU_R zusammen (Gl. 2.13).

$$U_Z = U_0 + U_{\ddot{U},Ox} + U_{\ddot{U},Red} + \Delta U_R \quad (\text{Gl. 2.13})$$

U_Z :	Zellspannung	[V]
U_0 :	Spannung Redoxreaktion	[V]
$U_{\ddot{U},Ox}$:	Überspannung der Anode für Oxidation	[V]
$U_{\ddot{U},Red}$:	Überspannung der Kathode für Reduktion	[V]
ΔU_R :	Spannungserhöhung durch Widerstand	[V]

Nach dem Ohm'schen Gesetz ergibt sich eine Spannungserhöhung aus dem Produkt von Stromstärke und Widerstand (Gl. 2.14). Dabei setzt sich der Gesamtwiderstand ΔU_R aus einzelnen Anteilen wie dem Widerstand im Elektrolyten durch die ionische Leitfähigkeit, den Widerstand in den Zuleitungen und Kontakten und dem Reaktionswiderstand an den Elektroden zusammen.

$$\Delta U_R = \sum R_i \cdot I \quad (\text{Gl. 2.14})$$

ΔU_R :	Spannungserhöhung	[V]
I :	Stromstärke	[A]
R :	Widerstand	[V/A]

Die Stromdichte j beschreibt das Verhältnis aus Stromstärke und Elektrodenfläche (Gl. 2.15). Die Stromdichte ist bei der elektrisch angesteuerten UF ein wichtiger Parameter, um abzuschätzen, ob es zu elektrochemischen (faradayschen) Reaktionen während der Membranfiltration

kommt. Darüber hinaus bestimmt die Stromdichte letztendlich, wie hoch der zusätzliche elektrische Energiebedarf für die elektrisch unterstützte Filtration ist.

$$j = \frac{I}{A_{\text{Elektrode}}} \quad (\text{Gl. 2.15})$$

j:	Stromdichte	[A/cm]
I:	Stromstärke	[A]
$A_{\text{Elektrode}}$:	Elektrodenfläche	[cm ²]

2.3.2 Faradaysche Gesetze und die Wasserelektrolyse

Die Faradayschen Gesetze beschreiben den Zusammenhang von eingesetzter Ladung für die Elektrolyse und der Stoffmenge, welche während der Redoxreaktion erzeugt bzw. abgebaut wird [42]. Das erste Faradaysche Gesetz besagt, dass die Masse der elektrolytisch erzeugten Produkte proportional zur aufgewendeten Ladung ist. Das zweite Faradaysche Gesetz besagt, dass sich, wenn die Elektrolysen von zwei verschiedenen Ausgangsstoffen mit gleicher Ladung durchgeführt werden, die Massen der gebildeten Produkte wie deren molare Massen dividiert durch die Zahl der jeweils übertragenen Elektronen verhalten. Die beiden Faradayschen Gesetze können in der folgenden Gleichung zusammengefasst werden.

$$Q = \frac{m \cdot z \cdot F}{M} \quad (\text{Gl. 2.16})$$

Q:	Ladung	[A s]
m:	Masse	[g]
z:	Anzahl Elektronen	[-]
F:	Faraday-Konstante	[A s/mol]
M:	molare Masse	[g/mol]

Die Stromstärke, welche beim Anlegen eines Potentials an eine ECM fließt, ist als Verhältnis von aufgewendeter Ladung und Zeit ein Indikator für elektrochemische Reaktionen, welche an der Membranoberfläche ablaufen. In der vorliegenden Arbeit ist vor allem die Wasserelektrolyse als elektrochemische Reaktion von Bedeutung. Bei dieser Reaktion wird, unter Bildung von Gasblasen, Wasser in Wasserstoff und Sauerstoff aufgespalten. Die Wasserelektrolyse ist stark abhängig vom pH-Wert, da bei Vorhandensein von H⁺- bzw. OH⁻-Ionen, diese als Reaktionspartner an der Redoxreaktion selbst teilnehmen [42]. Im Folgenden werden die Anoden- und Kathodenreaktion bei neutralem pH-Wert dargestellt.

Oxidationsgleichung

An der Anode wird bei neutralem pH-Wert Wasser in Hydroniumionen und Sauerstoff (unter Abgabe von Elektronen) gespalten.

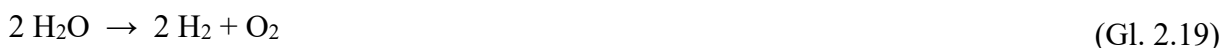


Reduktionsgleichung

An der Kathode wird bei einem neutralen pH-Wert Wasser in Wasserstoff und Hydroxidionen gespalten (Gl. 2.18).



Gesamtreaktionsgleichung



Eine Folge der oben beschriebenen Teilreaktionen ist, dass es an der Oberfläche einer elektrisch leitfähigen Membran beim Anlegen eines externen Potentials zur lokalen Änderung des pH-Werts kommen kann, sofern das Potential einen kritischen Wert übersteigt [56–58].

Überspannung

Die theoretische Zellspannung, ab der die Wasserelektrolyse beginnt, liegt bei ca. 1,23 V, jedoch besitzen die meisten Elektrodenmaterialien Überspannungen für die Bildung von Sauer- und Wasserstoff [42]. Ursache für die auftretenden Überspannungen sind elektrokinetische Hemmungen, welche z. B. aufgrund der oberflächlichen Oxidation des Elektrodenmaterials auftreten können. Für Goldelektroden liegen die Überspannung zur Bildung von Sauerstoff bei +1,02 V und für die Bildung von Wasserstoff bei -0,09 V [42]. Damit erhöht sich die Zersetzungsspannung von Wasser von ca. 1,23 V auf ca. 2,3 V. In der Praxis kommt es aufgrund der relativ hohen elektrischen Widerstände der ECM, der elektrischen Kontaktierung zur ECM (Titanfolien), sowie dem elektrischen Widerstand im Elektrolyten selbst zu einem weiteren Spannungsabfall (Gl. 2.14). Daher kommt es auch beim Anlegen eines Zellpotentials, welches größer als 2,3 V ist, nicht unmittelbar zur elektrolytischen Zersetzung des Wassers.

Elektrosorption

Elektrosorption beschreibt die Adsorption von geladenen kolloidalen, molekularen oder ionischen Wasserinhaltsstoff an der Phasengrenze zwischen Elektrode und Elektrolytlösung. Im Gegensatz zur herkömmlichen Adsorption werden bei der Elektrosorption der Einfluss des

elektrischen Feldes und damit die unterschiedliche elektrische Ladung wirksam [59]. Die Elektrosorption kann innerhalb der EDL (siehe IHP, Abbildung 2.10) geschehen oder auch durch direkte chemische Bindung an der Elektrode. Die in diesem Fall ablaufende elektrochemische Reaktion ist reversibel. Das heißt, dass der an Elektrodenoberfläche elektrochemisch oxidierte bzw. reduzierte Stoff wieder zurück oxidiert bzw. reduziert wird und folglich desorbiert, wenn kein Potential mehr an die Elektrode angelegt wird.

3 Stand des Wissens und der Technik

Die Forschung an elektrisch leitfähigen Membranen für die Aufbereitung von Trink- und Abwässern hat im letzten Jahrzehnt stark zugenommen. Dabei wurden zahlreiche Fortschritte sowohl bei der Herstellung von ECMs als auch bei der theoretischen Beschreibung und Modellierung der auftretenden Prozesse gemacht. Ziel dieses Kapitels ist es, einen aktuellen Überblick über den Stand des Wissens und der Technik über die Herstellung und Anwendung von ECMs zu geben. Darüber hinaus werden die aktuellen Ansätze zur Modellierung der Prozesse, welche an elektrisch angesteuerten UF-Membranen stattfinden, beschrieben und diskutiert.

3.1 Konfiguration von elektrisch leitfähigen Membranen

Die konventionelle Membranelektrofiltration wurde bereits vor über 100 Jahren erfunden (siehe Kap. 2.1.1) und seitdem intensiv erforscht. Für diesen Prozess wird eine konventionelle nicht elektrisch leitfähige Membran verwendet, wobei auf der Feed- und Permeatseite jeweils eine externe Elektrode (häufig aus Edelstahl) angeordnet wird, was dazu führt, dass das elektrische Feld durch die Membran hindurch wirkt (Abbildung 3.1-A). Aufgrund des elektrischen Feldes kann eine elektrophoretische Kraft [60] auf geladene Wasserinhaltsstoffe vor der Membranoberfläche wirken, was zur Verminderung von Fouling und einer Zunahme des Rückhalts der Membran führen kann [61]. Die Membranelektrofiltration kommt vornehmlich in der Mikro- und Ultrafiltration bei der Trennung von partikulären bzw. kolloidalen Stoffen zum Einsatz [62]. Für die Wasseraufbereitung wurde bisher noch von keiner Anwendung in der Praxis berichtet, da zum einen der Nutzen für die Foulingvermeidung nicht hoch genug und zum anderen der Aufbau von Filtrationsmodulen mit externen Elektroden sehr aufwendig ist. Die wohl größten Herausforderungen bei der konventionellen Membranelektrofiltration liegen darin, dass durch die mittige Anordnung der Membran das elektrische Feld abgeschwächt wird [50] und die Anordnung der Membran zwischen zwei Metallelektroden ein Scale-Up auf große Membranflächen z.B. durch Wickelmodule praktisch unmöglich macht [63].

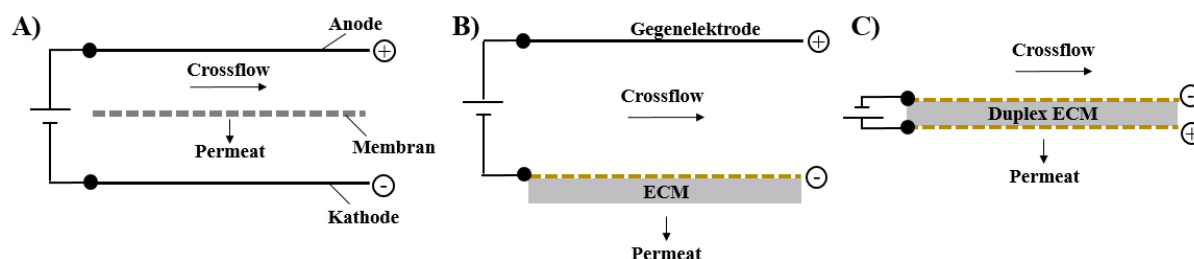


Abbildung 3.1: Vergleich Elektrodenkonfigurationen; A) konventionelle Elektro-Ultrafiltration; B) elektrisch leitfähige Membran mit Gegenelektrode; C) Duplexbeschichtete leitfähige Membran

Durch die Verwendung von ECMs, welche eine eigene elektrische Leitfähigkeit aufweisen, ist es möglich, ein Potential direkt auf die Trennschicht (TS) der Membran anzulegen. Dadurch kann zusätzlich zu einer elektrophoretischen Kraft auch eine elektrostatische Kraft (siehe

Kap. 3.4), welche von der Membranoberfläche selbst ausgeht, wirken [19]. In diesem Fall wird neben der ECM als Elektrode noch eine zusätzliche Gegenelektrode (GE) benötigt (Abbildung 3.1-B), um ein Potential anlegen zu können. Die in der Literatur beschriebenen ECMs werden nahezu immer mit Hilfe einer in die Filtrationszelle integrierten Gegenelektrode aus Titan oder Edelstahl angesteuert.

Duplexbeschichtung von leitfähigen Membranen

Eine weitere Möglichkeit, eine ECM elektrisch anzusteuern, besteht darin, sowohl die Trenn- als auch die Stützschrift (SS) einer Flachmembran mit einer elektrisch leitfähigen Schicht zu versehen (Abbildung 3.1-C). Daraus ergibt sich der Vorteil, dass keine zusätzliche Gegenelektrode in das System eingebracht werden muss, was den Aufbau von Membranmodulen entscheidend erleichtert [17,53]. Diese Art von leitfähiger Membran wird als duplexbeschichtete ECM bezeichnet und im Rahmen der vorliegenden Arbeit aufgrund des vorteilhaften Aufbaus vorwiegend untersucht.

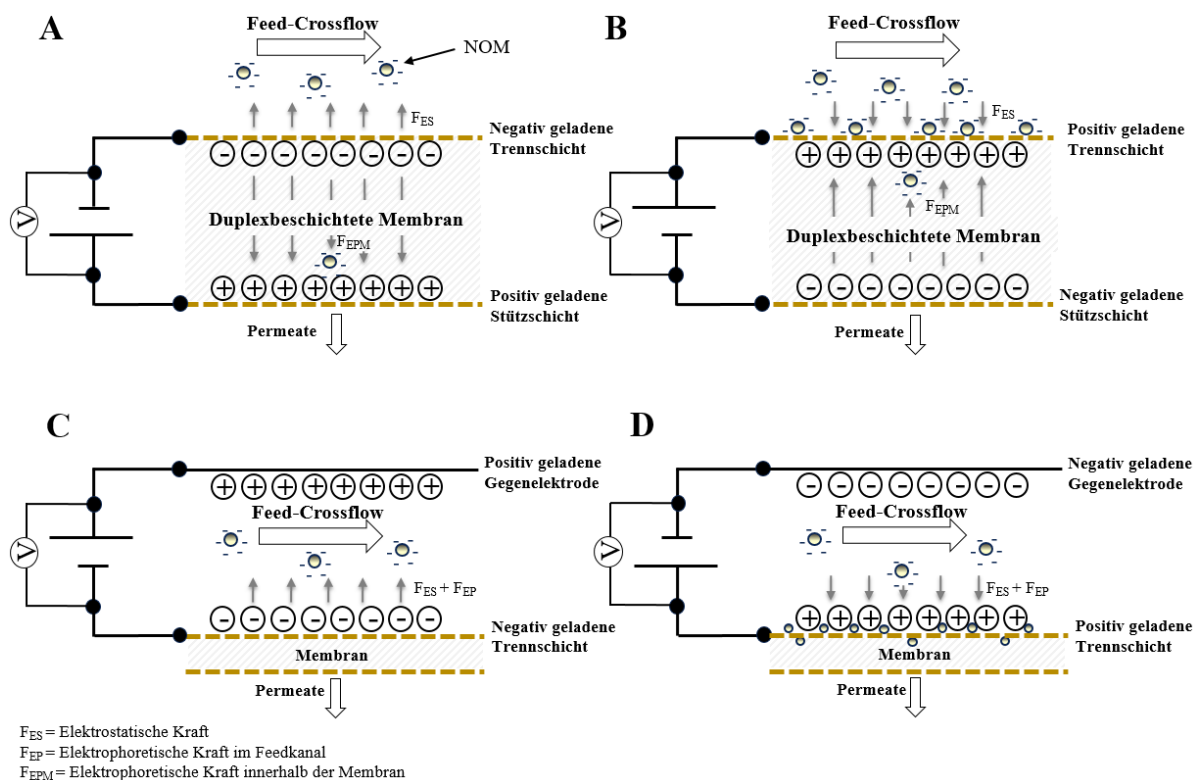


Abbildung 3.2: Duplexkonfiguration vs. konventionelle GE-Konfiguration, (A) negative geladene TS mit Duplexkonfiguration: Repulsion an Membran, (B) positiv geladene TS mit Duplexkonfiguration: Elektrosorptive UF, (C) Negativ geladene TS mit GE-Konfiguration: Kombination aus elektrostatischer und elektrophoretischer Repulsion (D) positiv geladene TS mit GE-Konfiguration: elektrosorptive UF, modifiziert nach [53]

In der Abbildung 3.3 wird beschrieben wie man mittels einer duplexbeschichteten ECM ein Membranwickelmodul aufbauen könnte [53].

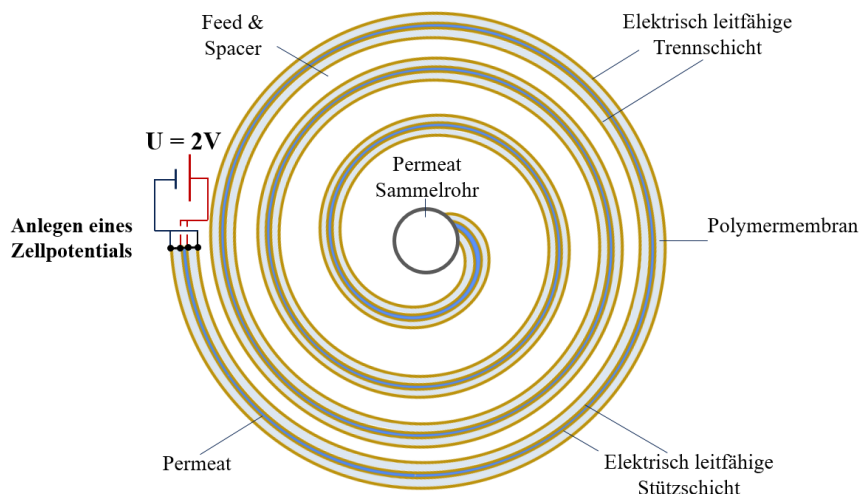


Abbildung 3.3: Duplexbeschichtete Membran in einem Wickelmodul ohne Gegenelektrode, modifiziert nach [53]

Elektrische Ansteuerung von leitfähigen Membranen

Grundlegend kann die Trennschicht einer ECM als Anode (positives Potential) oder Kathode (negatives Potential) angesteuert werden (Abbildung 3.2), wobei viele ECMs bei anodischen Potentialen nicht elektrochemisch stabil sind [21]. Die Literatur berichtet zumeist von einer potentiostatischen (konstantes Potential) Betriebsweise in einer Zwei-Elektroden-Anordnung. Daneben ist es auch möglich einen konstanten Strom (amperostatisch) an die Membran anzulegen oder Spannung bzw. Strom über den Filtrationszeitraum zu variieren.

Das Einbringen einer Referenzelektrode (Drei-Elektroden-Anordnung) in die Filtrationszelle ist verfahrenstechnisch sehr aufwendig. Der Vorteil dieses Aufbaus wäre jedoch, dass das Potential an der ECM direkt messbar und damit zu kontrollieren wäre. Die meisten Studien haben zur Charakterisierung der ECMs separate Versuche zur Cyclovoltammetrie durchgeführt. So kann näherungsweise das an der Membranoberfläche anliegende Elektrodenpotential über das Zellpotential abgeschätzt werden, wenn für die Filtrationsversuche lediglich eine Zwei-Elektroden-Anordnung verwendet wird.

3.2 Literaturübersicht zu elektrisch leitfähigen Membranen

Die Forschungsaktivität und die daraus folgende Anzahl an Publikationen zur Herstellung und Anwendung von ECMs für die Wasseraufbereitung hat in den letzten Jahren erheblich zugenommen (Abbildung 3.4-A). In diesem Zusammenhang wurde von der Anwendung verschiedener neuartiger Materialien zur Generierung leitfähiger Membranoberflächen

berichtet. So wurden intrinsisch leitfähige Polymere, leitfähige Nanopartikel, Metalle und leitfähige keramische Metalloxide (Abbildung 3.4-B) verwendet, um ECMs herzustellen [16,17,64–66].

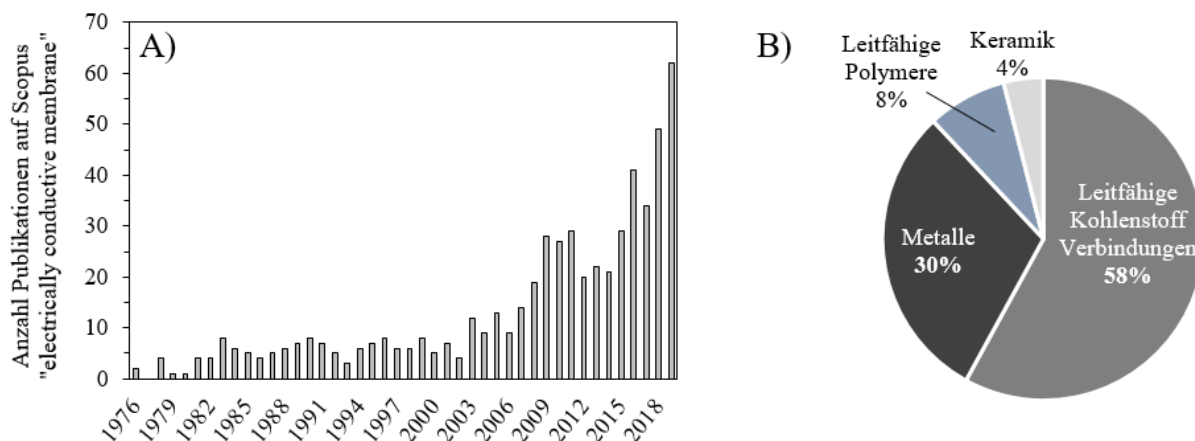


Abbildung 3.4: Publikationen zu elektrisch leitfähigen Membranen; A) Anzahl an Publikationen zu elektrisch leitfähigen Membranen in der Scopus-Datenbank (Abruf Dezember 2020); B) Materialien für Erzeugung von elektrisch leitfähigen Membranen

Neben dem Einsatz von neuartigen Werkstoffen wurden in letzten Jahren auch neue Methoden zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Membranen entwickelt. Generell sind zwei grundlegende Herstellungsvarianten möglich. Zum einen können ECMs direkt aus einem elektrisch leitfähigen Material hergestellt werden. Dafür können z. B. intrinsisch leitfähige Kunststoffe, Metalle oder Keramik eingesetzt werden. Eine weitere Herstellungsvariante besteht darin, dass konventionelle nicht-leitfähige Membranen im Nachhinein modifiziert werden. So konnte bspw. auf der Oberfläche unterschiedlicher Polymermembranen eine elektrische Leitfähigkeit generiert werden, indem diese mit elektrisch leitfähigen Werkstoffen beschichtet wurden. In Tabelle 3.1 werden die in den letzten Jahren publizierten Methoden zur Herstellung von ECMs aufgelistet.

Tabelle 3.1: Verfahren zur Erzeugung einer elektrisch leitfähigen Membran

Methoden	Beispiel	Quelle
Verwendung intrinsisch leitfähiger Polymere	Membranen aus Polyanilin bzw. Polypyrrol	[67,68]
Auffiltrieren leitfähiger Nanopartikeln	CNT Partikel auf UF-Membran	[69,70]
CVD-/PVD-Verfahren zur Aufbringung leitfähiger Materialien	Sputterdeposition, Thermisches Verdampfen von Metallen	[71]
Laser- bzw. UV- induzierte Deposition leitfähigen Materials	Graphen- bzw. Goldabscheidung auf UF-Membran	[72–74]
Herstellung gesinterter Membranen aus leitfähigen Material	Membranen aus leitfähigen keramischen Werkstoffen	[75–77]
Galvanische Metallabscheidung	Nickelabscheidung auf Membran	[78,79]

Kohlenstoffbasierte ECMs wurden mit Abstand am häufigsten in den Veröffentlichungen der letzten zehn Jahre untersucht. Hierbei wurden die Membranen meist mit Kohlenstoffnanoröhrchen (Engl. Carbon Nanotubes; CNT) oder Graphennanopartikeln leitfähig gemacht [8,17,80]. An nächster Stelle folgen Membranen, welche mittels Metallen oder Metalloxiden elektrisch leitfähig gemacht wurden und an letzter Stelle folgen ECMs, welche durch die Verwendung elektrisch leitfähiger Polymere hergestellt wurden. In Tabelle 3.2 sind ausgewählte Publikationen der letzten zehn Jahre zur Anwendung und Herstellung von ECMs zur Wasseraufbereitung aufgelistet.

Tabelle 3.2: Liste zu Publikationen elektrisch leitfähiger Membranen

Methoden und Werkstoff	Anwendung	Zellpotential	Quelle
Kohlenstoffbasierte Materialien			
CNT-Polymermembran-Komposit	MF/UF/RO	3, 5, 7 V	[18,20,21,50,81–88]
Graphen-Polymermembran-Komposit	UF	3, 5 V	[74,89–92]
Sintermembran aus CNT	MF	-	[93,94]
Kohlepapier-Polymermembran-Komposit	UF	-1,-2,-3 V	[95,96]
Metalle bzw. Metalloxide			
Vollständig aus Stahl oder Silber	MF	-	[81]
Atomlagenabscheidung von Metallen	MF	-2 V	[97]
Abscheidung von Nanopartikeln auf Membran	UF	-	[98]
Stromloses Abscheiden von Metallen	MF/UF	-2, -10, -20 V	[70,78,79,99]
Sputterdeposition von Metallen	MF/UF	±2,5 V; ±5 V	[53,71,75,100–104]
Komposite-Membran aus Polymer / Edelstahlnetz	MF	-2 V	[105]
Elektrisch leitfähige Polymere			
Beschichtung mit Polypyrol	UF	-2 V	[106–108]
Komposite aus Polyanilin	UF	-1, -2 V	[67,81,109]
Leitfähige keramische Membranen			
Magnéli Ti ₄ O ₇ modifizierte Keramikmembrane	MF/UF	10, 20, 30 V	[76,77]
CNT-Keramik-Komposite	UF	-3,-2 V	[110]
Laser induzierte Au Deposition auf Glasmembran	UF/NF	-	[72]

Die Herstellung leitfähiger Membranen ist mit einigen Schwierigkeiten verbunden. Bei der Verwendung der aktuell zur Verfügung stehenden elektrisch leitfähigen Kunststoffe (Polyanilin und Polypyrol) besteht das Problem in den Stoffeigenschaften der Polymere, da diese nur schwer löslich bzw. schmelzbar sind und dadurch nicht für die Herstellung von Membranen durch herkömmliche Methoden geeignet sind [69,81]. Bei der Verwendung von Metallen zur Herstellung von leitfähigen Membranen müssen Edelmetalle verwendet werden, da es sonst zur Korrosion des elektrisch leitfähigen Materials kommen kann. Geeignete Edelmetalle, welche sich auch beim Anlegen eines Potentials nicht auflösen (bspw. Gold oder Platin) sind jedoch kostenintensiv. Die zur Erzeugung von ECMs am häufigsten eingesetzten CNT-Membranen

können relativ kostengünstig produziert werden, da sich CNT-Partikel mittlerweile relativ preiswert herstellen lassen. Ein Nachteil dieser Membranen besteht jedoch in der humantoxikologischen Relevanz von CNT-Partikeln [111,112], welche eine praktische Anwendung der CNT-Membranen zur Filtration von Trinkwasser momentan unwahrscheinlich macht.

Bis in das Jahr 2021 wurde noch von keiner technischen bzw. kommerziellen Nutzung von ECMs berichtet [8,14,15,113]. Dies liegt unter anderem daran, dass die Kosten dieser Membranen bisher noch relativ hoch sind [64], dass das Einbringen einer geeigneten Gegenelektrode in Membranmodule schwierig ist [17] und das aktuell überwiegend Flachmembranen und keine technisch günstigeren Hohlfasermembranen zur Verfügung stehen [78,85]. Obwohl das wissenschaftliche Interesse in den letzten Jahren stark zugenommen hat (siehe Abbildung 3.4), überwiegen die technologischen und wirtschaftlichen Vorteile von ECMs offensichtlich bisher noch nicht den verfahrenstechnischen Mehraufwand, den die Implementierung von ECMs in die Praxis mit sich bringen würde.

3.3 Anwendung von elektrisch leitfähigen Membranen

An der Oberfläche von elektrisch angesteuerten ECMs finden, in Abhängigkeit des angelegten Potentials, unterschiedliche physikalische und elektrochemische Prozesse statt (Abbildung 3.5). So kann es unter anderem zur lokalen Änderung des pH-Wertes, zum Ablaufen elektrochemischer Oxidations- bzw. Reduktionsreaktionen, zur Elektrosorption von Stoffen an die ECM, zur Induktion von elektrostatischen und elektrophoretischen Kräften und zur Erhöhung der Turbulenz an der Membranoberfläche durch Gasblasenbildung kommen. Auf die Membranfiltration können sich viele dieser Prozesse als vorteilhaft auswirken. Dabei sind vor allem die Verminderung von Fouling und Scaling sowie die Beeinflussung der Selektivität (Rückhalt bestimmter WIS) von Interesse.

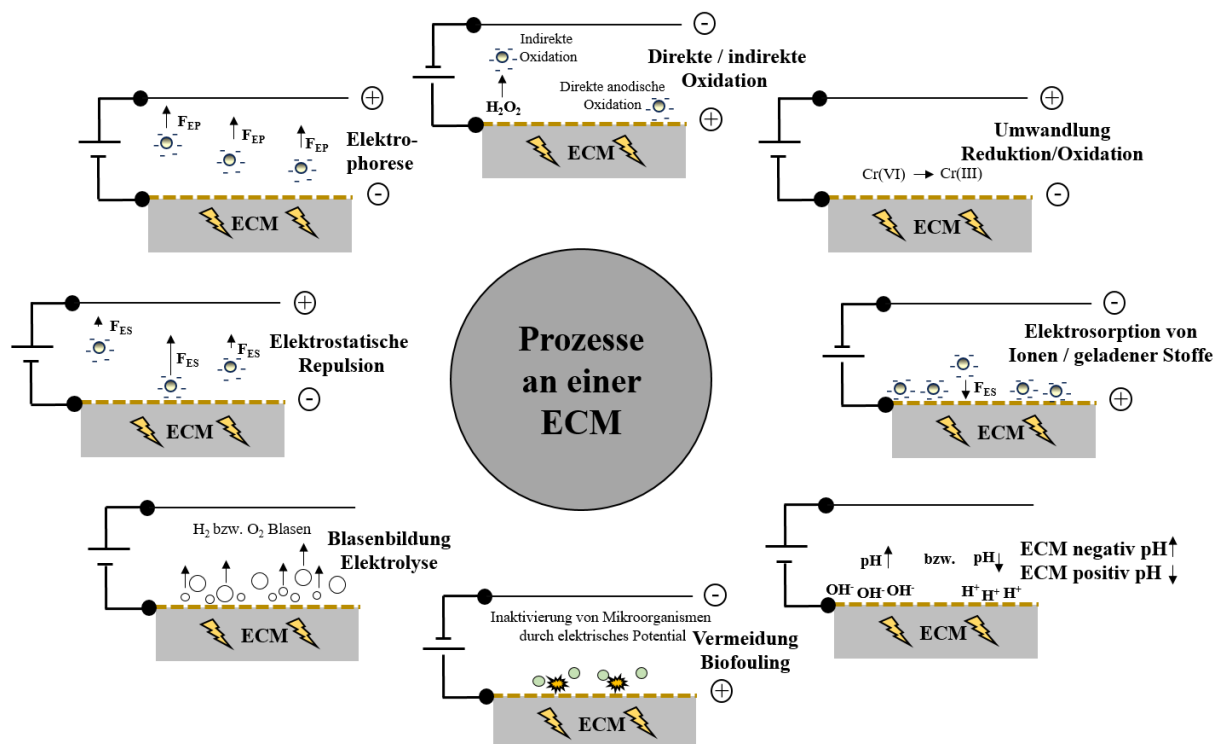


Abbildung 3.5: Prozesse an elektrisch angesteuerten Membranen, modifiziert nach [14]

Verminderung von Fouling

Durch das Anlegen eines negativen Potentials an eine ECM wirken elektrostatische und elektrophoretische Kräfte auf die vorwiegend negativ geladenen Foulants [19], sodass diese von der Membranoberfläche wegbewegt werden. Dies kann zu einer deutlichen Reduzierung von Fouling führen [16,17,65,96]. Ein weiterer Prozess, welcher zur periodischen Reinigung von gefoulten Membranen genutzt werden kann, ist die gezielte Bildung von Gasbläschen an der Membranoberfläche durch Wasserelektrolyse [16,114,115]. Durch die sich ablösenden Gasbläschen kann auch die Foulingdeckschicht abgelöst werden, was zur Erhöhung der Permeabilität der Membran führen kann.

Darüber hinaus können Foulants an einer positiv geladenen Membranoberfläche bei entsprechend hohen Potentialen oxidiert werden. Dies kann direkt durch anodische Oxidation an der ECM-Oberfläche oder indirekt durch die elektrochemische Bildung von Oxidationsmitteln wie Wasserstoffperoxid oder Hydroxylradikalen geschehen [20]. Durch Oxidation lässt sich vor allem organisches Fouling vermindern [20,21,116].

Darüber hinaus haben Studien gezeigt, dass auch Biofouling durch das Anlegen eines positiven wie auch negativen Potentials reduziert werden kann. Mikroorganismen sind demnach nicht in der Lage, einen Biofilm auf elektrisch geladenen Membranoberfläche auszubilden, was zum einen auf Elektrophorese und zum anderen auf die elektrische Inaktivierung der Mikroorganismen zurückgeführt werden kann [15,81,88].

Verminderung von Scaling

Für die Anwendung von elektrisch leitfähigen NF- bzw. RO-Membranen ist neben der Verminderung von Fouling auch die Vermeidung von Scaling durch das Anlegen eines externen Potentials möglich [14]. So wird berichtet, dass durch das Anlegen von Zellspannungen ab 1,5 V eine deutliche Verringerung des Scalings von RO-Membranen zu beobachten ist, was auf eine veränderte Zusammensetzung der EDL zurückgeführt wird [18].

Weiterhin kann Membranscaling durch elektrochemische Prozesse an der Membranoberfläche entgegengewirkt werden. Durch das Anlegen eines Potentials an die ECM kommt es zu lokalen Änderungen des pH-Wertes an der Membranoberfläche, was zur Verminderung von Scaling führen kann, da einige Scalants dabei in löslichere Spezies überführt werden [18]. Zudem können Scalingbeläge durch elektrolytische Blasenbildung von der Membran entfernt sowie Scalants direkt elektrochemisch zu löslicheren Verbindungen oxidiert bzw. reduziert werden [56,117].

Erhöhung der Selektivität

Auch die Rückhalteigenschaften von ECMs können durch das Anlegen eines externen Potentials beeinflusst werden. So kann für leitfähige UF-Membranen analog zum Fouling auch der Rückhalt für NOM und organische Makromoleküle wie Polysaccharide und Proteine durch gesteigerte Repulsion und Elektrophorese vergrößert werden, wenn ein negatives Potential an die ECM angelegt wird [19,96].

Zudem kann die Selektivität von porösen sowie dichten ECM durch elektrochemische Prozesse auf der Membranoberfläche selbst beeinflusst werden. So wurden leitfähige UF-Membranen zur Entfernung von gelösten Ionen verwendet, indem gelöste Ionen elektrochemisch in eine nicht lösliche Form überführt wurden, bevor sie die Membran passieren konnten [118,119]. Weiterhin können leitfähige poröse Membranen organische Wasserinhaltsstoffe aus dem Feed durch Oxidation entfernen [108,116]. Daneben besteht auch die Möglichkeit, geladene Substanzen durch Elektrosorption adsorptiv an die Membranoberfläche zu binden und so aus dem Feed zu entfernen [120]. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Membran regelmäßig durch Umpolen des Potentials regeneriert werden muss, um die Entfernungsraten während der Filtration aufrechterhalten zu können.

Daneben berichten einige Forschungsgruppen, dass die elektrolytisch hervorgerufene örtlich begrenzte Änderung des pH-Werts unmittelbar vor der Membranoberfläche indirekt zu einer Erhöhung des Rückhalts für bestimmte Komponenten führen kann [18,56,117]. In einem konkret betrachteten Fall konnte durch die kathodische Erhöhung des pH-Werts der Rückhalt einer elektrisch leitfähigen RO-Membran für Bor erhöht werden, indem ungeladene Bor-Spezies in eine geladene Spezies überführt wurden, welche von einer RO-Membran zurückgehalten werden konnten [56]. Darüber hinaus wurde von der Nutzbarmachung des piezoelektrischen Effektes zur Beeinflussung der Selektivität von Membranen berichtet

[14,16]. Demnach soll es möglich sein die Porengröße von Membranen mit piezoelektrischen Eigenschaften durch das Anlegen eines Potentials zu verkleinern bzw. zu vergrößern [64].

3.4 Modellierung elektrostatischer Wechselwirkungen

Neben der experimentellen Forschung wurden in den vergangenen Jahren unterschiedliche Ansätze zur Modellierung von Prozessen an elektrisch angesteuerten UF-Membranen publiziert [18–20,88]. Dabei wurde vor allem die Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek-Theorie (DLVO-Theorie) angewandt, um die Kräfte zu bilanzieren, welche auf ein Kolloid bzw. Partikel an der Phasengrenze von Feedlösung und Membran wirken. Die Kräftebilanz dient zur Abschätzung, ob sich ein Foulant an die Membran anlagert oder von der Membran abgestoßen wird [121]. Die DLVO-Theorie beschreibt dabei die Phänomene, welche zur Adhäsion oder Repulsion von Kolloiden an Oberflächen führen. Hierbei werden vereinfacht die sich überlagernden elektrostatische Repulsionskräfte (F_{ES}), Van-der-Waals-Adhäsionskräfte (F_{vdW}) und die Bornsche Abstoßung in Abhängigkeit vom Abstand der jeweiligen Oberflächen zueinander berücksichtigt (Abbildung 3.6) [122].

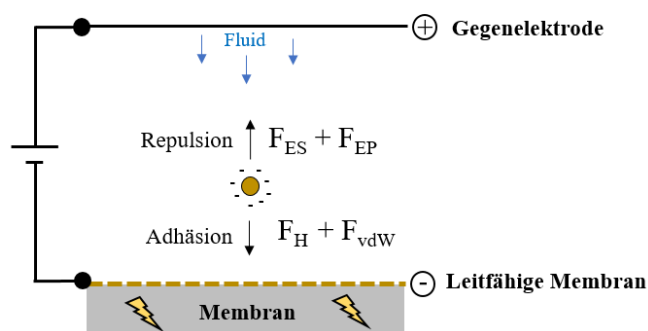


Abbildung 3.6: Kräftebilanz eines geladenen Partikels bzw. Kolloids an der Grenzfläche einer elektrisch angesteuerten Membran und Feed, F_{ES} : Elektrostatische Kraft, F_{EP} : Elektrophoretische Kraft, F_H : Hydraulische Schleppkraft, F_{vdW} : Van-der-Waals-Kräfte [20]

Bei der Membranfiltration (Abbildung 3.6) wirkt durch den Volumenfluss hin zur Membran eine zusätzliche hydraulische Schleppkraft (F_H) auf Foulants, welche durch das Gesetz von Stokes (Gl. 3.2) beschrieben werden kann. Weiterhin wirkt beim Vorhandensein eines elektrischen Feldes zwischen ECM und Gegenelektrode eine elektrophoretische Kraft F_{EP} auf ein Foulant im Feed. Daher wird die konventionelle DLVO-Theorie für die Beschreibung von Membranfouling um diese Terme (F_H und F_{EP}) erweitert [20,123]. Insgesamt kann die auf ein Foulant wirkende Kraft – in Abhängigkeit des Abstands zwischen Foulant und ECM – durch die Gleichung 3.1 bilanziert werden. In Abbildung 3.7 wird die Überlagerung der verschiedenen wirkenden Kräfte dargestellt.

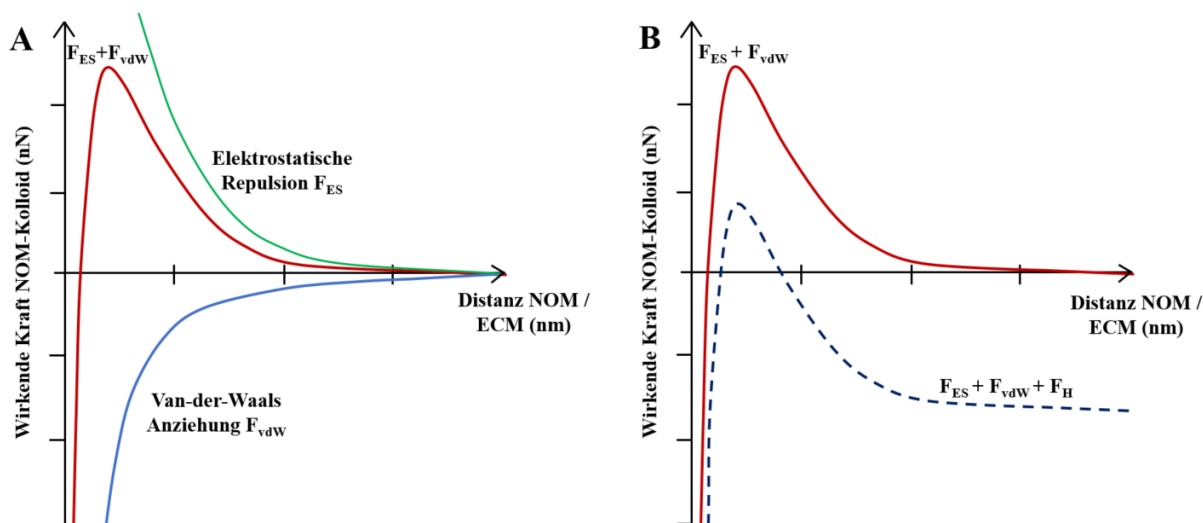


Abbildung 3.7: Kräftebilanz für ein NOM-Foulant vor der Membranoberfläche nach DLVO-Theorie; A) Kräftebilanz ohne einen Einfluss des Fluxes; B) Kräftebilanz mit dem Einfluss des Fluxes, modifiziert nach [20,122]

$$F_{ges} = (F_H + F_{vdW}) - (F_{EP} + F_{ES}) \quad (\text{Gl. 3.1})$$

- F_{ges} : Gesamt wirkende Kraft [N]
- F_H : Hydraulische Schleppkraft [N]
- F_{vdW} : Van der Waals Kraft [N]

Dabei wird die hydraulische Schleppkraft F_H wie folgt berechnet (Gl. 3.2).

$$F_H = 6\pi \cdot r_p \cdot v_w \cdot \Phi_H \quad (\text{Gl. 3.2})$$

- r_p : Radius des Foulants [m]
- v_w : Anströmgeschwindigkeit an Membran [m/s]
- Φ_H : Hydrodynamischer Korrekturfaktor [-]

Die Van-der-Waals Kräfte werden mittels der für Membranmaterial und Foulant spezifischen Hamaker-Konstante [20] berechnet (Gl. 3.3).

$$F_{vdW} = \frac{H_K \cdot r_p}{6 x^2 (1 + 5,3 (\frac{x}{\lambda}))} \quad (\text{Gl. 3.3})$$

- H_K : Hamaker-Konstante des Foulants [J]
- x : Abstand des Foulants von der Membran [m]
- λ : Wellenlänge von 100 nm [m]

Die Berechnung der elektrophoretischen Kraft F_{EP} , welche auf ein Partikel im Feed wirkt, wurde bereits in Kap. 2.2.4 (Gl. 2.9) dargestellt. Die Bestimmung der elektrostatischen Kraft F_{ES} in der Nähe und innerhalb der EDL ist komplex, da es zur Überlagerungen von mehreren Phänomenen kommt, welche das elektrische Feld bestimmen. Einerseits wird das elektrische Feld in

unmittelbarer Nähe der Membran durch den Aufbau der EDL selbst (siehe Kap. 2.2.1) und andererseits durch die Ladung (Coulombsche Gesetz) des sich nähernden Foulants beeinflusst (siehe Kap. 2.2.3). Für die Berechnung des elektrischen Feldes innerhalb der EDL kann im Normalfall die Poisson-Boltzmann-Gleichung verwendet werden, jedoch ist diese nur für geringe Ionenstärken und Oberflächenpotentiale bis etwa 200 mV anwendbar [18]. Für die Potentialverteilung einer ECM, welche höhere Oberflächenpotentiale als 200 mV aufweist, muss eine modifizierte Poisson-Boltzmann-Gleichung (Gl. 3.4) verwendet werden. Diese kann nur numerisch mit Hilfe von Software gelöst werden [18,20,50]. Dafür müssen die im Anhang beschriebenen Gleichungssysteme gelöst werden (siehe Gl. B-1 - B-6).

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon} \frac{e N_a \sum_i z_i c_i^\infty \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_b T}\right)}{1 + \sum_i \frac{c_i^\infty}{c_i^{\max}} \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_b T}\right) - 1} \quad (\text{Gl. 3.4})$$

ψ :	Oberflächenpotential	[V]
x :	Abstand von der Membranoberfläche	[m]
ε :	Permittivität des Feeds	[F/m]
k_b :	Boltzmann Konstante	[m ² / kg / K]
T :	Absolute Temperatur	[°K]
z_i :	Wertigkeit des Ions i	[-]
c_i^∞ :	Ionenkonzentration im Bulk	[mol/L]

Die Berechnung der einzelnen Terme hat gezeigt, dass die hydraulische Schleppkraft F_H und die elektrophoretische Kraft F_{EP} nicht abhängig von der Entfernung zur Membranoberfläche sind. Hingegen nehmen die Van-der-Waals-Kraft F_{vdW} und die elektrostatische Kraft F_{ES} mit geringerem Abstand zur Membranoberfläche stark zu (Gl. 2.7) und zeigen in der EDL wenige Nanometer vor der Membran ihr Maximum [18,20]. Bei der Berechnung der einzelnen Terme hat sich herausgestellt, dass die elektrophoretische Kraft F_{ES} vernachlässigt werden kann [20,88]. Beim Anlegen von moderaten Zellpotentialen (bspw. 2 V) und einem Elektrodenabstand von 2 mm liegt die elektrophoretisch wirksame Feldstärke im Feed mehr als vier Größenordnungen unterhalb der elektrostatisch wirksamen Feldstärke vor der Membranoberfläche (siehe Kap. 2.2.3). Die hydraulische Schleppkraft F_H ist abhängig vom Flux und der Größe des Foulants. Je größer der Flux bzw. der Durchmesser des Foulants, desto höher sind auch die Schleppkraft hin zur Membran und somit auch das potentielle Fouling. In Abbildung 3.8 werden die durch Dudchenko et al. [50] und Thamaraiselvan et al. [20] durchgeführten Berechnungen für die auf ein Alginat-Partikel (bzw. Bakterium) wirkenden Kräfte während der UF mit einem Flux von 20 L/(m² h) dargestellt. Demnach führt das Anlegen eines negativen Potentials zur Vergrößerung der Abstoßungskraft, das Anlegen eines positiven Potentials hingegen führt dazu, dass sich ein Alginat-Partikel (bzw. Bakterium) an die Membran anlagert. Die auf ein Alginat-Partikel wirkende Kraft liegt nach den Modellierungsrechnungen in der Größenordnung von wenigen Nanonewton.

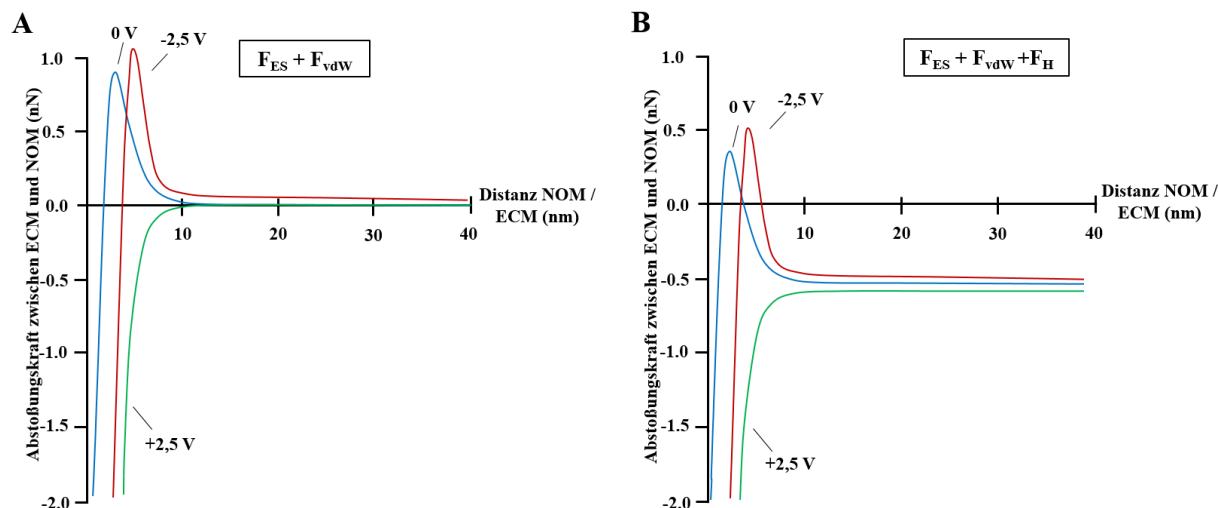


Abbildung 3.8: Modellierung der auf ein Foulant wirkenden Kräfte nach der DLVO-Theorie, elektrostatischen Kraft F_{ES} , Van-der-Waals Kräften F_{vdW} (A) und zusätzlich der hydraulischen Schleppkraft F_H (B) für ein negativ geladenes Partikel an der Phasengrenze einer elektrisch angesteuerten UF-Membran, Flux von 20 LMH modifiziert nach [18,20]

Grenzen der Modellierung elektrostatische Wechselwirkungen an einer ECM

Der oben beschriebene Modellansatz zur Bewertung der elektrostatischen Wechselwirkungen berücksichtigt jedoch einige entscheidende Aspekte nicht. So geht der Einfluss der sich an der Phasengrenze ausbildenden Konzentrationspolarisation nicht in das Modell ein. Weiterhin ist bisher wenig darüber bekannt, was tatsächlich in der EDL einer Elektrode geschieht, wenn ein Potential angelegt wird. Wahrscheinlich kommt es zu einer spezifischen Adsorption von Ionen (siehe Kap. 2.2.1) an der Membranoberfläche [48,49], was wiederum einen starken Einfluss auf die sich ausbildende EDL hat. Auch berücksichtigen die aktuellen Modelle nicht den Einfluss der intrinsischen Ladung der ECM auf das Oberflächenpotential. Darüber hinaus wurden in den bisherigen Studien keine realen Wässer mit einer diversen NOM-Matrix untersucht, sondern einzelne Modellsubstanzen wie Polysaccharide oder Proteine, für welche die notwendigen chemischen Parameter für die Modellierung bekannt sind. Aus diesen Gründen sind praktische Versuche unerlässlich, um tiefergehend zu verstehen, welchen Einfluss das Anlegen eines externen elektrischen Potentials an eine ECM auf die Filtration tatsächlich hat.

4 Material und Methoden

4.1 Verfahren zum Aufbringen von dünnen Metallschichten auf Membranen

Für die Aufbringung von ultra-dünnen Metallschichten im Bereich von wenigen Nanometern stehen zahlreiche Verfahren zur Verfügung (siehe auch Kap. 3.2). Dabei eignen sich für die Beschichtung von Polymermembranen z. B. Verfahren der chemischen (engl. Chemical Vapour Deposition, CVD) und physikalischen Gasphasenabscheidung (engl. Physical Vapour Deposition, PVD). Die geläufigsten Methoden für die Erzeugung von dünnen Metallschichten sind das thermische Verdampfen und die Sputterdeposition von Metallen, welche technisch seit Jahrzehnten in verschiedenen Bereichen der Industrie und Technik etabliert sind. In der vorliegenden Arbeit wird die weitverbreitete und auch in kleinem Maßstab relativ einfach durchführbare Methode der Sputterdeposition verwendet, um eine elektrisch leitfähige Metallschicht auf der Trenn- und Stützschiicht von Flachmembranen abzuscheiden.

Zur Erzeugung einer porösen und elektrisch leitfähigen Schicht wurden in Voruntersuchungen gemeinsam mit dem Helmholtz-Zentrum-Dresden-Rossendorf (HZDR) unterschiedliche Metalle wie Aluminium, Titan und Gold auf Polymerflachmembranen aufgesputtert. Anschließende Filtrationsversuche haben gezeigt, dass prinzipiell alle gewählten Materialien zur Erzeugung von wasserdurchlässigen und elektrisch leitfähigen Metall-Polymer-Komposit-Membranen geeignet waren. Beim Anlegen von elektrischen Potentialen an die unterschiedlichen Membranen hat sich jedoch gezeigt, dass sich die Goldbeschichtung elektrochemisch am stabilsten verhält. Darüber hinaus sind die Anforderungen an die Sputterdeposition von Gold geringer als für die anderen Metalle, was es ermöglicht hat, die Beschichtung an einem konventionellen Sputtercoater für die REM-Probenvorbereitung an der TUHH selbstständig durchzuführen (Sputter Coater SCD 005, Baltec). Aus diesen Gründen wurden die in dieser Arbeit untersuchten Membranen mit Gold besputtert.

4.2 Membranen und Membrancharakterisierung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden, nach einem umfänglichen Screening unterschiedlicher Flachmembranen, jeweils eine negativ geladene und eine positiv geladene UF-Membranen ausgewählt. Bei der negativ geladenen Membran handelt es sich um die UP150 (Polyethersulfon, Microdyn-Nadir GmbH) und bei der positiv geladenen Membran um die M5 (Polyamid, i³ membrane GmbH). Nach erfolgter Beschichtung der Membranen wurde untersucht, inwiefern sich die Eigenschaften der Membran geändert haben. Hierfür wurden die Polymermembranen entsprechend einschlägigen Methoden vor und nach der Goldbeschichtung charakterisiert. Dabei wurden die Membranen u. a. hinsichtlich ihrer Permeabilität, Hydrophilie, inneren spezifischen Oberfläche und ihrer Oberflächenladung (Zetapotential) untersucht.

4.2.1 Flux und Permeabilität

Der Flux kennzeichnet den Volumenfluss pro Membranfläche. Er ergibt sich nach Gleichung 4.1. Der Flux durch eine Membranen ist abhängig von der Viskosität des Feedwassers und daher auch von der Temperatur des Feeds [9]. Um diesen Umstand zu berücksichtigen, wurde in der vorliegenden Arbeit mit einer konstanten Temperatur von 20 °C gearbeitet.

$$J = \frac{\dot{V}}{A_{Membran}} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

J :	Membranflux	$[\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1}]$
$A_{Membran}$:	Membranfläche	$[\text{m}^2]$
\dot{V} :	Volumenstrom durch die Membran	$[\text{L h}^{-1}]$

Die Permeabilität K_W einer Membran ergibt sich aus dem Quotienten von Flux und Transmembranen Druck (TMP).

$$K_W = \frac{J}{\Delta p} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

K_W :	Membranpermeabilität	$[\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}]$
Δp :	Transmembraner Druck	$[\text{bar}]$

4.2.2 Bestimmung der Hydrophilie mittels Kontaktwinkelmessung

Neben der Porengrößenverteilung und der Porosität einer Membran hat die Hydrophilie der Membranoberfläche einen Einfluss auf die Permeabilität [9]. Zur Messung der Hydrophilie hat sich die Kontaktwinkelbestimmung etabliert. Je geringer der Kontaktwinkel ist, desto höher ist die Hydrophilie bzw. Benetzbarkeit der Membranoberfläche [4]. In der vorliegenden Arbeit wurde die Captive-Bubble-Methode zur Messung verwendet [124]. Bei dieser Methode wird der Kontaktwinkel mit Hilfe eines Luftbläschens (Volumen von 5 μL) ermittelt, welches an eine unter Wasser getauchte horizontal angeordnete Membran anhafte. Details zur Methode findet man bei Baek et. Al. [53,124].

4.2.3 Bestimmung der spezifischen inneren Oberfläche durch BET-Messung

Die massenspezifische innere Oberfläche der Membranen wurde mittels der Brunauer–Emmett–Teller-Methode (BET-Methode) mit dem Gerät Tristar/ASAP 201 (Micromeritics Instrument Corp., Norcross, USA) bestimmt. Dabei wurden jeweils 0,2 g der Membranproben (UP150, UP150+Au; M5, M5+Au) bei 77 K mit Stickstoff als Adsorptiv vermessen.

4.2.4 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

Mittels Rasterelektronenmikroskop (REM) können Feststoffoberflächen abgebildet und mit einer Bildauswertungssoftware analysiert werden. Die Aufnahmen wurden mit Gerät Zeiss Leo Gemini 1530 (Carl Zeiss AG, Oberkochen) durchgeführt. Vor der Mikroskopie wurden die Membranen mit 1,5 nm Gold besputtert, um einen Kontrast herzustellen (Sputter Coater SCD 005, Baltec). Die Beschleunigungsspannung lag bei 2,0 kV.

4.2.5 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Durch die Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR) können Polymere hinsichtlich ihrer funktionellen Gruppen charakterisiert werden. Dafür wurde im Rahmen dieser Arbeit das Gerät Alpha P der Firma Bruker (Billerica, USA) verwendet. Die Messungen wurden teils am Helmholtz-Zentrum Geesthacht durchgeführt.

4.2.6 Zetapotential

Das Zetapotential der Membranoberfläche wurde dem Gerät „Surpass“ von Anton Paar GmbH (Graz, Österreich) bestimmt. Dabei wurden eine Ionenstärke von 1 mmol/L durch Zugabe von KCl eingestellt und pH-Werte von pH 3-9 untersucht. Hierbei wird die in Kap. 2.2.2 beschriebene Strömungspotential-Methode angewandt [43,125]. Die zu untersuchenden Membranen wurden vor der Analyse 24 Stunden in Reinstwasser gelagert und anschließend in 20 mm x 10 mm Streifen geschnitten, bevor sie für die Untersuchung in einer Spaltzelle angeordnet wurden [71].

4.3 Elektrochemische Charakterisierung der Membranen

4.3.1 Elektrische Leitfähigkeit der Membranen

Die Flächenleitfähigkeit von Membranen wurde durch eine Vierpunktmessung unter Anwendung der Van-der-Pauw-Methode ermittelt [115]. Der Vorteil gegenüber einer herkömmlichen Zweipunktmessung der Leitfähigkeit liegt in der Formunabhängigkeit dieser Methode. Der Messaufbau wird in Abbildung 4.1 dargestellt. Dabei werden zunächst vier frei gewählte Messpunkte (A, B, C, D) auf der leitfähigen Membran mit vier Messspitzen kontaktiert. Anschließend wird ein Potential zwischen den Punkten A und B angelegt, wobei der fließende Strom I_{AB} gemessen wird. Unterdessen wird der Potentialabfall U_{CD} zwischen den Punkten C und D gemessen. Analog zu diesem Vorgang wird anschließend auch I_{AD} und U_{BC} bestimmt. Unter Anwendung des Ohm'schen Gesetzes werden die Widerstände $R_{AB,DD}$ und $R_{BC,DA}$ ermittelt. Mit diesen Werten und der Gleichung 4.3 kann der spezifische Widerstand ρ [Ω m] berechnet werden. Wenn der spezifische Widerstand durch die Dicke d der leitfähigen Schicht der Membran dividiert wird, ergibt sich die Flächenleitfähigkeit R_F [Ω]. Der Kehrwert des spezifischen Flächenwiderstands ergibt wiederum die elektrische Leitfähigkeit in der Einheit [S/m].

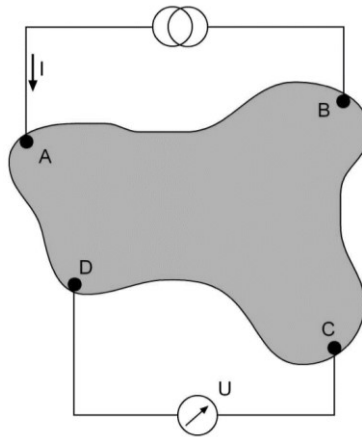


Abbildung 4.1: Flächenleitfähigkeit mit Vierpunktmethode nach Van-der-Pauw, modifiziert nach [81]

$$\rho = \frac{\pi \cdot d}{2 \ln 2} \cdot \frac{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}}{2} \cdot f \left(\frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right) \quad (\text{Gl. 4.3})$$

ρ :	Spezifischer Widerstand der Membranprobe	[Ω]
d :	Dicke der leitfähigen Schicht	[m]
R :	Elektrischer Widerstand zwischen Messpunkten	[Ω]
f :	Korrekturfaktor	[-]

Der Korrekturfaktor f für die Berechnung des spezifischen Widerstands wird mit Hilfe eines Nomogramms ermittelt (Abbildung A.1) [126]. Weiterführende Angaben zur Durchführung der Messung können der Literatur entnommen werden [81,126,127].

Für die Messung der Leitfähigkeit wurden die goldbeschichteten M5- und UP150-Membranen zuvor mit Reinstwasser gespült. Anschließend wurden sie im feuchten Zustand vermessen. Dabei wurden runde Membranproben mit einem Durchmesser von 63 mm verwendet. Zur Durchführung der Vierpunktmessung wurden Stromstärken zwischen 1 mA und 10 mA angelegt (Digistant 4422, Burster Präzisionsmeßtechnik GmbH). Der Potentialabfall wurde dabei mittels eines Multimeters gemessen (VC 870, Voltcraft GmbH).

4.3.2 Cyclovoltammetrie und Drei-Elektroden-Anordnung

Während der elektrisch unterstützten Filtrationsversuche wurde die ECM in einer Zwei-Elektroden-Anordnung angesteuert (siehe auch Kap. 2.3.1). Bei dieser Elektrodenanordnung war das Potential, welches an der Trennschicht der Membran anlag nicht bekannt, sondern lediglich das Klemmpotential. Um das an der Trennschicht tatsächlich anliegende Potential besser abschätzen zu können, wurden daher Cyclovoltammetrie-Versuche (Abbildung 4.2) mit den beschichteten UP150 und M5-Membranen im Becherglas durchgeführt [42]. Dabei wurde mit Hilfe einer Ag/AgCl-Referenzelektrode (Xylem Analytics GmbH) eine Drei-Elektroden-Anordnung verwendet, um abzuschätzen, wie sich das angelegte Zellpotential auf die jeweiligen Elektroden verteilt. Um möglichst ähnliche Bedingungen bei Cyclovoltammetrie und den Filtrationsversuchen zu gewährleisten, wurde als Elektrolytlösung ein SRNOM-Feed mit 3 mg/L TOC, 1 mmol/L NaCl und pH 7 gewählt (siehe auch Tab. 4.1). Die Cyclovoltammetrie wurde mit einem Potentialvorschub von 50 mV/s durchgeführt, wobei ein Potentialbereich von 0 bis +1,5 V vs. Ag/AgCl untersucht wurde [50].

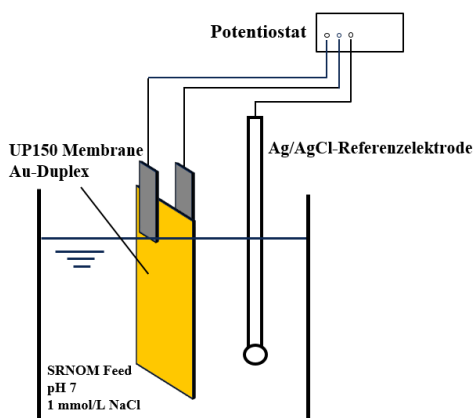


Abbildung 4.2: Cyclovoltammetrie Gold-Duplex-Membran mit einer Ag/AgCl-Reference-Elektrode

4.3.3 Messung des elektroosmotischen Flusses

Der elektroosmotische Fluss wurde in der Membrantestzelle (CF042, Sterlitech Corp., USA) gemessen, welche auch für die Filtrationsversuche verwendet wurde (siehe Kap. 4.5). Hierbei wurde der Permeatfluss lediglich durch das Anlegen eines elektrischen Potentials an die duplexbeschichtete Membran hervorgerufen. Die Feedpumpe war während des Versuchs ausgeschaltet. Vor der Messung wurde darauf geachtet, dass der Füllstand des Feedbehälters auf demselben Höhenniveau lag wie der Auslauf des Permeatschlauches, um einen Einfluss des hydrostatischen Druckes auf den Versuch zu vermeiden. Der Fluss durch die Membran wurde mit der Digitalwaage (PCB 3500, Kern GmbH; Abbildung 4.5) gemessen. Der Feed bestand aus 1 mmol/L NaCl und der pH wurde auf 7 eingestellt [13,53].

4.4 Feed Lösungen

4.4.1 NOM-Modellsubstanzen

Nahezu alle Grund- und Oberflächenwässer besitzen eine große Bandbreite an unterschiedlichsten gelösten sowie partikulären organischen Substanzen [33]. Die Hauptbestandteile der NOM-Matrix bestehen aus biologisch schwer abbaubaren Huminstoffen, Proteinen, Polysacchariden und anderen Biopolymeren (siehe auch Kap. 2.1.5) [34]. Daher wurden für die Filtrationsversuche unterschiedliche Feedlösungen verwendet, welche die verschiedenen Bestandteile einer natürlichen NOM-Matrix abbilden sollen (Tabelle 4.1). Die Huminsäure (SAHA; Sigma Aldrich, USA) steht stellvertretend für den stark negativ geladenen Bestandteil der NOM Matrix [39,128,129]. Als Modellsubstanz zur Abbildung von Proteinen wurde Rinderserumalbumin (BSA; Sigma Aldrich, USA) und zur Abbildung von Polysacchariden Natriumalginat (Sigma Aldrich, USA) als Foulant verwendet. Darüber hinaus wurde Suwannee River NOM (SRNOM; International Humic Substances Society, USA, 2R101N) und Oberflächenwasser des Hohlohsees (HSNOM; Schwarzwald, Baden-Württemberg) verwendet, um die gesamte Bandbreite der aquatisch vorkommenden NOM innerhalb eines Feeds abzubilden.

Die in dieser Arbeit verwendeten NOM-Modellsubstanzen wurden durch vorangegangene Arbeiten am Institut für Wasserressourcen und Wasserversorgung (TU Hamburg) bereits weitgehend charakterisiert [37,39]. Die Zusammensetzung der einzelnen Feedlösungen werden in Tabelle 4.1 hinsichtlich der Größe der Foulants, der negativen Ladungsdichte (gemessen als Acidität [39,128,129]) und Aromatizität (gemessen als SUVA [39,130]) beschrieben. Weiterhin wurde zu allen Feedlösungen 1 mmol/L NaCl hinzugegeben, um die Ionenstärke anzuheben und der pH-Wert durch Zugabe von NaOH oder HCl auf pH 7 eingestellt.

Tabelle 4.1: NOM-Modellsubstanzen und Feedlösungen, Daten von [39];*Medianwert

Feed	Typ	DOC / mg L ⁻¹	Molekülgröße / kDa	SUVA / L mg ⁻¹ m ⁻¹	Acidität/ mmol g C ⁻¹
SAHA	Huminsäure	3.0	0,4-200 (*107)	10,3	13,6
SRNOM	Model NOM	3.0	0,4-200 (*1,5)	3,9	11,5
HSNOM	Oberflächenwasser	20.8	0,4-200 (*2)	4,9	10,7
BSA	Protein	1.8	67	0,18	7,6
Alginat	Polysaccharid	2	200-2000	-	9,8

4.4.2 Ionischer Farbstoff

Als negativ geladener ionischer Farbstoff wurde der Triphenylmethanfarbstoff Brillantblau (BB; Sigma Aldrich, USA) verwendet, welcher eine Molmasse von 793 g/mol aufweist. Das Farbstoffmolekül besitzt drei Sulfongruppen (Abbildung 4.3), welche bei neutralen pH-Werten aufgrund eines niedrigen pK_S-Wertes (pK_S der Sulfongruppe = 1) deprotoniert vorliegen [131] und zu einer starken negativen Ladung des Moleküls führen. Die Bilanzierung der

Elektrosorption und –desorption von BB wurde photometrisch (DR5000 Photometer, Hach Lange) bei einer Wellenlänge von 629 nm durchgeführt. Um die Ionenstärke der BB-Feedlösungen anzuheben, wurden jeweils 1 mmol/L NaCl dosiert. Der pH-Wert des BB-Feeds wurde durch Zugabe von NaOH auf pH 7 angehoben.

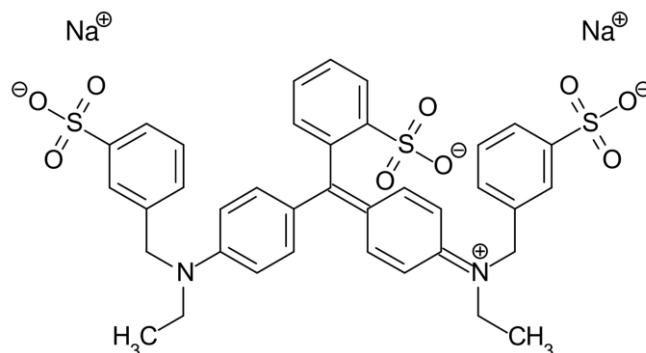


Abbildung 4.3: Ionische Farbstoffe Brillantblau, $M=793 \text{ g/mol}$

4.5 Membrantestzelle

Für die Deadend- und Crossflow-Filtrationsversuche wurde eine Testzelle mit einer aktiven Membranfläche von 42 cm^2 verwendet (CF042, Sterlitech Corp., USA). Die leitfähige Membran und die Gegenelektrode wurden über in der Zelle eingeklebte Titanfolien angesteuert (Abbildung 4.4). In die Zelle wurden Flachmembranen mit Abmessungen von $100 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$ eingelegt. Das Potential wurde mittels eines Potentiostaten (PGU, IPS Elektroniklabor GmbH) an die Membran in einer Zwei-Elektroden-Anordnung angelegt, da eine Referenzelektrode nicht in das System zu integrieren war.

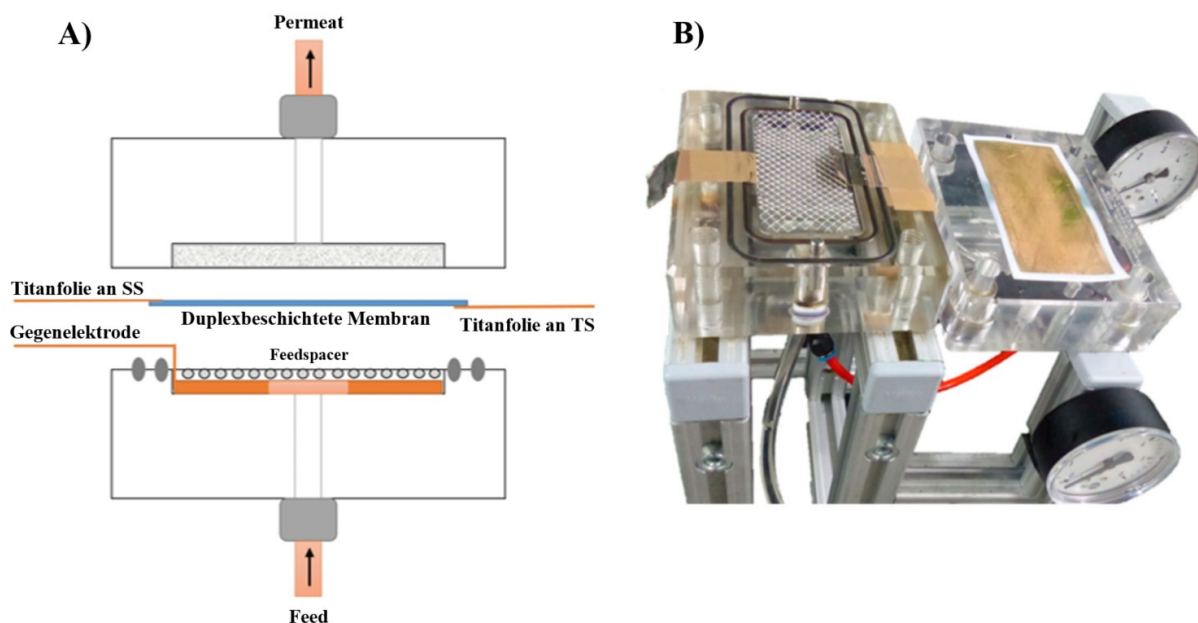


Abbildung 4.4: Membrantestzelle; A) Schematischer Aufbau; B) Foto geöffneter Testzelle mit duplexbeschichteter Membran

Ziel der Filtrationsversuche war es, zu bewerten, inwiefern die Membranfiltration von NOM-haltigem Feedwasser durch das Anlegen eines elektrischen Potentials an die ECM beeinflusst werden kann. Dafür wurde der Einfluss mehrerer Parameter geprüft. Zum einen wurde die Feedlösung hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und wasserchemischer Parameter wie der Ionenstärke und pH variiert und zum anderen wurden unterschiedliche elektrische Potentiale während der Filtration an die Membran angelegt. Darüber hinaus wurde der Einfluss der intrinsischen Ladung der Membran untersucht.

In weiteren Versuchen wurde der Einfluss der Elektrodenkonfiguration untersucht. Dabei wurden Filtrationsexperimente mit sonst identischem Aufbau zum einen mit der Duplexkonfiguration und zum anderen mit der konventionellen GE-Konfiguration (bestehend aus ECM und Gegenelektrode) durchgeführt (siehe Kap. 3.1).

4.6 Crossflow-Filtration

Durch elektrostatische Repulsion hervorgerufene Effekte bei der Ultrafiltration können vorrangig im CF-Betrieb beobachtet und somit bewertet werden. Im DE-Betrieb würde eine Steigerung des Rückhalts oder die Verminderung von Fouling durch das Phänomen der Konzentrationspolarisation (siehe auch Kap. 2.1.3) überdeckt werden [132]. Aus diesem Grund wurden die elektrorepulsiven Filtrationsversuche vorrangig im CF-Betrieb durchgeführt. Da die NOM eine negative Ladung aufweisen, wurden in den CF-Versuchen auch die leitfähige UF für die Versuche zur Elektrorepulsion mit negativen Potentialen angesteuert.

4.6.1 Versuchsaufbau für die Crossflow-Filtration

Für die CF-Versuche wurde ausschließlich die intrinsisch negativ geladene duplexbeschichtete UP150 verwendet. In Abbildung 4.5 ist das Fließbild der CF-Versuchsanlage dargestellt. Der Permeatfluss wurde mit Hilfe einer digitalen Waage (PCB 3500, Kern GmbH) durch eine Softwareaufzeichnung (Kern Balance Connection, Kern GmbH) ermittelt. Der TMP wurde über eine manuell regelbare Zahnradpumpe (MCP-Z Ismatech, Cole-Parmer GmbH) aufgebracht und bei $TMP = 1$ bar konstant gehalten. Gleichzeitig wurde die CF-Geschwindigkeit tangential zur Membran über einen regelbaren Schwebekörper-Durchflussmesser (KFR, Kobold GmbH) auf 0,16 m/s eingestellt. Das Permeat wurde in festgelegten Intervallen beprobt, um den Rückhalt der Membran zu bestimmen. Das Volumen des Feedtanks betrug 20 L und das Retentat sowie das Permeat wurden zurück in den Feedtank geführt, sodass von einer konstanten Feedkonzentration ausgegangen wurde. Die Temperatur des Feeds betrug 20-22 °C. Zusätzlich wurde während der Filtration der pH-Wert und die elektrische Leitfähigkeit des Permeats überwacht (LF 315 und pH 340i, WTW GmbH).

Während der Filtration wurden über den Potentiostaten ein festgelegtes Potential zwischen der Trenn- und Stüttschicht der Membran angelegt. Darüber hinaus gab es auch die Möglichkeit das Potential zwischen Trennschicht der Membran und einer im Feed platzierten Gegenelektrode anzulegen (Abbildung 4.4-B).

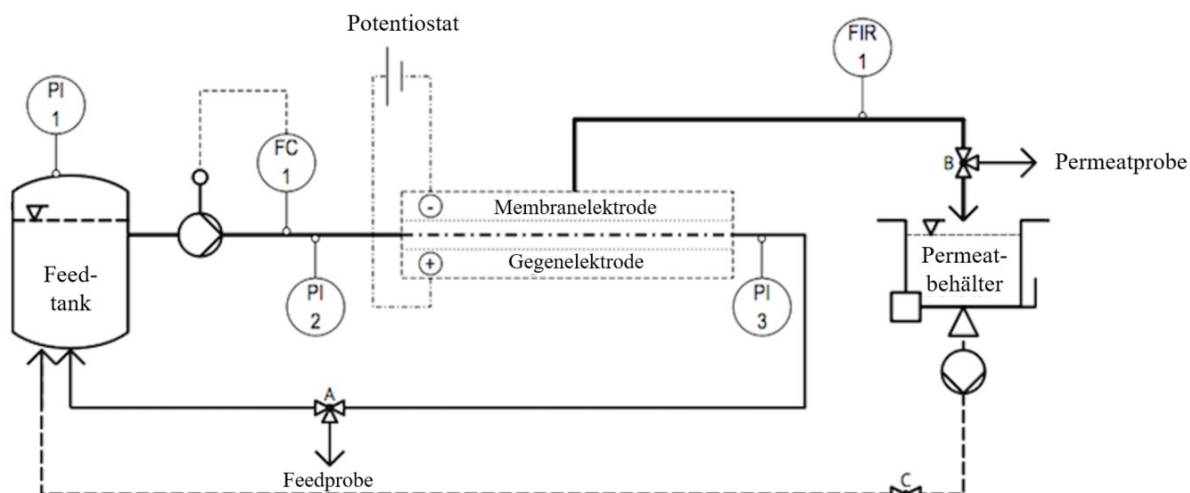


Abbildung 4.5: R&I Fließbild der Versuchsanlage für die Crossflow-Filtration

Für die CF-Filtration wurden die Feedlösungen mit den Modell-NOMs Alginat, BSA und Huminsäure (SAHA) sowie die aquatischen SRNOM und HSNOM verwendet (siehe auch Tabelle 4.1).

Der Rückhalt aller filtrierten NOM-Substanzen (siehe Tabelle 4.1) wurde mittels TOC-Analyzer (Shimadzu, TOC-L CPH) bestimmt. Zusätzlich wurde für die aquatischen NOM der Rückhalt photometrisch gemessen (DR5000, Hach-Lange GmbH). Bei der Wellenlänge von 254 nm (UV_{254}) werden Doppelbindungen detektiert und bei 436 nm (UV_{436}) wird die durch NOM verursachte Gelbfärbung gemessen [37]. Vor allem der Wert der UV_{254} -Adsorption korreliert gut mit dem TOC und wurde daher als simple und zuverlässige Methode zur Messung der NOM-Entfernung angewendet [19,133].

4.6.2 Einfluss von Potential, Ionenstärke und pH-Wert auf die Elektrorepulsion

Für die Untersuchungen zum Einfluss des angelegten Potentials, des pH-Wertes und der Ionenstärke auf die Elektrorepulsion wurde der SRNOM-Feed verwendet. Dabei wurde zum einen der pH-Wert zwischen pH 4, pH 7 und pH 10 variiert, während die Ionenstärke bei 1 mmol/L konstant blieb. Zum anderen wurde bei einem konstanten pH von 7 die Ionenstärke zwischen 0,1 mmol/L, 1 mmol/L, 10 mmol/L und 100 mmol/L variiert.

4.6.3 Einfluss der Elektrodenkonfiguration

Für die Untersuchungen zum Einfluss der Elektrodenkonfiguration wurde der HSNOM-Feed gewählt. In diesem Fall wurde für eine bessere Vergleichbarkeit der beiden Filtrationsversuche ein konstanter Flux von 100 L/(m² h) verwendet, wobei der TMP kontinuierlich geregelt wurde, um den gewünschten Flux aufrechterhalten zu können [53].

4.7 Deadend-Filtration

Im Gegensatz zu den CF-Filtrationsversuchen, bei welchen die Elektrorepulsion von NOM zum im Vordergrund stand, wurden die Versuche zur elektrosorptiven Entfernung von NOM im DE-Betrieb durchgeführt. Diese Verfahrensweise ist möglich, da bei der adsorptiven Entfernung der NOM die Konzentrationspolarisation den Separationsmechanismus nicht maßgeblich beeinflusst (siehe auch Kap. 2.1.3).

4.7.1 Versuchsaufbau für die Deadend-Filtration

Für die DE-Filtrationsversuche wurde grundsätzlich die intrinsisch positiv geladene duplex-beschichtete M5-Membran verwendet. Für die DE-Filtration wurde ein im Vergleich zur CF-Filtration vereinfachter Aufbau ohne Rezirkulation verwendet (Abbildung 4.6). Weiterhin wurde für die DE-Versuche die photometrische In-situ-Messung des Permeats in den Versuchsaufbau integriert, um die Elektrosorption und -desorption quantifizieren zu können. Dafür wurde der Versuchsaufbau um ein kontinuierlich messendes Photometer (DR5000, Hach-Lange GmbH) und eine Durchflussküvette (10 mm, Hellma GmbH), welche im Permeatstrom angeordnet wurde, erweitert.

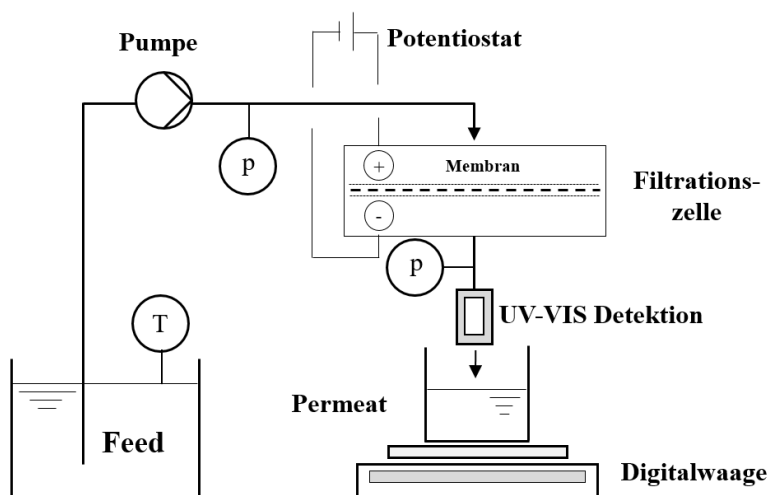


Abbildung 4.6: Deadend-Versuchsaufbau mit in-situ UV-VIS Messung, modifiziert nach [13]

Während der Filtration wurden positive und negative Zellpotentiale von 2,5 V an die Membran angelegt, um Elektrosorption und Elektrodessorption hervorzurufen. Für die DE-Versuche wurden SAHA, SRNOM und HSNOM als NOM-Modellsubstanzen und darüber hinaus der ionische BB-Farbstoff als Feedlösung filtriert. Dabei wurde der Flux für die Filtration der NOM bei 100 L/(m² h) und für den BB-Farbstoff bei 240 L/(m² h) konstant gehalten. Die unterschiedlichen Flux-Werte können damit begründet werden, dass sich der BB-Farbstoff im Vergleich zu den NOM-Modellsubstanzen schneller an die Membran adsorbieren bzw. von der Membran desorbieren ließ, was einen höheren Flux während der BB-Filtration zuließ. Die unterschiedlichen Flüsse lassen einen direkten Vergleich der elektrosorptiven UF von NOM und BB nicht zu, was jedoch auch nicht das Ziel der Versuche war.

Aufgrund des konstanten Fluxes konnte die Menge an adsorbiertem und desorbiertem Material photometrisch quantifiziert werden, indem die Flächeninhalte der UV-VIS-Peaks berechnet wurden (Gl. 4.4). Dabei repräsentieren negative Werte die Masse an adsorbiertem und positive Werte die Masse an desorbiertem Material.

$$m_{ads} = \int_0^V (c_0 - c_p) dV \quad (\text{Gl. 4.4})$$

m_{ads} :	Masse an adsorbiertem bzw. desorbiertem Material	[mg]
V :	Filtriertes Volumen	[L]
c_0 :	Konzentration des Feeds	[mg/L]
c_p :	Konzentration des Permeats	[mg/L]

Für die Messung von NOM wurde die UV₂₅₄-Absorption des Permeats in der Durchflussküvette alle 4 Sekunden gemessen. Für die Messung des BB-Farbstoffes wurde die Absorption bei einer Wellenlänge 629 nm gemessen bei ansonsten unverändertem Versuchsaufbau.

4.7.2 Intrinsische vs. elektrosorptive Adsorptionskapazität

Um die intrinsische Adsorptionskapazität der intrinsisch positiv geladenen M5-Membran zu bestimmen, wurden der SRNOM und BB-Feed mit einer unbenutzten M5-Membran filtriert, ohne dass dabei ein externes Potential angelegt wurde. Darauf folgend wurde der gleiche Versuch unter dem Anlegen eines positiven Potentials an die Trennschicht durchgeführt, um die intrinsische Adsorption mit der elektrosorptiven Adsorption zu vergleichen. Bei allen nachfolgenden Filtrationsversuchen mit der M5-Membran wurde zunächst die intrinsische Adsorptionskapazität durch vorhergehende Filtration erschöpft, bevor die Membran für einen Versuch verwendet wurde [13].

4.7.3 Desorption von BB und SRNOM durch negatives Potential vs. Aufsalzung

Die auf der Membran intrinsisch adsorbierten SRNOM- und BB-Kolloide bzw. -Moleküle können durch das Spülen der Membran mit hohen Ionenstärken (bspw. 2 mol/L NaCl) desorbiert werden [134], da bei hohen Ionenstärken die elektrostatische Anziehungskräfte zwischen negativ geladenen SRNOM bzw. BB und positiv geladener Membran stark verringert werden [135]. Vor den Desorptionsversuchen wurde über die Membran 30 Minuten lang mit dem SRNOM- und BB-Feed bei einem Flux von 100 L/(m² h) filtriert. Danach wurden die Substanzen zum einen durch das Anlegen eines negativen Potentials an die Trennschicht (2,5 V Zellspannung) und zum anderen durch das Spülen der Membran mit einer 2 molaren NaCl Lösung desorbiert.

4.7.4 Elektrosorption und -desorption von BB und NOM Modellsubstanzen

Die Elektrosorption und -desorption von BB und NOM Modellen wurde durch das abwechselnde Anlegen von positivem und negativem Potential an die Membran erreicht. Dabei wurde die Elektrosorptionsdauer (+2,5 V Zellpotential) während der Filtration zwischen 2,5/5/10 und 20 Minuten variiert. Nach jedem Elektrosorptionsintervall wurde das Potential jeweils umgepolt, um die Desorption der Substanzen zu bewirken. Darüber hinaus wurde während der Filtration der Einfluss des elektroosmotischen Flusses auf den Flux untersucht, indem der jeweils für konstanten Flux notwendige TMP aufgezeichnet wurde [13].

4.7.5 Einfluss der Ionenstärke und des pH-Wertes auf die elektrosorptive UF

Durch die Variation der Ionenstärke des BB und SRNOM-Feeds sollte untersucht werden wie sehr die Elektrosorption von der Ionenstärke abhängig ist. Dafür wurde dem BB und SRNOM-Feed jeweils 0, 1, 10 und 100 mmol/L NaCl hinzugegeben, wobei der pH-Wert auf pH 7 gehalten wurde. Nachfolgend wurde die elektrosorptive Sorptionskapazität der M5-Membran bei den unterschiedlichen Ionenstärken untersucht. Analog dazu wurde auch der pH-Wert des BB und SRNOM-Feeds zwischen pH 4, pH 7 und pH 10 variiert, während die Konzentration der Hintergrundionen mit 1 mmol/L NaCl konstant blieb.

4.7.6 Einfluss der intrinsischen Ladung des Membranpolymers

Um den Einfluss der positiven bzw. negativen intrinsischen Ladung der Membran auf die Elektrosorption bzw. -desorption zu untersuchen, wurde die M5-Membran (intrinsisch positiv geladen) mit der UP150-Membran (intrinsisch negativ geladen) verglichen. Dafür wurde der SRNOM Feed bei pH 7 und 1 mmol/L NaCl bei einem konstanten Flux von 100 L/(m² h) filtriert. Dabei wurden positive und negative Potentiale an die Membran angelegt, um Elektrosorption und -desorption hervorzurufen.

4.7.7 Einfluss der Elektrodenkonfiguration auf die Elektrosorption bzw. -desorption

Zur Bewertung des Einflusses der Elektrodenkonfiguration auf den Prozess der Elektrosorption und Elektrodesorption wurde die Duplexkonfiguration mit der konventionellen GE-Konfiguration (M5-Membran vs. externer Gegenelektrode) verglichen (siehe auch Abbildung 3.2). Für den Vergleich wurde der BB-Feed filtriert, wobei zunächst ein positives Potential an die Trennschicht der M5 angelegt wurde, welches anschließend zur Desorption umgepolt (-2,5 V) wurde.

5 Herstellung und Charakterisierung von Gold-Polymer-Membranen

In diesem Kapitel werden die UP150- und M5-Flachmembranen vor und nach der Sputterbeschichtung mit Gold untersucht. Dabei wurde zunächst geprüft, welchen Einfluss die Beschichtung auf das Filtrationsverhalten der Membranen hat. Anschließend wurden die elektrischen und elektrochemischen Eigenschaften der Membranen charakterisiert. Teile der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse wurden in folgenden Publikationen veröffentlicht [13,53,71].

5.1 Membrancharakterisierung

5.1.1 Permeabilität

Durch das Besputtern mit Gold nahm die Permeabilität beider beschichteter Membranen ab. Die UP150-Membran verlor ca. 40 % und die M5-Membran verlor ca. 15 % ihrer ursprünglichen Reinstwasser-Permeabilität (Abbildung 5.1). Obwohl die M5-Membran mit einer höheren Schichtdicke besputtert wurde, war die Abnahme der Permeabilität geringer als bei der UP150-Membran. Die Abnahme der Permeabilität ist vermutlich auf eine Verkleinerung des effektiven Porendurchmessers der Membranen infolge Verstopfung durch Goldpartikel zurückzuführen. Da der Porendurchmesser der M5- (50 nm) etwa doppelt so groß ist wie jener der UP150-Membran (23 nm), hat die Verkleinerung der Porengröße vermutlich einen insgesamt geringeren Einfluss auf die M5-Membran gehabt, weil sich die Porengröße relativ gesehen weniger durch die Goldbeschichtung verkleinert hat als jene der UP150-Membran.

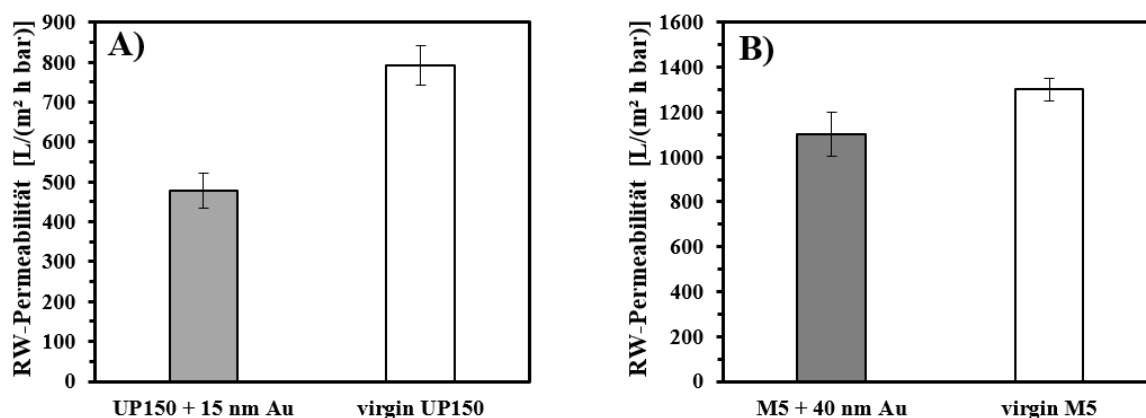


Abbildung 5.1: Permeabilität nach Au-Besputterung, A) UP150 + 15 nm Au und B) M5 + 40 nm Au

5.1.2 Hydrophilie – Kontaktwinkel

Durch die Messung des Kontaktwinkels kann die Hydrophilie von Membranoberflächen ermittelt werden. Dabei weisen geringe Kontaktwinkel auf eine höhere Hydrophilie und hohe Kontaktwinkel auf eine geringere Hydrophilie hin (siehe auch Kap. 4.2.2). In Abbildung 5.2 werden die ermittelten Kontaktwinkel vor und nach der Goldbeschichtung für beide Membranen dargestellt. Demnach wurde durch die Goldbeschichtung der Kontaktwinkel der

UP150-Membran nur geringfügig beeinflusst (von $33^\circ \pm 5^\circ$ auf $32^\circ \pm 4^\circ$), was darauf hindeutet, dass sich die Hydrophilie dieser Membran nur wenig verändert hat. Hingegen wurde die im unbeschichteten Zustand sehr hydrophile M5 (Kontaktwinkel 21°) durch die Goldbeschichtung hydrophober. Nach der Sputterbeschichtung lag der Kontaktwinkel beider Membranen im Bereich von ca. $32^\circ \pm 4^\circ$, was darauf hindeutet, dass nach der Goldbeschichtung beide Membranen jeweils die Hydrophilie der Goldschicht annahmen.

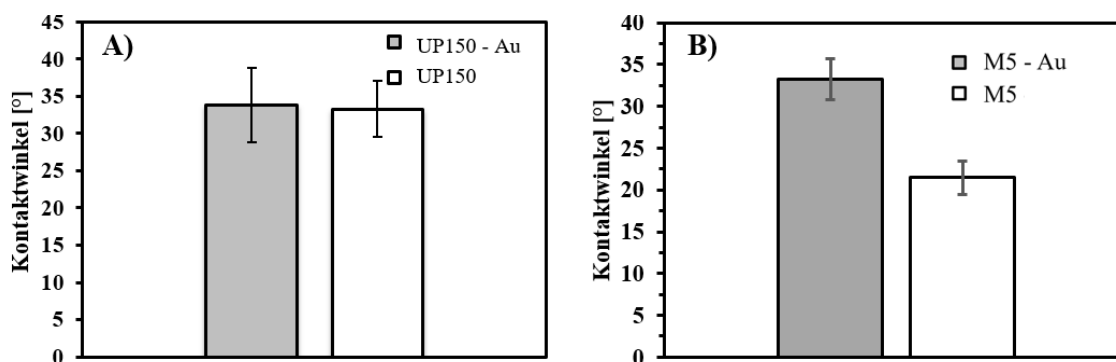


Abbildung 5.2: Kontaktwinkel – A) UP150 virgin vs. 15 nm Au, B) M5; gemessen mittels Captive-Bubble-Methode, modifiziert nach [13,71]

5.1.3 BET Oberfläche

Mit der Ermittlung der BET-Oberfläche kann die massenspezifische innere Oberfläche poröser Flachmembranen analysiert werden. In Abbildung 5.3 werden die BET-Oberflächen für die UP150 und M5 vor und nach der Goldbeschichtung dargestellt. Generell besitzt die M5-Membran mit einer BET-Oberfläche von $15,5 \text{ m}^2/\text{g}$ eine mehr als siebenmal höhere innere Oberfläche als die UP150-Membran ($2,2 \text{ m}^2/\text{g}$). Dies kann auf die unterschiedlichen zur Herstellung der Membranen verwendeten Materialien zurückgeführt werden. PES-Membranen wie die UP 150-Membran besitzen eher eine glatte Oberfläche und PA-Membranen wie die M5-Membran sind eher schwammartig aufgebaut (siehe auch REM-Aufnahmen, Kap. 5.1.4) [27]. Durch die Sputterbeschichtung mit Gold wurden sowohl die BET-Oberflächen der UP150- als auch die der M5-Membran um ca. $2 \text{ m}^2/\text{g}$ gesteigert. Dies kann damit begründet werden, dass die aufgebraute Goldschicht selbst auch eine Porosität (siehe REM Aufnahmen, Kap. 5.1.4) besitzt, welche die verfügbare BET-Oberfläche der Membranen in gleichem Maße vergrößert.

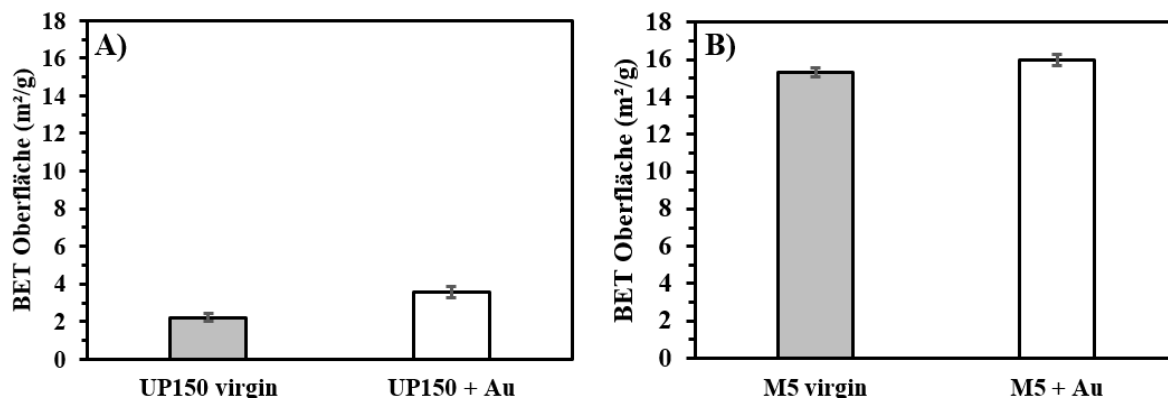


Abbildung 5.3: BET Oberfläche: A) UP150 virgin vs. Au; B) M5 virgin vs. Au, modifiziert nach [13]

5.1.4 Photographische und rasterelektronmikroskopische Aufnahmen der Membranen

Bei der Sputterbeschichtung mit Gold konnte bereits ab einer Schichtdicke von 1 nm Gold eine gräuliche Verfärbung der zuvor weißen UP150- und M5-Flachmembranen beobachtet werden. Ab einer Beschichtungsdicke von etwa 10 nm Gold zeigten die zuvor weißen Membranen ein goldglänzendes Erscheinungsbild. In Abbildung 5.4 werden Photographien der mit 15 nm Gold beschichteten Trenn- und Stützschiicht der UP150-Membran sowie der mit 40 nm Gold beschichteten Trenn- und Stützschiicht der M5-Membran dargestellt. Dabei konnte beobachtet werden, dass die Trennschiicht der UP150 eine glattere und dadurch glänzendere Oberfläche aufwies als die Stützschiicht der UP150, welche aus einem relativ rauen Stützfließ besteht. Die M5-Membran besitzt kein Stützfließ, jedoch ist die Stützschiicht ebenfalls deutlich rauer als die Trennschiicht. Dadurch erscheint auch die Trennschiicht der M5-Membran glänzender als die der Stützschiicht.

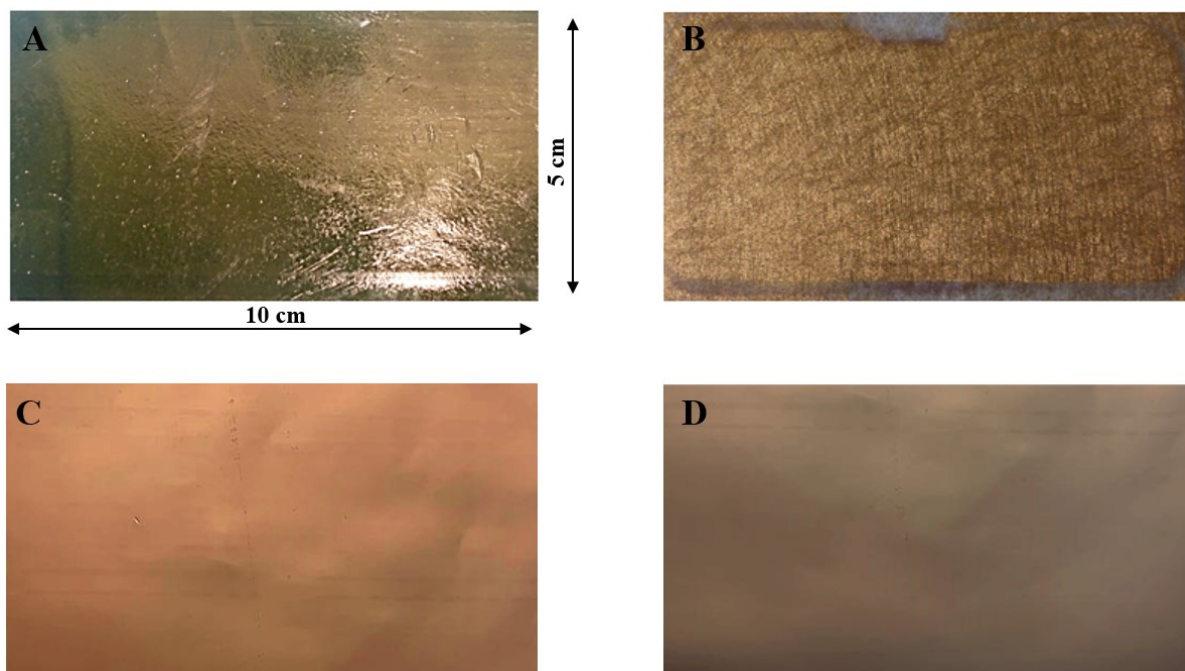


Abbildung 5.4: Fotos von mit Gold beschichteten Membranen; A) Trennschicht der UP150-Membran; B) Stützschiicht UP150-Membran; C) Trennschicht M5-Membran; D) Stützschiicht der M5-Membran

Aufgrund der hohen Auflösung und Schärfentiefe von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, lassen sich mit deren Hilfe die Oberfläche sowie die Morphologie von Membranen im Nanometerbereich darstellen. Ziel der mikroskopischen Untersuchungen war es zu bewerten, inwiefern die Goldbeschichtung die Struktur der Trennschicht der UP150- und M5-Membranen beeinflusst hat. In Abbildung 5.5 sind die REM-Aufnahmen der UP150 in der Aufsicht auf die Trennschicht vor und nach der Beschichtung mit Gold dargestellt. Des Weiteren werden der Querschnitt sowie die Stützschiicht der UP150-Membran abgebildet. Die REM-Aufnahme der unbeschichteten Trennschicht zeigt die Poren der UF-Membran, welche einen mittleren Durchmesser von etwa 23 nm aufweisen. Nach der Beschichtung mit 15 nm Gold sind die Poren nicht mehr sichtbar, was auf eine Überdeckung der gesamten Trennschicht mit einer Goldschicht hindeutet. Dabei zeigte die Goldbeschichtung eine Vielzahl von Mikrorissen, welche eine Breite von bis zu 100 nm und eine Länge von bis zu 400 nm aufwiesen. Weiterhin zeigten die REM-Aufnahmen der Stützschiicht der UP150-Membran, dass es durch deren Beschichtung zu keiner relevanten Beeinflussung deren Porosität kam, da die Porengröße der Stützschiicht im mehrstelligen Mikrometerbereich liegt.

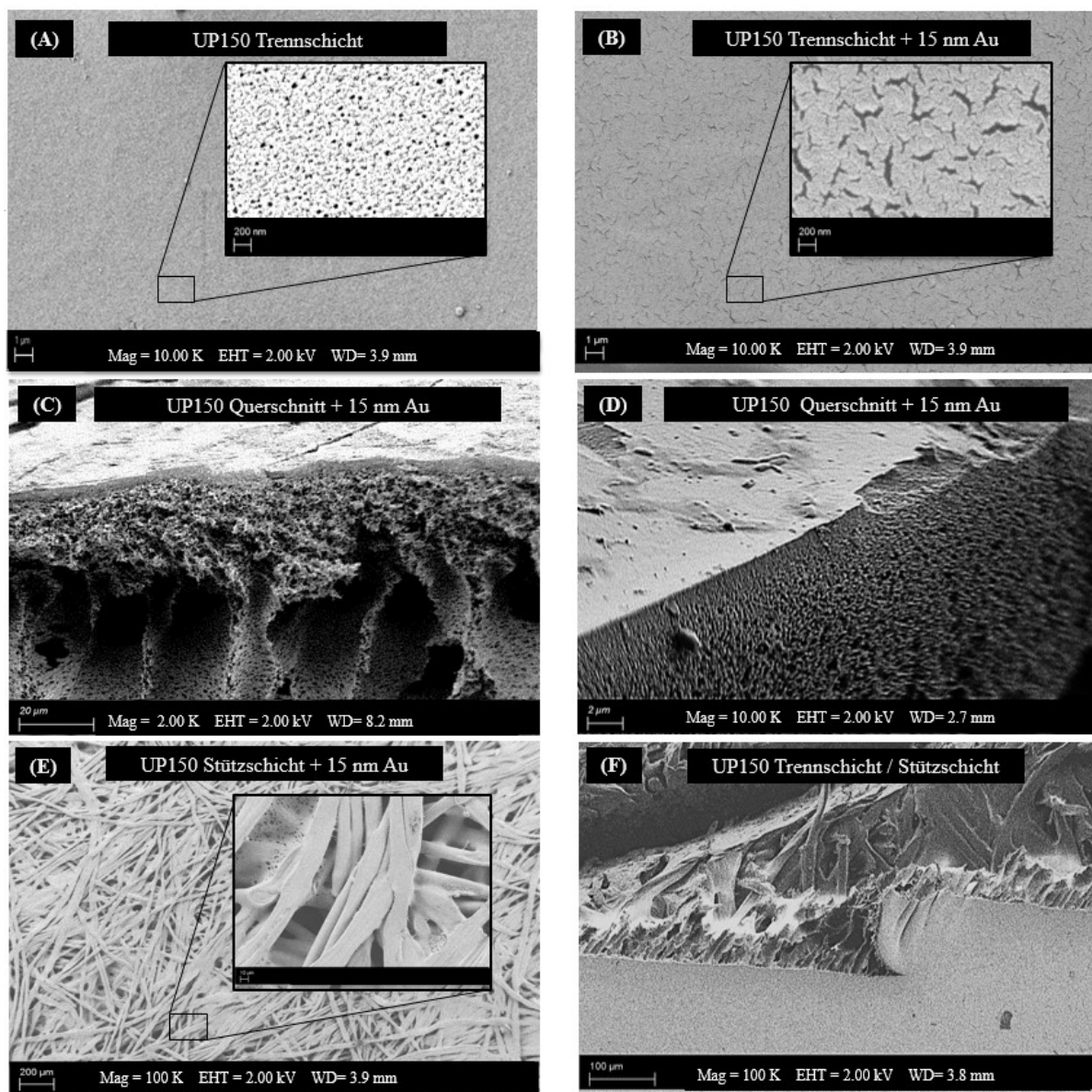


Abbildung 5.5: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der UP150-Membran; A) UP150 virgin Aufsicht auf Trennschicht, 10.000-fache und 50.000-fache Vergrößerung; B) UP150 + 15 nm Au Aufsicht auf Trennschicht, 10.000-fache und 50.000-fache Vergrößerung; C) Querschnitt der UP150 + 15 nm Au, 2.000-fache Vergrößerung; D) Querschnitt der UP150 + 15 nm Au, 10.000-fache Vergrößerung; E) Aufsicht auf Stützschrift der UP150 + 15 nm Au; F) Aufsicht auf Trenn- und Stützschrift der UP150, 100-fache Vergrößerung.

In Abbildung 5.6 werden die REM-Aufnahmen der goldbeschichteten M5-Membran dargestellt. Im Gegensatz zur UP150 weist diese Membran grundsätzlich eine mehr schwammartige Struktur auf und besitzt kein Stützfließ. Weiterhin zeigen die REM-Aufnahmen, dass die mittlere Porengröße der Trennschicht der M5-Membran mit ca. 50 nm mehr als doppelt so groß ist wie jene der UP150-Membran. Durch die Beschichtung mit Gold kam es bei der M5-Membran daher nicht zur vollständigen Überdeckung der Membranporen.

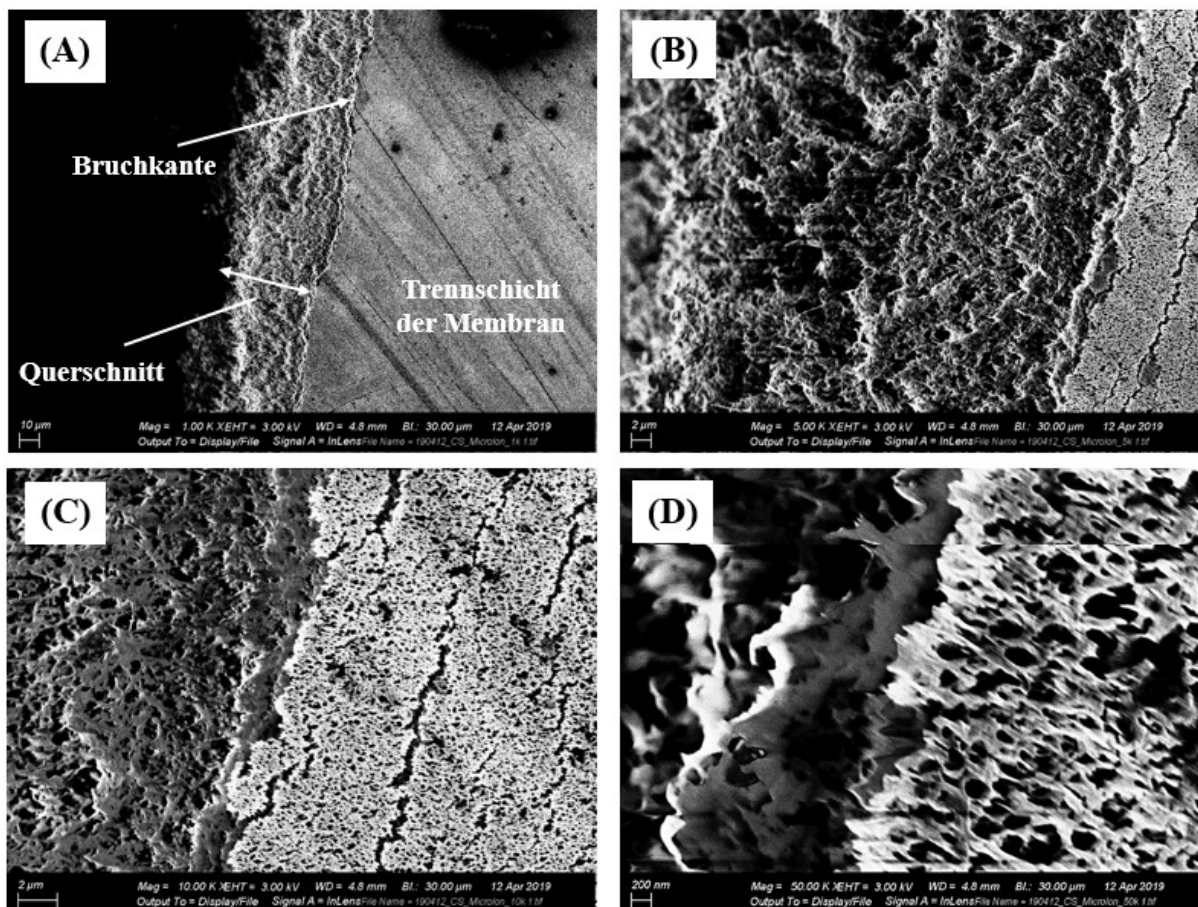


Abbildung 5.6: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen, M5-Membran + 40 nm, links Bruchkante und rechts Trennschicht; A) 1000-fache Vergrößerung; B) 5.000-fache Vergrößerung; C) 10.000-fache Vergrößerung; D) 50.000-fache Vergrößerung.

Anhand der REM-Aufnahmen können die in den vorigen Kapiteln beschriebene Abnahme der Permeabilität sowie die Zunahme der BET-Oberfläche erklärt werden. Durch die Goldbeschichtung wurden die Membranporen anscheinend teilweise überdeckt bzw. in ihrem Durchmesser verkleinert, was vermutlich zur Abnahme der Permeabilität geführt hat. Auf den REM-Aufnahmen konnten deutliche Mikrorisse innerhalb der Goldschicht beobachtet werden, welche dafür verantwortlich sein könnten, dass die Abnahme der Permeabilität lediglich bei 40 % bzw. 15 % lag, da das Wasser anscheinend durch die Mikrorisse hindurch permeieren konnte. Weiterhin kann durch die REM-Aufnahmen auch die Erhöhung der inneren Oberfläche (BET-Oberfläche) durch die Goldbesputterung erklärt werden. Denn offenbar besaß die auf der Membran abgeschiedene Goldschicht selbst eine hohe Porosität (Mikrorisse), welche dazu führte, dass die BET-Oberfläche der Membran nach der Sputterbeschichtung insgesamt angestiegen ist (siehe Kap. 5.1.3).

5.1.5 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie

Durch die FTIR-Spektroskopie können Membranwerkstoffe hinsichtlich ihrer charakteristischen FTIR-Signale charakterisiert werden. In Abbildung 5.7 werden die FTIR-

Spektren beider unbeschichteten Membranen dargestellt. Beide FTIR-Spektren zeigen die charakteristischen Verläufe der jeweiligen Membranwerkstoffe (Polyethersulfon, Polyamid), aus denen die Membranen hergestellt sind. Die UP150, welche aus Polyethersulfon besteht, zeigt einen Peak für die negativ geladene Sulfongruppe [136], welche unter anderem für die negative Nettoladung der UP150-Membran verantwortlich ist [43]. Die M5-Membran, welche aus Polyamid besteht, weist die charakteristischen Peaks für Amine auf, welche für die positive Ladung der M5-Membran mitverantwortlich sind [137]. Die primären, sekundären und tertiären Amine können als schwach- bis mittelbasische Anionenaustauscher wirken.

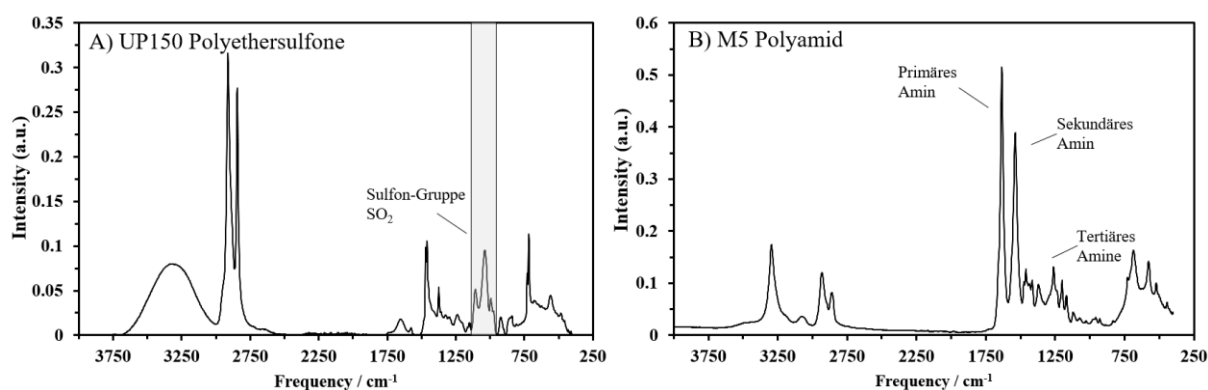


Abbildung 5.7: FTIR Spektrum; A) UP150; B) M5, modifiziert nach [13]

5.1.6 Zetapotential

Mit Hilfe der Messung des Zetapotentials können Membranen hinsichtlich ihrer intrinsischen Oberflächenladung charakterisiert werden. In Abbildung 5.8 sind die ermittelten Zetapotentiale der goldbeschichteten und unbeschichteten UP150- und M5-Membranen im Bereich von pH 3 bis pH 9 dargestellt.

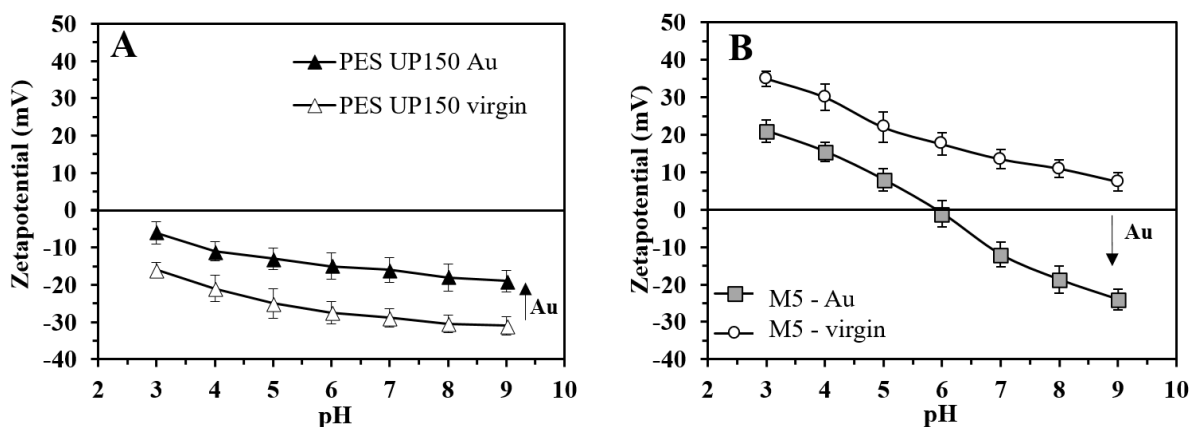


Abbildung 5.8: Zetapotential; A) UP150 virgin vs. 15 nm Au; B) M5 virgin vs. 15 nm Au, modifiziert nach [13,53]

Das Zetapotential der UP150 ist aufgrund der Materialeigenschaften des Polyethersulfons im gesamten betrachteten pH-Bereich stark negativ. Durch die Beschichtung mit Gold kam es zu einer leichten Erhöhung des Zetapotentials. So wurde es bei pH 7 von -30 mV auf -16 mV angehoben. Trotz dieser Erhöhung verblieb das Zetapotential der beschichteten UP150 weiterhin bei allen untersuchten pH-Werten in einem negativen Bereich.

Die Polyamid-Membran M5 wies ohne die Beschichtung mit Gold über den gesamten betrachteten pH-Bereich ein positives Zetapotential auf. Durch die Goldbeschichtung kam es zu einer Parallelverschiebung in die negative Richtung, so dass die beschichtete M5-Membran den isoelektrischen Punkt (IEP) bei pH 6 aufwies. Das Zetapotential wurde bei pH 7 durch die Beschichtung von +14 mV auf -12 mV abgesenkt. Es muss jedoch beachtet werden, dass durch den Messaufbau (Strömungspotentialmessung mittels Spaltzelle), nur das Zetapotential der direkten Membranoberfläche abgebildet wird und nicht jenes innerhalb des Membrankörpers, welches für die ladungsgetriebene Sorption eine große Rolle spielt. Die Höhe des Zetapotentials von elementarem Gold liegt zwischen dem Zetapotential der unbeschichteten UP150- und der M5-Membran [138]. Insgesamt kann nach der Beschichtung beider Membranen eine Überlagerung der Zetapotentiale der Polymerwerkstoffe und des elementaren Goldes beobachtet werden [49]. Dies führte vermutlich dazu, dass das Zetapotential der UP150 durch Goldbeschichtung zunahm und dass das der M5 durch die Goldbeschichtung abnahm.

5.2 Elektrochemische Charakterisierung

5.2.1 Elektrische Leitfähigkeit der Membranen

Die elektrische Leitfähigkeit von ECMs hat einen maßgeblichen Einfluss auf die sich ausprägenden elektrostatischen und elektroforetischen Effekte während der elektrisch unterstützten Membranfiltration. In Abbildung 5.9 werden die elektrischen Leitfähigkeiten der UP150- und der M5-Membranen nach der Sputterbeschichtung mit Gold dargestellt. Bereits durch eine Beschichtung von 15 nm Gold auf der Trennsicht der Membran erhält die UP150 eine Leitfähigkeit von ca. 10^7 S m^{-1} , welche im Bereich von elementarem Gold liegt. Dieser Wert übersteigt die Leitfähigkeiten von Membranen, welche auf CNT oder leitfähigen Polymeren basieren, um mehrere Größenordnungen [69,71]. Für die Beschichtung der Stützsicht der UP150-Membran sowie der Trennsicht der M5-Membran wurden etwa 20-30 nm Gold benötigt, um die Leitfähigkeit von elementarem Gold zu erreichen. Dies kann auf die höhere Rauigkeit sowohl der Stützsicht der UP150 als auch der Trennsicht der M5-Membran zurückgeführt werden (siehe auch REM-Aufnahmen; Abbildung 5.5, Abbildung 5.6). Durch die höhere Rauigkeit der Stützsicht der UP150 und der M5-Membran war insgesamt eine höhere Beschichtungsstärke notwendig, um eine in sich verbundene Goldoberfläche zu generieren.

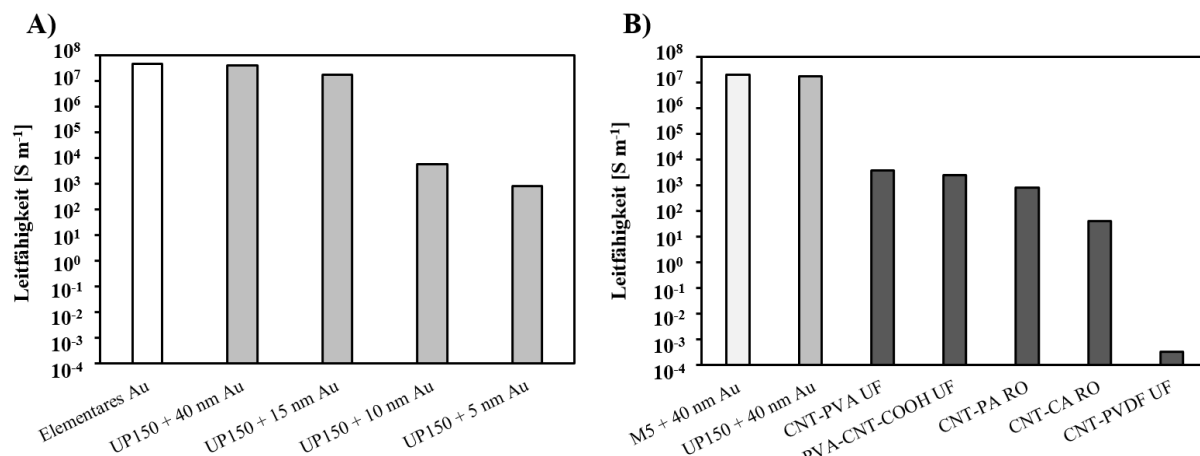


Abbildung 5.9: Elektrische Leitfähigkeiten; A) UP150 nach 5, 10, 15 und 40 nm Goldbeschichtung; B) M5 nach 40 nm Goldbeschichtung und Vergleich mit Literaturdaten, modifiziert nach [71]

5.2.2 Cyclovoltammetrie und Strom-Zellspannungs-Kurve

Um die bei der elektrisch unterstützten Membranfiltration ablaufenden elektrochemischen Prozesse an der Membranoberfläche beurteilen zu können, wurden zwei verschiedene Strom-Spannungs-Kurven aufgezeichnet. Zum einen wurde in einem Cyclovoltammetrie-Versuch der Strom gegen das Elektrodenpotential der Arbeitselektrode gemessen (gegen Ag/AgCl). Zum anderen wurde der Strom gegen die Zellspannung (Arbeits- vs. Gegenelektrode; TS vs. SS) aufgezeichnet. Durch die erste Messung (Cyclovoltammetrie) sollten die charakteristischen Elektrodenprozesse wie Oxidations- und Reduktionreaktionen (durch Maxima und Minima im Diagramm) abgebildet werden. Mit Hilfe der zweiten Messung sollte ermöglicht werden, dass die Erkenntnisse aus den Cyclovoltammetrie-Versuchen auf die elektrisch unterstützte Membranfiltration übertragen werden können. Weiterhin sollte durch die Aufzeichnung der Strom-Zellspannungs-Kurve ermittelt werden, ab welcher Zellspannung es zur elektrolytischen Wasserspaltung kommt und somit, wie hoch die maximal zulässige Zellspannung während der Filtrationsversuche sein darf (siehe auch Kap. 4.3.2).

Zu Beginn der Cyclovoltammetrie lag das Elektrodenpotential bei 0 V vs. Ag/AgCl. Anschließend wurde das Potential linear mit einem Potentialvorschub von 50 mV/s gesteigert. Ab einem Elektrodenpotential von +1,5 V vs. Ag/AgCl wurde der Potentialvorschub umgekehrt (-50 mV/s), wobei das Elektrodenpotential nun so lange abgesenkt wurde, bis wieder 0 V vs. Ag/AgCl erreicht wurden. Dieser Vorgang wurde drei Mal wiederholt.

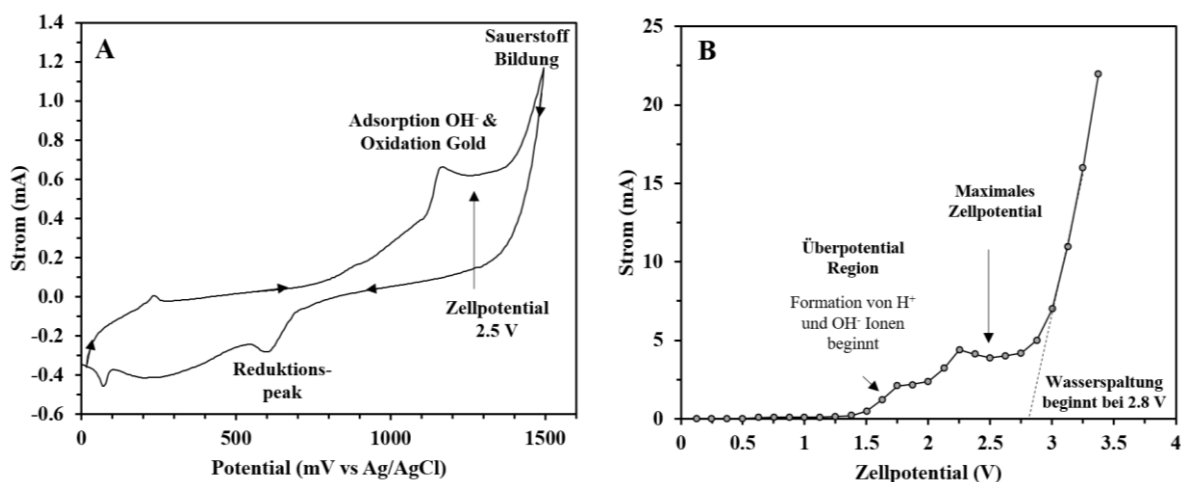


Abbildung 5.10: Elektrochemische Charakterisierung UP150-Au, A) Cyclovoltammogramm B) Strom-Zellspannungs-Kurve, modifiziert nach [71]

Die Versuchsergebnisse zur Cyclovoltammetrie sind in Abbildung 5.10-A dargestellt und zeigen, dass sich das Potential zwischen den beiden Gold-Elektroden in etwa gleich verteilt hat, was so auch in anderen Studien festgestellt wurde [50,53]. Beim Anlegen einer Zellspannung von 2 V wurde für die Anode etwa +1,01 V vs. Ag/AgCl-Referenz gemessen und für die Kathode -0,99 V vs. Ag/AgCl. Weiterhin wurde das in der Literatur beschriebene Verhalten von Gold bezüglich der Überspannung für die Wasserstoff und Sauerstoffbildung reproduziert [139,140]. Ab einem Zellpotential von ca. 2,8 V beginnt die Bildung von Gasbläschen an der Membran (Abbildung 5.10-B), was auf die Zersetzung des Wassers in seine Bestandteile hindeutet. Die Cyclovoltammogramme der goldbeschichteten UP150 und M5 unterschieden sich nicht wesentlich voneinander [13]. Die Peaks im Cyclovoltammogramm deuten darauf hin, dass es beim Anlegen eines Potentials an die Goldschicht zu elektrochemischen Prozessen an der Membranoberfläche kommt [49,139]. Ab einem Potential von ca. 1000 mV vs. Ag/AgCl adsorbieren vermutlich zunächst Cl^- - und anschließend OH^- -Ionen an der Goldelektrode [48]. Darüber hinaus kommt es vermutlich zu einer oberflächlichen Oxidation des elementaren Goldes [139]. Ab ca. 1500 mV vs. Ag/AgCl beginnt die elektrolytische Bildung von elementarem Sauerstoff an der Goldoberfläche, was auch durch die Bildung von Gasbläschen an der Membranoberfläche während des Experiments ersichtlich wurde. Beim Absenken des angelegten Potentials werden die zuvor adsorbierten Ionen wieder desorbiert bzw. es kommt zur Reduktion des zuvor oxidierten Goldes, worauf der Reduktionspeak bei ca. 600 mV hindeutet [49].

5.2.3 Elektrosmotischer Fluss

Beim Anlegen eines Potentials zwischen Trenn- und Stützsicht der duplexbeschichteten UP150- und M5-Membranen konnte beobachtet werden, dass ein Wasserfluss durch die Membran induziert wird. Dieses Phänomen ist aus der Literatur [51,52,141] bekannt und wird als Elektrosмосе bezeichnet (siehe auch Kap. 2.2.5). Der elektrosmotische Flux der M5-

Membran lag mit $10 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h V})$ etwa doppelt so hoch wie der der UP150-Membran, welcher bei ca. $5 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h V})$ lag. Der höhere elektroosmotische Fluss durch die M5-Membran kann mit der Gleichung 2.12 (siehe Kap. 2.2.5) durch die größere Porengröße der M5 erklärt werden.

Das Phänomen der Elektroosmose führt bei der UP150- und M5-Membran dazu, dass es beim Anlegen eines positiven Potentials an die Trennschicht und eines negatives Potentials an die Stützschrift zum Pumpeffekt durch die Membran selbst kommt. Beim Anlegen eines positiven Potentials muss bei der Filtration also weniger Energie fürs Pumpen aufgewendet werden. Wenn jedoch ein negatives Potential an die Trennschicht angelegt wird, dreht sich dieser Effekt um, sodass der elektroosmotische Fluss entgegen der eigentlichen Filtrationsrichtung ausgerichtet ist. Daher muss während der Filtration mit einer negativ angesteuerten duplexbeschichteten Membran zusätzlicher Druck aufgewendet werden, um den elektroosmotischen Fluss zu kompensieren. Für die M5-Membran lag der elektroosmotisch erzeugte Druck bei einer Klemmspannung von $+2,5 \text{ V}$ bei ca. $0,04 \text{ bar}$ [13] und bei der UP150 lag der elektroosmotische Druck bei $+2,0 \text{ V}$ bei ca. $0,01 \text{ bar}$ [53].

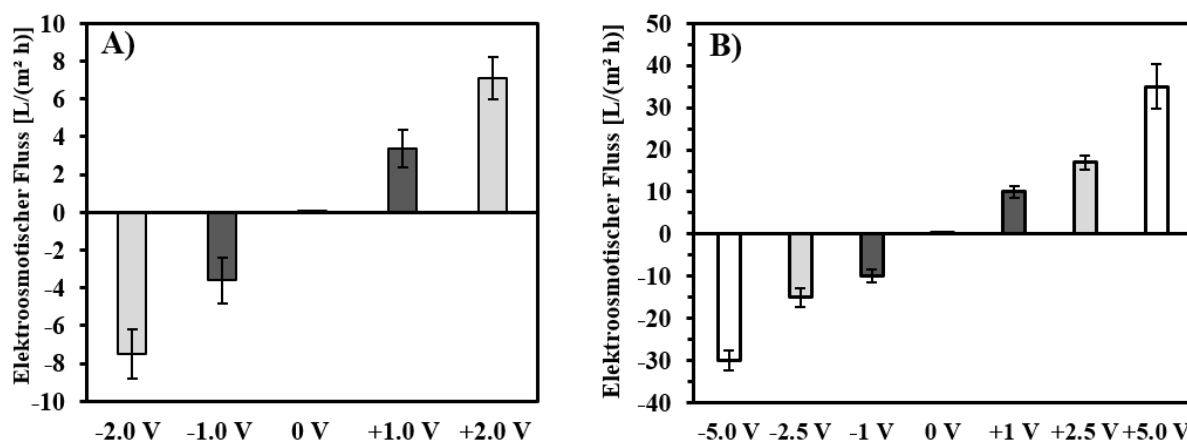


Abbildung 5.11: Elektroosmotischer Fluss, pH 7, 1 mmol/L NaCl; A) UP150-Duplex-Au; B) M5-Duplex-Au, modifiziert nach [71]

5.3 Diskussion und Schlussfolgerung

Ziel dieses Kapitel war es die Frage zu beantworten, ob es möglich ist kommerzielle UF-Flachmembranen durch Gold-Sputterbeschichtung mit einer elektrischen Leitfähigkeit zu versehen, ohne dass dabei deren Filtrationseigenschaften wesentlich beeinträchtigt werden. In diesem Zusammenhang wurden Messungen zur Permeabilität, Hydrophilie, BET-Oberfläche, REM und Zetapotential vor und nach der Beschichtung durchgeführt. In einem weiteren Schritt wurden die Membranen elektrochemisch charakterisiert, wobei Messungen zur elektrischen Leitfähigkeit, Cyclovoltammetrie und zur Ausprägung des elektroosmotischen Fluxes durchgeführt wurden.

Durch die Sputterdeposition von porösen, ultra-dünnen Goldschichten konnte eine hohe elektrische Leitfähigkeit auf der Oberfläche von UF-Membranen erreicht werden, wobei die Permeabilität und die Trennleistung der Membranen größtenteils erhalten blieb. Dabei führten bereits Schichtdicken von 5 nm Gold zu vergleichsweise hohen elektrischen Leitfähigkeiten. Ab einer Schichtdicke von ca. 40 nm konnte die Leitfähigkeit von elementarem Gold erreicht werden. Die Hydrophilie der UP150-Membran blieb durch die Goldbeschichtung unverändert, während die generell hydrophilere M5-Membran durch die Beschichtung hydrophober wurde. Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, dass die Hydrophilie der Goldschicht in einem ähnlichen Bereich liegt wie die der UP150-Membran. Durch die Goldbeschichtung änderte sich die Hydrophilie dementsprechend lediglich für die M5-Membran. Die Untersuchungen zur BET-Oberfläche deuten darauf hin, dass die aufgesputterte Goldschicht selbst eine Porosität aufweist. Diese Hypothese wurde auch durch die REM-Aufnahmen bestätigt, welche zeigten, dass die Goldschicht auf der Membranoberfläche eine Vielzahl von Mikrorissen aufwies. Weiterführende Untersuchungen (siehe Anhang, Abbildung C.1) haben darüber hinaus gezeigt, dass auch der MWCO durch die Goldbeschichtung nicht maßgeblich verändert wird [71]. Aus diesen Erkenntnissen kann geschlossen werden, dass sich durch die Sputterdeposition von Gold eine poröse Schicht auf der Trennschicht der Membran ausbildet, die zwar den Filtrationswiderstand geringfügig erhöht, jedoch die Membranen selbst in ihren Eigenschaften nur wenig beeinflusst.

Die elektrochemische Stabilität von Gold und die Überpotentiale für die Bildung von Sauer- und Wasserstoff gewährleisten, dass es auch bei einer vergleichsweise hohen Klemmspannung von 2,5 V nicht zu Bildung von Gasblasen kam und der Stromfluss relativ gering blieb. Beim Überschreiten von ca. 2,8 V Zellspannung beginnt langsam die elektrolytische Zersetzung von Wasser, was mit einem erhöhten Stromfluss einhergeht und sich negativ auf die Stabilität der Goldschicht auswirkt. Dieses Verhalten wurde für beide untersuchten Membranen festgestellt. Aus diesem Grund sollte während der Filtration das angelegte Potential 2,8 V nicht übersteigen. Der elektroosmotische Flux der M5-Membran war etwa doppelt so hoch wie der der UP150-Membran, was mit der höheren Porengröße bzw. Porosität der M5-Membran erklärt werden kann (siehe Kap 5.1.3).

Die Sputterdeposition von Gold wurde gewählt, weil sie einfach anwendbar und technisch etabliert ist. Ein grundsätzlicher Vorteil dieser Beschichtungstechnologie liegt darin, dass man mit deren Hilfe Membranen duplexbeschichten kann. Allerdings hat sich für die Goldbesputterung gezeigt, dass die Leitfähigkeit der Membranen nach mehrmaligen und mehrstündigen Filtrationsversuchen abgenommen hat, was auf eine mechanische Instabilität der Goldschicht hindeutet. Um zu bewerten, ob die Sputterdeposition eine geeignete Beschichtungstechnologie zur Erzeugung von technisch nutzbaren ECMs ist, müssen noch weitere Fragen geklärt werden. Bisher wurden z. B. noch keine Versuche zur Rückspülbarkeit und zum Langzeitfiltrationsverhalten der Membranen und deren Auswirkungen auf die Goldbeschichtung durchgeführt. Hinzu kommt, dass die zusätzlichen Kosten für die Herstellung einer mit Gold duplexbeschichteten Membran bei etwa 20 € pro m² Membranfläche

liegen, was die Gesamtkosten der UF-Membran etwa verdoppeln würde. Für eine mögliche zukünftige technische Anwendung sollten daher ggf. günstigere elektrisch leitfähige Materialien zur Duplexbeschichtung verwendet werden.

6 Elektrorepulsive UF mittels negativ geladener Membranen

In diesem Kapitel wird dargelegt, inwiefern das NOM-Fouling und der NOM-Rückhalt von UF-Membranen durch das Anlegen eines externen negativen Potentials an die Membran beeinflusst werden kann. Für diesen Zweck wurde die mit Gold duplexbeschichtete UP150-Membran eingesetzt und mit negativen Potentialen angesteuert, um die elektrostatische Abstoßung zwischen den negativ geladenen NOM-Foulants und der Membran zu erhöhen (Elektrorepulsion). In diesem Zusammenhang wurde geprüft, wie sich die Zusammensetzung der NOM-Feedlösung auf die elektrostatisch induzierten Effekte bei der Filtration auswirkt. Anschließend wurde untersucht, welchen Einfluss die Höhe des angelegten Potentials, die Ionenstärke sowie der pH-Wert auf die elektrorepulsive UF besitzen. Abschließend ist die Elektrodenkonfiguration Gegenstand der Untersuchung, wobei geprüft wurde, ob es beim Ansteuern der Duplexkonfiguration und der GE-Konfiguration zu vergleichbaren Steigerungen der Filtrations-Performance kommt. Teile der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse wurden bereits in Fachzeitschriften veröffentlicht [38,53,71].

6.1 Filtration von Modell-NOM Huminsäure, Alginat, BSA und Hohlohseewasser

Um zu bewerten, wie sich unterschiedliche NOM-Foulants auf das Filtrationsverhalten bei anliegendem bzw. ohne externem Potential verhalten, wurden verschiedene Modell-NOM und die aquatischen NOM des Hohlohsees im CF über die duplexbeschichtete UP150-Membran filtriert. Die Modell-NOM bestanden aus dem Polysaccharid Alginat, aus dem Protein BSA und der Huminsäure SAHA (siehe Tabelle 4.1). Dabei wurde jeweils insgesamt 1 L Feedlösung bei einem konstanten TMP von 1 bar filtriert, wobei nach jeweils 200 mL eine Permeatprobe entnommen und hinsichtlich ihres TOC-Rückhalts analysiert wurde. Die gesamte Filtrationsdauer der einzelnen Versuche lag aufgrund des unterschiedlich stark auftretenden Foulings in einem Bereich von 90 bis 150 Minuten.

Filtrationsversuche mit Modell-NOM

Bei der Filtration der vergleichsweise hochmolekularen Substanzen Alginat, BSA sowie Huminsäure (SAHA) zeigte sich über den Filtrationszeitraum jeweils eine deutliche Abnahme der Permeabilität durch organisches Fouling, wenn kein externes Potential an die UP150-Membran angelegt wurde. Wenn bei den Filtrationsversuchen ein negatives Potential an die Trennschicht der UP150-Membran angelegt wurde, fiel die Permeabilität deutlich weniger stark ab. Bei der Filtration von Alginat (Abbildung 6.1) sank die Permeabilität bis zum Ende des betrachteten Versuchs (1000 mL Filtrationsvolumen) bei 0 V auf 61 % des Anfangswertes ab und bei -2 V lediglich auf 80 %. Bei der Filtration von BSA (Abbildung 6.2) sank die Permeabilität bei 0 V auf 51 % des Anfangswerts ab, wobei beim Anlegen von -2 V die Permeabilität lediglich auf 85 % des Anfangswerts abfiel. Insgesamt war der Abfall der Permeabilität bei der Filtration von SAHA (Abbildung 6.3) am stärksten ausgeprägt. Wenn kein Potential an die Membran angelegt wurde, sank die Permeabilität in diesem Fall auf 32 % des

Anfangswertes ab. Beim Anlegen von -2 V fiel die Permeabilität jedoch lediglich auf 70 % des Anfangswertes.

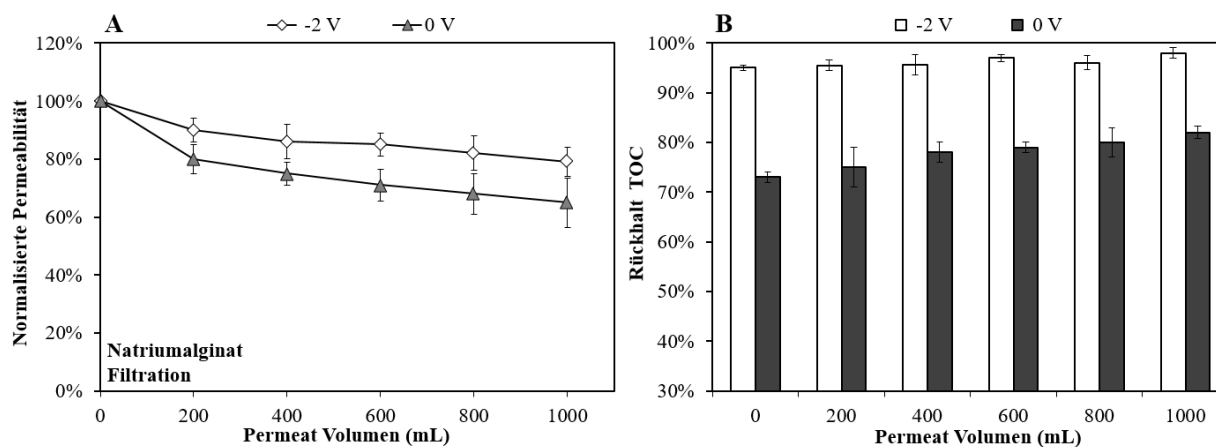


Abbildung 6.1: Crossflow-Filtration des Alginat-Feeds, UP150-Au-Duplex bei 0 V und -2 V, $v_{cf}=0,16$ m/s, 1 mmol/L NaCl, pH 7, TMP 1 bar, 5 mg/L Alginat, $n=3$; A) Fouling; B) Rückhalt, modifiziert nach [53]

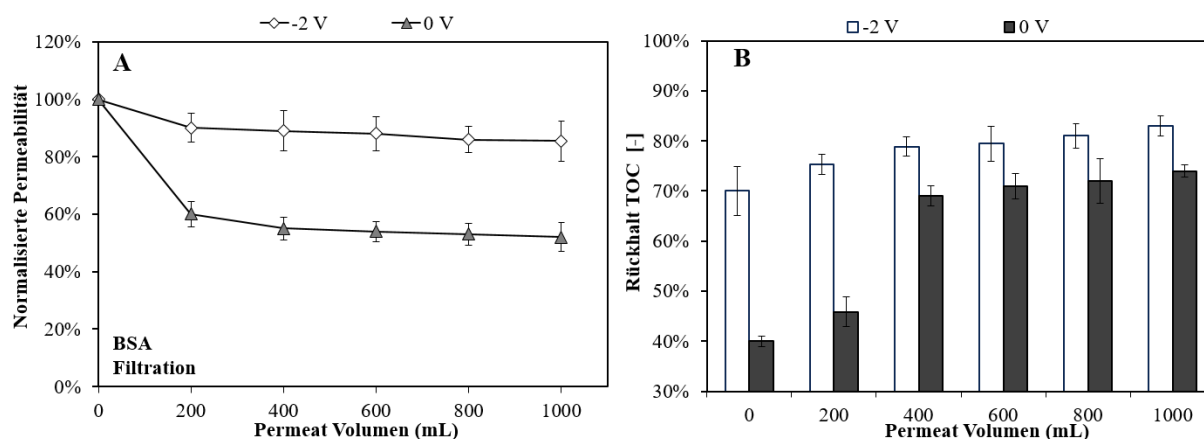


Abbildung 6.2: Crossflow-Filtration des BSA-Feeds, UP150-Au-Duplex bei 0 V und -2 V, $v_{cf}=0,16$ m/s, 1 mmol/L NaCl, pH 7, TMP 1 bar, 5 mg/L BSA, $n=3$; A) Fouling; B) Rückhalt, modifiziert nach [53]

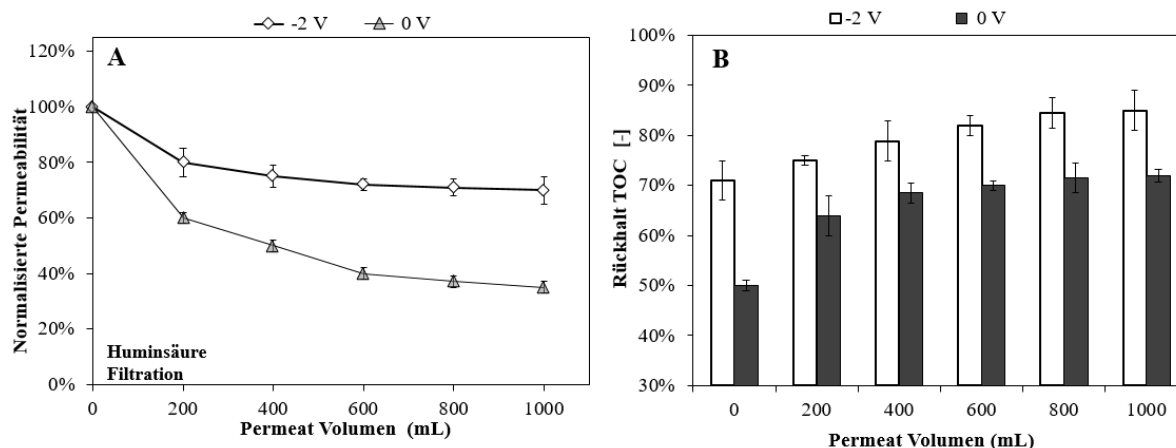


Abbildung 6.3: Crossflow-Filtration Huminsäure, UP150-Au-Duplex bei 0 V und -2 V, $v_{cf}=0,16$ m/s, 1 mmol/L NaCl, pH 7, TMP 1 bar, 5 mg/L SAHA, $n=3$; A) Fouling; B) Rückhalt, modifiziert nach [53]

Analog zum Verhalten der Permeabilität konnte auch der TOC-Rückhalt aller NOM-Modellsubstanzen gesteigert werden, indem während der Filtration ein negatives Potential an die duplexbeschichtete UP150-Membran angelegt wurde. Zum Ende der Filtration (nach 1000 mL Filtrationsvolumen) lag der TOC-Rückhalt für Alginat bei 81 % (0 V) und 97 % (-2 V), für BSA bei 74 % (0 V) und 83 % (-2 V) und für SAHA bei 72 % (0 V) und 85 % (-2 V).

Aufgrund der relativ hohen Molekülgröße von Alginat, BSA und SAHA waren die Rückhalte für diese Stoffe auch ohne das Anlegen eines negativen Potentials an die Membran vergleichsweise hoch (siehe auch Tabelle 4.1). Darüber hinaus zeigen die TOC-Daten, dass es vor allem für die Versuche bei 0 V mit zunehmender Filtrationsdauer zur Steigerung des Rückhalts kam. Dies kann mit der zunehmenden Ausbildung einer Foulingdeckschicht über den Filtrationszeitraum begründet werden. Bei der Filtration bei 0 V konnte sich vermutlich eine stärkere Deckschicht ausbilden, was an den über den Filtrationsdauer abnehmenden Permeabilitäten ersichtlich wird. Die Deckschichtbildung kann durch zwei Mechanismen zur Erhöhung des Rückhalts beitragen. Einerseits kam es vermutlich zu einer Einengung der Membranporen durch das Fouling, was den Rückhalt von UF-Membranen steigert und andererseits sank der Flux durch das Fouling deutlich ab, was wiederum zu einer Steigerung des Rückhalts führt [4].

Sowohl für die Verminderung des Foulings als auch für die Steigerung des Rückhalts hatte die negative Ladungsdichte des Modell-NOM einen maßgebenden Einfluss. Die durch das angelegte Potential hervorgerufenen Effekte waren am stärksten ausgeprägt für SAHA, gefolgt von BSA und Alginat. Diese Beobachtung kann mit den unterschiedlichen Eigenschaften der Modell-NOM erklärt werden. Da die negative Ladungsdichte und Aromatizität von SAHA am höchsten ist, konnten für diese Substanz auch die stärksten elektrostatischen Effekte beobachtet werden (siehe Tabelle 4.1). Denn wie aus der Gleichung zur Berechnung der elektrostatischen Abstoßungskräfte hervorgeht (siehe Kap. 3.4, Gl. 2.7), werden Substanzen mit höherer

negativer Ladung stärker von der gleichfalls negativ geladenen Membran abgestoßen als solche mit geringerer Ladung.

Vorhergegangene Studien haben demonstriert, dass durch das Anlegen eines negativen Potentials an eine ECM in Kombination mit einer externen Gegenelektrode das Fouling von Alginat [50], BSA [96] und Huminsäuren [19] vermindert werden kann. Aus den hier dargestellten Ergebnissen kann darüber hinaus gefolgert werden, dass offenbar auch duplexbeschichtete UF-Membranen verwendet werden können, um NOM-Fouling zu reduzieren und den NOM-Rückhalt zu steigern. Weiterhin deuten die Beobachtungen darauf hin, dass die beobachteten Effekte auf elektrostatischen Wechselwirkungen beruhen, womit der Einfluss elektrochemischer Prozesse vermutlich ausgeschlossen werden kann.

Filtrationsversuche mit Hohlohseewasser

Bei der Filtration von HSNOM (Abbildung 6.4) lag die Permeabilität der UP150-Membran am Ende des Filtrationsversuchs bei 51 % ihres Anfangswertes, wenn kein Potential angelegt wurde. Durch das Anlegen eines negativen Potentials (-2 V Zellpotential) sank die Permeabilität der Membran lediglich auf 82 % des anfänglichen Wertes. Prinzipiell zeigt sich daher, dass sich die für die Modell-NOM beschriebenen Effekte auch in einer natürlichen Wassermatrix, welche aquatische NOM enthält, einstellen. Da die Bestandteile des HSNOM im Durchschnitt eine geringere Molekülgröße besitzen als die oben untersuchten Alginat-, BSA- und SAHA-Foulants (Tabelle 2.1), war auch der TOC-Rückhalt für die HSNOM ohne angelegtes Potential geringer. Durch das Anlegen eines negativen Potentials an die Trennschicht der UP150-Membran wurde der TOC-Rückhalt für die HSNOM von 27 % (0 V) auf 72 % (-2 V) erhöht.

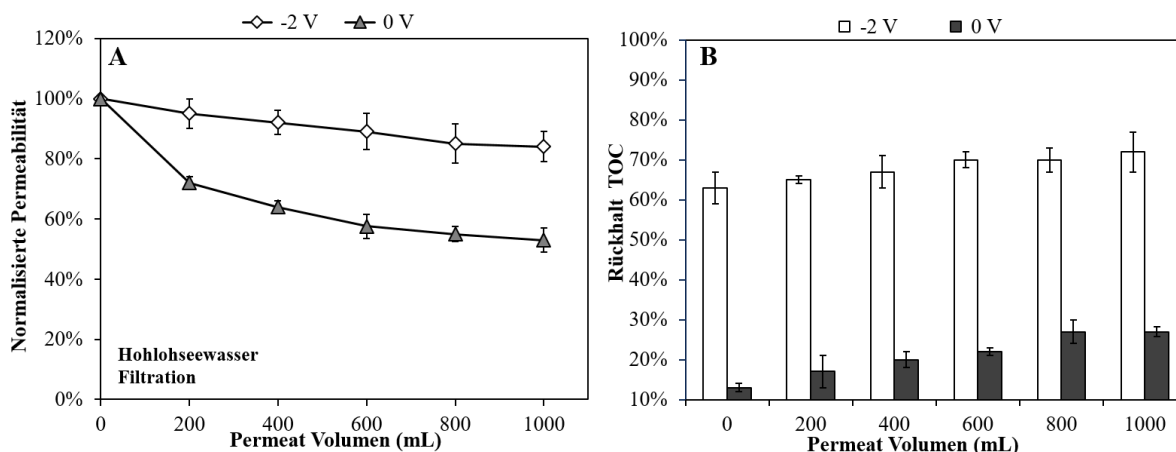


Abbildung 6.4: Crossflow-Filtration Hohlohseewasser, UP150-Au-Duplex bei positiven, negativen und neutralen Potential, $v_{cf}=0,16$ m/s, 1 mmol/L NaCl, pH 7, TMP 1 bar, $n=3$; A) Fouling; B) Rückhalt, modifiziert nach [53]

Analog dazu konnte auch bei Filtrationsversuchen mit den aquatischen SRNOM beobachtet werden, dass der Rückhalt bei negativem angelegtem Potential zur starken Steigerung des TOC-Rückhalts führt (siehe Anhang, Abbildung D.1) [71]. Jedoch sank bei der Filtration von SRNOM bei negativem Zellpotential die Permeabilität schneller als ohne angelegtes Potential, wodurch sich die Ergebnisse von denen der anderen verwendeten NOM unterscheiden. Eine Begründung dafür könnte darin liegen, dass der stark gesteigerte TOC-Rückhalt von 9 % (0 V) auf 61 % (-2 V) auch mit einer gesteigerten Konzentrationspolarisation einherging, infolge derer die Membran an Permeabilität verlor [71].

6.2 Einfluss der Betriebsweise und des angelegten Potentials

Die Wirksamkeit der elektrostatischen Kräfte an der Phasengrenze von Feedlösung und Membran sind zum einen von der Ladung der Membran selbst und andererseits von der Ladung der NOM-Foulants abhängig (siehe auch Kap. 3.4). Um den Einfluss der Ladung der Membran bewerten zu können, wurde das angelegte negative Potential schrittweise bis zum maximal zulässigen Wert gesteigert (Elektrolyse des Wassers startet bei ca. 2,8 V). Dabei wurden mit der SRNOM-Feedlösung Filtrationsversuche im DE- und CF-Betrieb durchgeführt, um den Einfluss der Betriebsweise bzw. der Konzentrationspolarisation zu untersuchen.

In Abbildung 6.5 wird der Einfluss der Höhe des Potentials, welches an die Trennschicht der UP150 angelegt wurde, auf den SRNOM-Rückhalt dargestellt. Darüber hinaus werden die SRNOM-Rückhalte einer kommerziellen 20-kDa- und einer 5-kDa-Membran abgebildet, um die Steigerung des Rückhalts durch das externe Potential bewerten zu können [71]. Der SRNOM-Rückhalt im DE lag lediglich bei ca. 7 % (0 V). Beim Anlegen von negativen Potentialen konnte zwar ein leichter Trend zur Steigerung des Rückhalts beobachtet werden, jedoch ist dieser statistisch nicht signifikant, da sich die Fehlerbalken der Werte im DE überlappen. Bei der CF-Filtration hingegen lag der SRNOM-Rückhalt für die nicht angesteuerte UP150-Membran bereits bei ca. 27 % (0 V). Durch das Anlegen von -0,5 V vs. Ag/AgCl wurde der Rückhalt nicht merklich gesteigert. Erst beim Anlegen von -1 V vs. Ag/AgCl wurde eine deutliche Erhöhung des Rückhalts auf ca. 60 % festgestellt. Beim weiteren Erhöhen des Potentials auf -1,5 V vs. Ag/AgCl schwächte sich die Steigerung des Rückhalts langsam ab, wobei ein SRNOM-Rückhalt von 64 % erreicht wurde. Damit konnte die Trennleistung der UP150-Membran von 150 kDa annähernd in den Bereich von 5 kDa verschoben werden (siehe auch Abbildung 6.9).

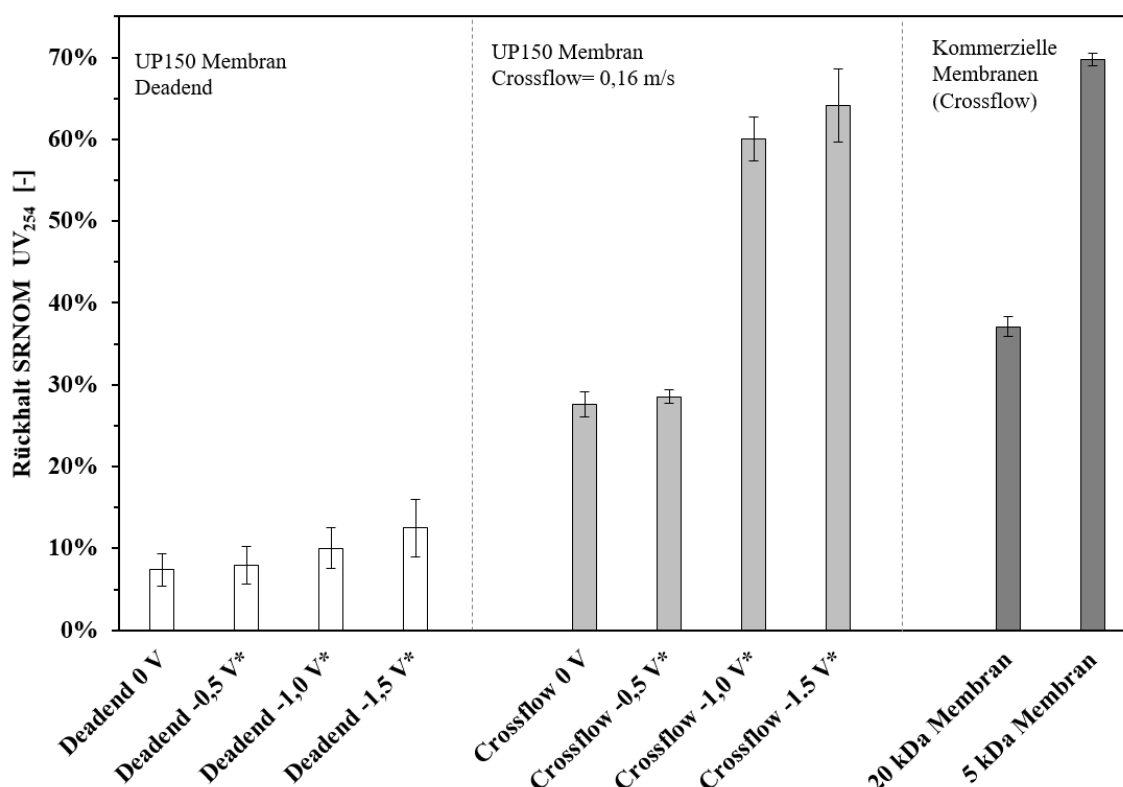


Abbildung 6.5: Einfluss der Höhe des Potentials auf den SRNOM-Rückhalt bei der DE- und CF-Filtration, UP150-Au, TMP = 1 bar, SRNOM 6 mg/L, pH 7, 1 mmol/L NaCl, n=3, kommerzielle Membranen: UP020, UP005 (Microdyn-Nadir) * Potential vs. Ag/AgCl-Elektrode modifiziert nach [71]

Der große Unterschied zwischen Rückhalteraten der DE- und CF-Filtration kann mit den wirkenden Separationsmechanismen erklärt werden. Der SRNOM-Rückhalt von ca. 7%, welcher im DE erreicht wurde, kann vermutlich auf den sterischen Größenausschluss der größeren SRNOM-Bestandteile zurückgeführt werden (siehe auch Abbildung 2.6). Der zusätzliche Rückhalt, welcher während der CF-Filtration auftrat kann mit der Elektrorepulsion der negativ geladenen SRNOM-Bestandteile von der intrinsisch negativ geladenen Membranoberfläche begründet werden. Während der DE-Filtration waren die Effekte des elektrostatischen Separationsmechanismus nicht sichtbar. Denn aufgrund der Ausprägung von Konzentrationspolarisation im DE-Betrieb kam es vermutlich zu einer so starken Erhöhung der NOM-Konzentration in der Grenzschicht vor der Membranoberfläche (siehe auch Kap. 2.1.3), dass der Rückhalt der Membran praktisch nicht mehr nachgewiesen werden konnte [132]. Aus diesem Grund konnte vermutlich im DE auch kaum eine Steigerung des Rückhalts erreicht werden, wenn ein negatives Potential an die Membran angelegt wurde (siehe auch die Versuche zur Online-Messung des UV₂₅₄ mit der UP150; Kap. 7.6).

6.3 Einfluss der Ionenstärke und des pH-Wertes auf die Elektrorepulsion

Wie in Kap. 6.1 bereits dargestellt, hat neben der Ladung der Membran auch die Ladung der NOM-Foulants einen Einfluss auf die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Membran

und Foulant. Der Einfluss der Ladung von NOM auf das Filtrationsverhalten wurde durch die Variation von Ionenstärke und pH-Wert der SRNOM-Feedlösung weitergehend untersucht.

Wie in Kap. 2.2.1 dargelegt, hat die Ionenstärke einen Einfluss auf die Ladung von Kolloiden und Partikeln, da sie die Debye-Länge maßgeblich bestimmt (Gl. 2.1). Eine höhere Ionenstärke führt zur Kompression der Doppelschicht und letztlich zu einer Verminderung der Oberflächenladung [35]. Jedoch ist eine gewisse Ionenstärke nötig, damit sich überhaupt eine EDL ausprägen kann und somit elektrostatische Kräfte wirken können. Dies wird auch durch den in Abbildung 6.6 dargestellten Versuch deutlich. Bei einer sehr geringen Ionenstärke von 0,1 mmol/L war der Rückhalt für SRNOM während des CF-Versuchs auch ohne das Anlegen eines Potentials geringer als bei einer Hintergrund-Ionenstärke von 1 mmol/L. Wiederum sank der SRNOM-Rückhalt beim Anheben der Ionenstärke auf 10 mmol/L, weil es ab dieser Ionenstärke zur Kompression der EDL kommt [142,143]. Die Ionenstärke von 1 mmol/L führte sowohl für die elektrisch angesteuerte wie auch für die nicht angesteuerte Membran (auch negativ geladen, siehe Abbildung 5.8) zu den höchsten Abstoßungskräften und somit höchsten Rückhalten. Bei einer Ionenstärke von 10 mmol/L und mehr konnte durch das Anlegen eines externen Potentials keine Steigerung der Rückhalte-Performance mehr beobachtet werden und der Rückhalt stagnierte bei ca. 9 %, was in dem Bereich des Rückhalts im DE-Betrieb liegt, welcher allein auf dem sterischen Separationsmechanismus basiert (siehe auch Kap. 2.1.2).

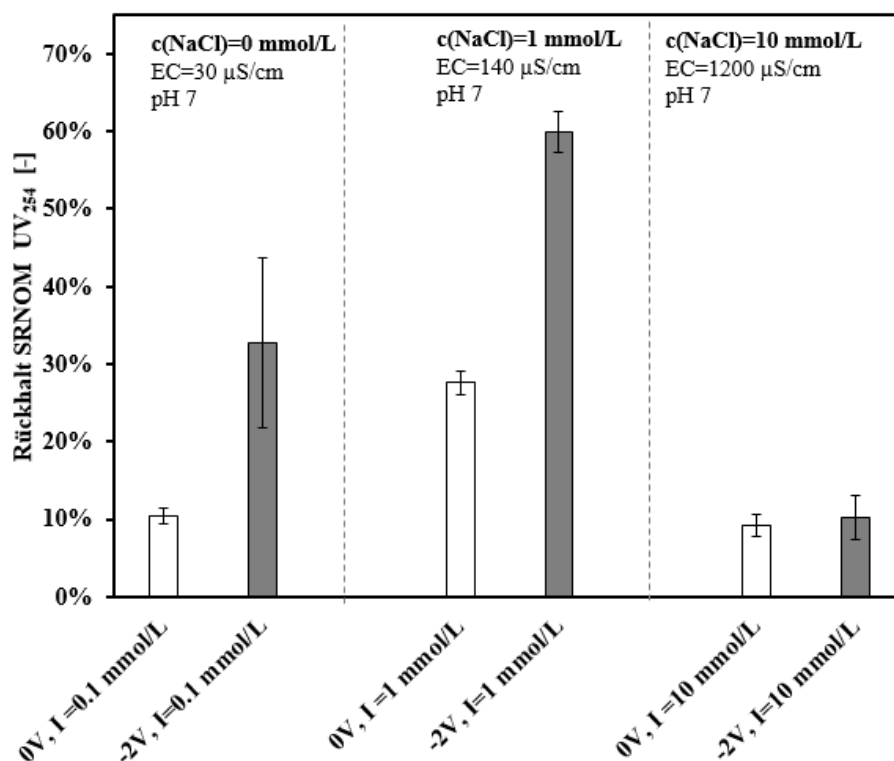


Abbildung 6.6: Einfluss der Ionenstärke auf den NOM-Rückhalt, UP150-Au, SRNOM 6 mg/L, pH 7, TMP 1 bar, $v_{ef} = 0,16$ m/s, $n=3$, modifiziert nach [71]

Neben der Ionenstärke hat auch der pH-Wert einen großen Einfluss auf die Ladung von NOM, da die funktionellen Gruppen der NOM sich hauptsächlich aus COOH- (pK_s 3,8-4,8) und OH-Gruppen (pK_s 8-10) zusammensetzen. Das bedeutet, dass die meisten NOM-Bestandteile bei pH 4 als ungeladen vorliegen und sich mit zunehmendem pH-Wert auch die negative Ladung der NOM vergrößert und bei pH 10 am höchsten ist [40]. Dies wurde auch durch die Filtrationsversuche zum Einfluss des pH-Wertes auf den SRNOM-Rückhalt sichtbar, welche in Abbildung 6.7 dargestellt sind.

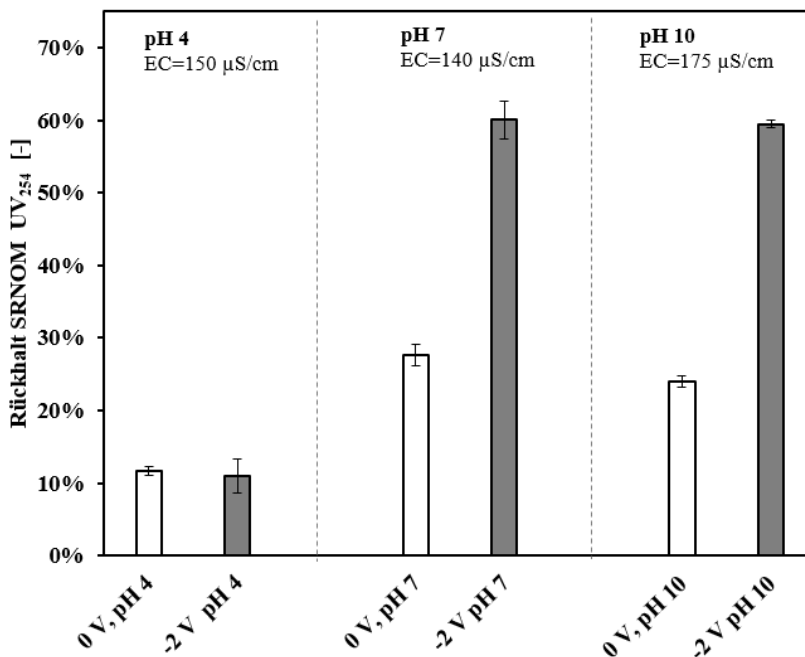


Abbildung 6.7: Einfluss des pH-Werts auf den SRNOM-Rückhalt bei der CF-Filtration, UP150-Au, SRNOM 6 mg/L, 1 mmol/L NaCl, $n=3$, modifiziert nach [71]

Bei pH 4 konnte lediglich der steirische SRNOM-Rückhalt gemessen werden (siehe DE-Filtration, Abbildung 6.6) und auch das Ansteuern der Membran mit einem negativen Potential hat in diesem Fall nicht zu einer Steigerung des Rückhalts geführt, da die NOM bei pH 4 aufgrund weitgehender Neutralität nicht elektrostatisch abgestoßen werden konnten. Darüber hinaus nimmt auch die intrinsische negative Ladung der Membran selbst bei pH 4 ab (siehe Abbildung 5.8), was zu einer weiteren Verringerung der elektrostatischen Repulsion führt.

Mit Erhöhung des pH-Wertes des Feeds auf pH 7 nahm der SRNOM-Rückhalt deutlich zu, was auf die nun wirksamen elektrostatischen Effekte zurückgeführt werden kann. Bei einer weiteren Erhöhung des pH-Wertes auf pH 10 konnte keine weitere Steigerung des Rückhalts und damit der elektrostatischen Abstoßung von der Membran festgestellt werden. Dies kann damit begründet werden, dass die dominante potentiell negativ geladene funktionelle Gruppe (Carboxylgruppe) bereits bei pH 7 vollständig deprotoniert vorlag.

6.4 Einfluss der Elektrodenkonfiguration auf die Elektrorepulsion

In nahezu allen bisher publizierten Studien, welche den Einsatz von leitfähigen UF-Membranen beschreiben, wurde eine externe Gegenelektrode in die Filtrationszelle eingebracht, um ein Potential an die leitfähige UF-Membran anlegen zu können. Dabei wurde die Gegenelektrode für gewöhnlich so im Feedkanal angeordnet (Abbildung 3.2), dass neben der elektrostatischen Kraft F_{ES} auch eine elektrophoretische Kraft F_{EP} auf negativ geladene Foulants wirken kann (in Richtung anodischer Gegenelektrode). Bei der Verwendung der Duplexkonfiguration wird die Position der Gegenelektrode von der Feed- auf die Permeatseite verschoben, was dazu führt, dass vor der Membranoberfläche keine zusätzliche elektrophoretische Kraft auf die NOM-Foulants wirken kann.

In Kap. 6.1 wurde bereits demonstriert, dass das Anlegen eines Potentials zwischen die Trenn-Stützschiicht einer duplexbeschichteten Membran zur Reduktion von NOM-Fouling und zur Steigerung des NOM-Rückhalts führt. Im Folgenden wird die Performance der Duplexkonfiguration mit der GE-Konfiguration verglichen, indem der HSNOM-Feed mit beiden Konfigurationen unter ansonsten gleichen Versuchsbedingungen filtriert wird.

Die Versuchsergebnisse, dargestellt in Abbildung 6.8, zeigen, dass sowohl die Duplexkonfiguration (TS vs. SS) als auch die GE-Konfiguration (TS vs. GE) zu weniger Fouling bei einem gleichzeitig höheren TOC-Rückhalt führen, wenn ein negatives Potential an die ECM angelegt wird. Wenn kein Potential an der Membran anliegt, beträgt die Permeabilität nach 30 Minuten Filtrationszeit 54 % des Anfangswerts, wobei die Permeabilität beim Anlegen eines negativen Potentials (-2 V) für die Duplexkonfiguration noch 80 % (± 10 %) und für die GE-Konfiguration noch 82 % (± 5 %) des Anfangswerts aufweist. Analog dazu liegt der UV₂₅₄-Rückhalt von SRNOM ohne angelegtes Potential bei 48 %. Beim Anlegen eines negativen Potentials (-2 V) wird der Rückhalt für die Duplexkonfiguration auf 81 % (± 5 %) und für die GE-Konfiguration auf 84 % (± 4 %) gesteigert. Demnach zeigt die GE-Elektrodenkonfiguration scheinbar eine geringfügig stärkere Verminderung von Fouling sowie einen höheren NOM-Rückhalt als die Duplexkonfiguration, wobei beachtet werden muss diese Aussage statisch nicht signifikant nachgewiesen werden konnte (Fehlerbalken überlappen sich). Generell zeigen diese Versuche, dass sich die Duplexkonfiguration ebenfalls zur Foulingverringerng und Entfernung von NOM eignet.

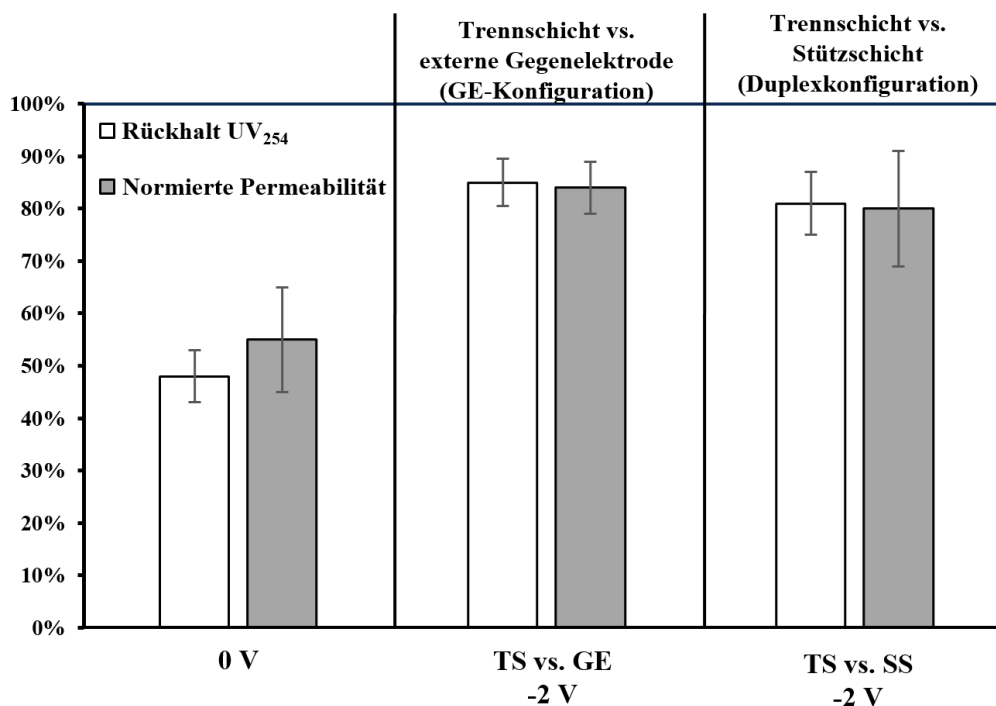


Abbildung 6.8: Duplexkonfiguration vs. GE-Konfiguration bei der Filtration von Hohlohsee Wasser, UP150-Au-Duplex, 1 mmol/L NaCl, TMP 1 bar, pH 7, n=3, Crossflow=0,16 m/s; modifiziert nach [71]

6.5 Diskussion und Schlussfolgerungen für die elektrorepulsive UF

Ziel der in diesem Kapitel durchgeführten Versuche war es zu ermitteln, ob und unter welchen Umständen sich der elektrostatische Separationsmechanismus bei der UF von NOM-haltigen Wässern durch das Anlegen eines negativen Potentials verstärken lässt. Dafür wurden bei der Filtration sowohl die Ladung der Membran als auch die Ladung der NOM variiert, um zu prüfen, ob sich die elektrostatische Repulsion der NOM dabei aufrechterhalten lässt. Weiterhin sollte untersucht werden, welchen Einfluss die Elektrodenkonfiguration (Duplex- vs. GE-Konfiguration) auf die elektrorepulsive Steigerung der Filtrationsperformance besitzt. Durch die Versuchsergebnisse sollte letztlich bewertet werden, ob duplexbeschichtete UF-Membranen zur elektrorepulsiven Filtration von NOM-haltigen Rohwässern grundsätzlich geeignet sind.

Die Ultrafiltration unterliegt im Allgemeinen dem so genannten Selectivity-Permeability-Trade-off (siehe auch Kap. 2.1.2). Dieser besagt, dass mit steigender Trennleistung (sinkendem MWCO) der Membran, auch die Permeabilität der Membran abnimmt. Durch das Anlegen eines elektrischen Potentials wurde die Trenngrenze der UP150-Membran von 150 kDa auf annähernd 5 kDa verschoben [71]. Dadurch konnte der Trade-off mit Hilfe des elektrostatischen Separationsmechanismus überwunden werden (Abbildung 6.9).

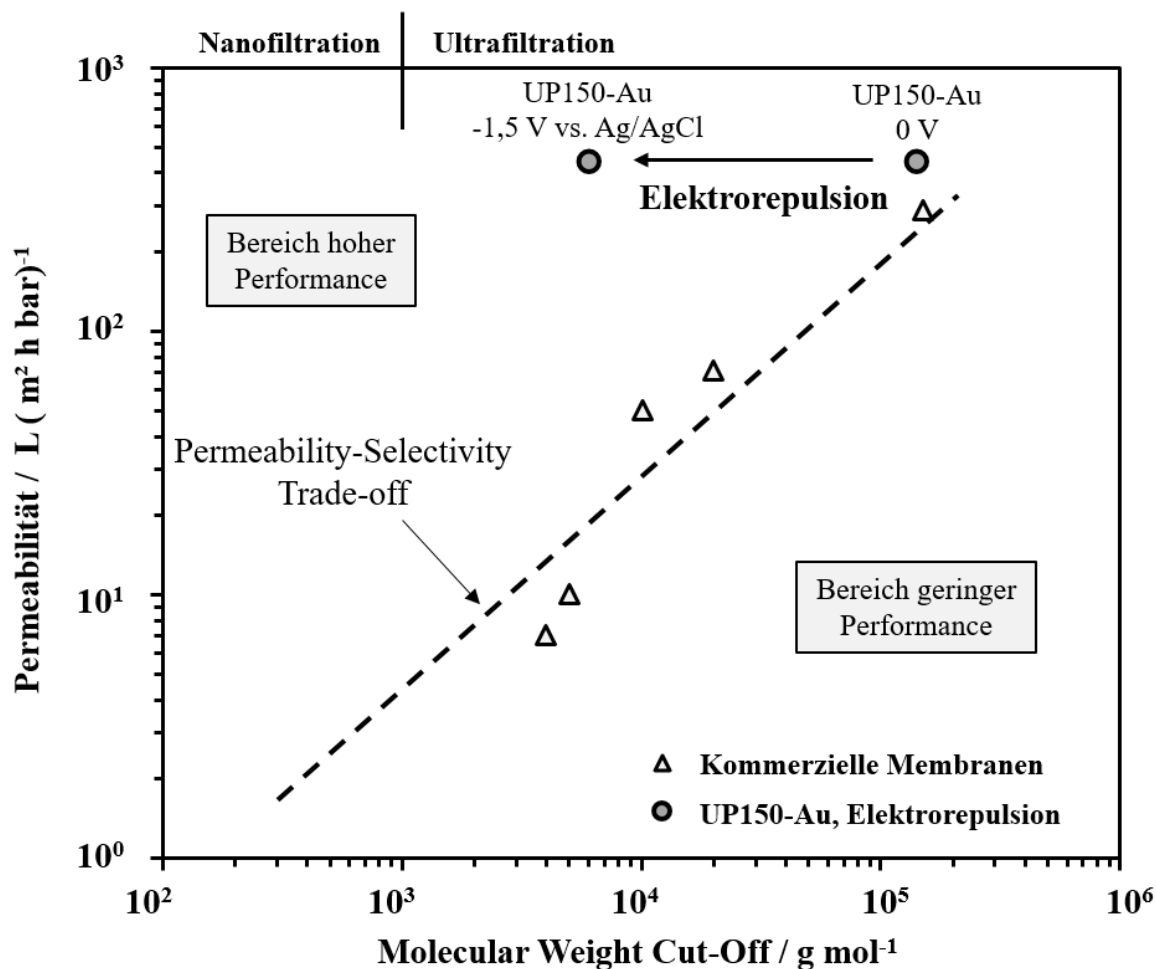


Abbildung 6.9: Überwindung des Selectivity-Permeability-Trade-offs durch Elektrorepulsion, modifiziert nach [71]

Durch die Filtrationsversuche mit den verschiedenen Modell-NOM (Alginat, BSA, SAHA, HSNOM) konnte gezeigt werden, dass die elektrorepulsiven Effekte bei der Filtration stark von der Ladung der verwendeten Foulants abhängig sind. So werden die HSNOM- und SAHA-Foulants, welche die größten negativen Ladungsdichten aufweisen (Tabelle 4.1), auch am stärksten von der extern negativ geladenen Membran abgestoßen. Dies wird dadurch sichtbar, dass die elektrorepulsive Steigerung des NOM-Rückhalts und die Verminderung des Fouling bei der Filtration des HSNOM- und SAHA-Feeds am stärksten ausgeprägt waren. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, dass der wirkende Separationsmechanismus tatsächlich die elektrostatische Abstoßung (Repulsion) der negativ geladenen Foulants von der Membranoberfläche ist, da mit wachsender negativer Ladung der NOM-Foulants auch die elektrostatische Abstoßungskraft (Gl. 2.4) zunimmt (siehe auch Kap. 3.4).

Auch die Versuchsergebnisse zum Einfluss der Betriebsweise (DE vs. CF) der Filtration deuten darauf hin, dass es sich bei dem beobachteten Separationsmechanismus um elektrostatische Abstoßung handelt. Denn die Steigerung der Filtrationsperformance durch Elektrorepulsion ist lediglich im CF-Betrieb sichtbar und nicht im DE-Betrieb. Anscheinend wird während des DE-

Betriebs der elektrostatisch hervorgerufene NOM-Rückhalt durch die Kompression der elektrischen Doppelschicht infolge Konzentrationspolarisation kompensiert (siehe Kap. 2.1.3), so dass kein TOC-Rückhalt messbar ist [132]. Falls die Steigerung des Rückhalts bspw. durch elektrochemische oder elektrosorptive Effekte hervorgerufen wird, wäre diese auch im DE-Betrieb sichtbar.

Weiterhin konnte beobachtet werden, dass die Wassermatrix des Rohwassers einen erheblichen Einfluss auf die Wirksamkeit, der durch externes elektrisches Potential hervorgerufenen Effekte, besitzt [50]. Denn mit zunehmender Ionenstärke und sinkendem pH-Wert nehmen auch die elektrorepulsiven Effekte während der Filtration ab. Dies kann damit begründet werden, dass die negative Ladungsdichte der NOM sowohl durch die Erhöhung der Ionenstärke als auch durch das Absenken des pH-Wertes vermindert wird [40,144,145], was dazu führt, dass die elektrostatischen Abstoßungskräfte zwischen Membran und Foulants weniger stark ausgeprägt sind (Gl. 2.4).

Die vergleichenden Filtrationsversuche zur Elektrodenkonfigurationen haben gezeigt, dass die Duplexbeschichtung zur Erzeugung einer ansteuerbaren ECM grundsätzlich geeignet ist. Bei der Filtration des HSNOM-Feeds führte die Duplexkonfiguration (TS vs. SS) zu einer ähnlichen Steigerung der Filtrationsperformance wie die GE-Konfiguration (TS vs. GE). Aus den Modellrechnungen in Kap. 3.4 geht hervor, dass die Bedeutung der elektrophoretischen Kraft (F_{EP}), welche zwischen ECM und Gegenelektrode wirkt, vernachlässigbar klein gegenüber der elektrostatischen Kraft (F_{ES}) ist, welche in unmittelbarer Nähe der Membranoberfläche (Nanometerbereich) wirkt. Bei der Filtration mit der Duplexkonfiguration wirkt im Gegensatz zur GE-Konfiguration neben der elektrostatischen keine zusätzliche elektrophoretische Kraft auf NOM-Foulants im Feed (siehe auch Abbildung 3.2), dennoch war die beobachtete Performancesteigerung ähnlich groß wie bei der GE-Konfiguration. Somit konnten die Überlegungen und überschlägigen Berechnungen zum marginalen Einfluss der elektrophoretischen Kraft aus Kap. 3.4 experimentell bestätigt werden.

Für die praktische Anwendung der elektrorepulsiven UF für die Aufbereitung von NOM-haltigen Wässern kann geschlussfolgert werden, dass die Ionenstärke des Rohwassers nicht höher als 10 mmol/L sein sollte, da ab höheren Ionenstärken die elektrorepulsiven Effekte zwischen NOM und ECM stark abnehmen. Daher ist die Anwendung von elektrisch angesteuerten leitfähigen UF-Membranen lediglich für Wässer mit geringen Konzentrationen an gelösten Salzen sinnvoll. Darüber hinaus wurde gezeigt, dass auch der pH-Wert einen maßgeblichen Einfluss auf die Wirksamkeit des Prozesses besitzt, da bei niedrigen pH-Werten die NOM selbst als neutral geladen vorliegen. Da sich jedoch die pH-Werte der meisten Rohwässer im neutralen Bereich bewegen, hat dies für die praktische Anwendung wenig Relevanz.

Insgesamt konnte durch das Anlegen eines moderaten negativen Potentials von -2 V (Klemmspannung) eine deutliche Verminderung des Membranfoulings beobachtet werden. Dabei war die Stromdichte bei allen durchgeführten CF-Versuchen nicht höher als 0,3 A/m². Bei einem

konstanten Flux von $100 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$ und einem Zellpotential von 2 V führt dies zu einem zusätzlichen Energiebedarf von ca. $0,005 \text{ kWh}$ pro m^3 produzierten Permeat und ist damit im Vergleich zum Gesamtenergiebedarf der UF, welcher bei ca. $0,3 \text{ kWh}/\text{m}^3$ liegt, sehr gering [29].

7 Elektrosorptive UF von NOM mittels positiv geladener Membran

In diesem Kapitel werden die Versuchsergebnisse zur elektrosorptiven Entfernung von NOM und dem BB-Modellfarbstoff mittels positiv geladener Membran dargestellt. Für die Filtrationsversuche wurde vorwiegend die M5-Membran im DE-Betrieb verwendet. Durch die Implementierung der online UV-VIS-Messung im Permeat war es möglich, die Elektrosorption und -desorption der NOM bzw. des Farbstoffes während der Filtrationsversuche zu bilanzieren (siehe Kap. 4.7). Teile der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse wurden bereits in der Fachzeitschrift *Water Research* publiziert [13].

7.1 Elektrosorptionskapazität einer positiv geladenen Membran

Um die intrinsische Sorptionskapazität der M5 Polyamid-Membran zu ermitteln, wurden SRNOM und BB-Farbstoff zunächst über eine unbenutzte M5-Membran filtriert, ohne dass dabei ein elektrisches Potential an die Membran angelegt wurde. Im Anschluss wurde der gleiche Versuch unter Anlegen eines positiven Potentials (+2,5 V Zellspannung) wiederholt. Für jeweils beide Versuche und Feedlösungen wurden die Durchbruchkurven ($c_{\text{Permeat}} / c_{\text{Feed}}$) mittels online UV-Messung aufgezeichnet. Die Sorptionskapazität galt hierbei als erschöpft, wenn sich die Konzentration des Permeats an die Konzentration des Feeds angeglichen hatte. Durch die Integration der Flächeninhalte der Sorptions- bzw. Desorptionspeaks konnte die Menge an adsorbierten und desorbierten Material quantifiziert werden (Gl. 4.4).

Sowohl für den negativ geladenen BB-Farbstoff als auch für SRNOM zeigte die M5-Membran in den ersten Minuten der Filtration ohne angelegtes Potential einen Rückhalt aufgrund von intrinsischer Sorption der Feedsubstanzen an der positiv geladenen Membranoberfläche (Abbildung 7.1). Dabei konnte der BB-Farbstoff in den ersten 10 Minuten der Filtration vollständig zurückgehalten werden. Auch SRNOM wurde zu Beginn der Filtration von der M5-Membran durch intrinsische Adsorption zurückgehalten, jedoch lag die UV₂₅₄-Entfernung in diesem Fall lediglich bei 55 %. Mit fortschreitender Filtrationsdauer erschöpfte sich die intrinsische Sorptionskapazität der M5-Membran zunehmend, so dass für den BB-Farbstoff nach ca. 30 Minuten und für SRNOM nach ca. 15 Minuten Filtrationsdauer kein Rückhalt mehr feststellbar war. Durch die Bilanzierung der Masse der zurückgehaltenen Substanzen konnte eine intrinsische Sorptionskapazität von ca. 200 mg BB-Farbstoff und ca. 53 mg SRNOM pro m² Membranfläche der M5-Membran ermittelt werden.

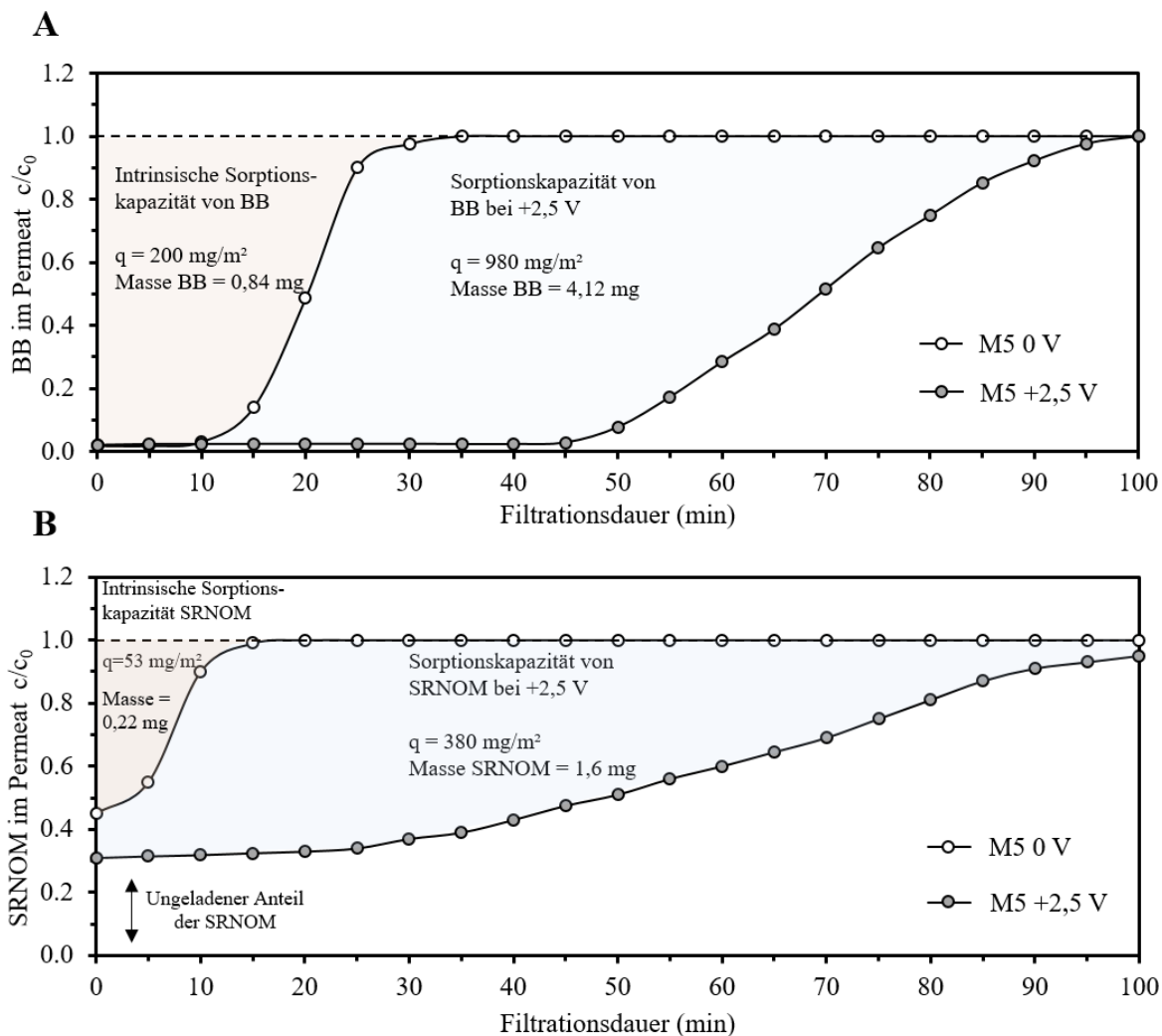


Abbildung 7.1: Intrinsische Sorptionskapazität vs. elektrosorptive Sorptionskapazität M5-Membran; A) BB-Farbstoff 3.5 mg/L, pH 7, 1 mmol/L NaCl; konstanter Flux 240 L/(m² h); B) SRNOM 6 mg/L, pH 7, 1 mmol/L NaCl, konstanter Flux 100 L/(m² h), modifiziert nach [13]

Durch das Anlegen eines positiven Potentials wurde die Sorptionskapazität der M5-Membran für den BB-Farbstoff von 200 mg/m² (0 V) auf 980 mg/m² (+2,5 V) und für SRNOM von 53 mg/m² (0 V) auf 380 mg/m² (+2,5 V) gesteigert. Für den BB-Farbstoff hatte dies zur Folge, dass ca. 45 Minuten (statt 10 min bei 0 V) filtriert werden konnte, ohne dass es zum Durchbruch des BB-Farbstoffes in das Permeat kam. Darüber hinaus wurde durch das Anlegen des positiven Potentials der maximale Rückhalt von SRNOM zu Beginn der Filtration von 55 % (0 V) auf 70 % (+2,5 V) gesteigert.

7.2 Desorption des intrinsisch adsorbierten SRNOM bzw. BB-Farbstoffes

Um zu prüfen, auf welchen Wechselwirkungen die in Kap. 7.1 beobachtete intrinsische Adsorption beruht, wurde in weiteren Experimenten versucht, die zuvor adsorbierten BB- und SRNOM-Moleküle wieder von der M5-Membran zu desorbieren. Als Mechanismus für die intrinsische Adsorption an der Polyamid-Membran wurde die elektrostatische Anziehung der negativ geladenen NOM- und BB-Moleküle an die positiv geladene Membranoberfläche vermutet. Aufgrund dieser Annahme sollten die adsorbierten Substanzen von der Membran desorbieren, indem die elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen Membran und Feedsubstanzen verringert bzw. aufgehoben wird. Um diese Hypothese zu prüfen, wurden zwei verschiedene Desorptionsmethoden untersucht. Zum einen wurde die Ionenstärke des Feeds durch Zugabe von NaCl angehoben, wobei das Ziel darin bestand, die elektrostatischen Kräfte durch die Kompression der EDL zu verringern (siehe auch Kap. 2.2.1). Für diesen Versuch wurde der Feedlösung während der Filtration nach vollständiger Erschöpfung der Sorptionskapazität ($c/c_0 = 1$) 2 mol/L NaCl hinzugefügt.

Die weitere untersuchte Desorptionsmethode bestand darin, ein externes negatives Potential (-2,5 V) an die Trennschicht der M5-Membran anzulegen, um das an sich intrinsisch positive Potential der M5-Membran zu verringern bzw. in den negativen Bereich umzukehren und somit eine elektrostatische Abstoßung der Feedsubstanzen von der Membran zu erwirken. Für diesen Versuch wurde die Feedlösung zunächst so lange über die nicht angesteuerte M5-Membran filtriert, bis kein Rückhalt von BB oder SRNOM mehr beobachtet werden konnte. Daraufhin wurde so lange ein negatives Potential (-2,5 V) an die Membran angelegt, bis sich keine Desorption mehr feststellen ließ ($c/c_0 = 1$). Anschließend wurde das Potential wieder auf 0 V Zellspannung zurückgestellt. Während des gesamten Versuchszeitraums beider Desorptionsversuche wurde die online UV-VIS-Messung durchgeführt, um die Masse der desorbierten Substanzen bilanzieren zu können.

Durch beide Desorptionsmethoden konnte der größte Teil sowohl des BB-Farbstoffes als auch des SRNOM von der M5-Membran abgelöst werden (Abbildung 7.2). Generell lief die Desorption des BB-Farbstoffes ca. drei Mal schneller ab als die der SRNOM. Dies könnte an der höheren Mobilität der im Vergleich zu den SRNOM-Molekülen viel kleineren BB-Moleküle liegen. Die Desorptionskurven der beiden Methoden sehen unterschiedlich aus:

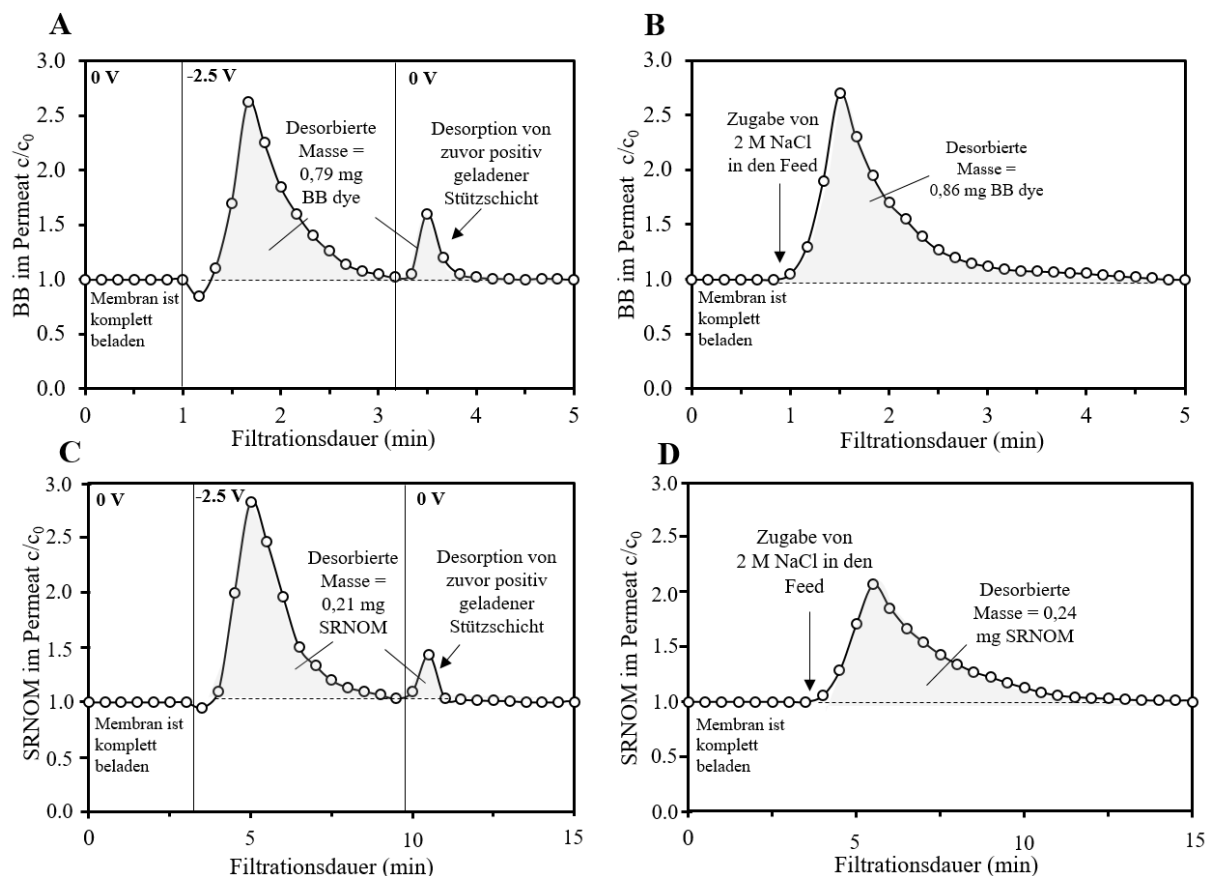


Abbildung 7.2: Elektrodessorption vs. Desorption durch Spülen mit 2 M NaCl ; A) Desorption von BB mittels negativen Potential -2.5 V , Feed: BB-Farbstoff 3.5 mg/L , 1 mmol/L NaCl , $\text{pH } 7$, Flux $240\text{ L}/(\text{m}^2\text{ h})$; B) Desorption von BB durch Spülen mit 2 M NaCl , Feed wie bei A); C) Desorption von SRNOM mittels -2.5 V , feed: 6 mg/L SRNOM , 1 mmol/L NaCl , $\text{pH } 7$, Flux $100\text{ L}/\text{m}^2/\text{h}$; SRNOM Konzentration wurde mittels UV_{254} gemessen; D) Desorption von SRNOM durch Spülen mit 2 M NaCl ; Feed wie bei C), modifiziert nach [13]

Bei der durch die Aufsaltung induzierten Desorption (Abbildung 7.2-B/D) ist ein einzelner Desorptionspeak aufgetreten, während bei der elektropulsiven Desorption (Abbildung 7.2-A/C) zwei Desorptionspeaks beobachtet werden konnten. Der erste und größere Desorptionspeak konnte wie erwartet beim Anlegen von $-2,5\text{ V}$ beobachtet werden, wobei es jeweils für BB und SRNOM zu einem sekundären Desorptionspeak kam, als das Potential von $-2,5\text{ V}$ wieder auf 0 V zurückgeschaltet wurde. Der sekundäre Peak kann durch eine geringfügige Elektrosorption der NOM- bzw. BB-Moleküle an der Stützschrift der M5 erklärt werden, welche beim Anlegen eines negativen Potentials an die Trennschicht der Membran positiv geladen war (siehe auch Abbildung 7.10). Diese Hypothese wird dadurch unterstützt, dass es bei der Desorption durch Aufsaltung nicht zu einem sekundären Desorptionspeak kam (siehe hierzu auch Kap. 7.7 zum Einfluss der Elektrodenkonfiguration).

Weiterhin fiel bei der elektropulsiven Desorption von SRNOM der erste Peak höher aus als bei der durch Aufsaltung hervorgerufenen SRNOM-Desorption. Eine mögliche Erklärung liegt darin, dass beim Anlegen eines negativen Potentials, eine aktive Coulomb'sche

Abstoßungskraft (Gl. 2.7) auf die SRNOM- bzw. BB-Moleküle wirkt, während durch die Aufsalzung lediglich die elektrostatische Anziehungskraft zwischen den Feedsubstanzen und der Membran vermindert wurde.

Ein Vergleich der an die M5-Membran intrinsisch adsorbierten Masse (Kap. 7.1; 0,84 mg BB; 0,22 mg SRNOM) und der desorbieren Masse zeigt, dass durch die Aufsalzung eine nahezu vollständige Desorption (0,86 mg BB und 0,24 mg SRNOM) möglich war. Hingegen konnte mit der Methode der Elektrodesorption lediglich 95 % der zuvor adsorbierten BB Masse (0,79 mg BB) und 96 % der zuvor adsorbierten SRNOM Masse (21 mg SRNOM) wiedergefunden werden.

Anscheinend war es in dem untersuchten Fall nicht möglich, die intrinsisch adsorbierte Masse durch das externe negative Potential vollständig zu desorbieren. Eine Erklärung hierfür könnte sein, dass ein geringfügiger Teil der adsorbierten Masse während der elektropulsiven Desorption elektrochemisch oxidiert wurde [116] (siehe hierfür auch Abbildung E.4). Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dass es zu einer Anlagerung der Feedsubstanzen an die positiv geladene Stützschiicht kam, wofür auch der beobachtete sekundäre Desorptionspeak spricht. Beim Wechsel des Potentials zurück zu 0 V ist möglicherweise nur ein Teil der adsorbierten Masse wieder desorbiert worden und der andere Teil des BB bzw. SRNOM ist weiterhin auf der Stützschiicht verblieben.

7.3 Elektrosorptive Filtration von Farbstoff und NOM

In den vorherigen Abschnitten konnte demonstriert werden, dass eine elektrosorptive Erhöhung des NOM- bzw. BB-Rückhalts durch das Anlegen eines positiven Potentials während der Filtration möglich ist. Durch die Versuche in diesem Abschnitt soll der Einfluss verschiedener Parameter auf die elektrosorptive UF geprüft werden. Dafür wurde untersucht, ob das Anlegen von positiven bzw. negativen Potentials während der Filtration einen Einfluss auf das Membranfouling bzw. den aufzubringenden TMP hat. Durch die Variation der Elektrosorptionsdauer wurde geprüft, ob die sorbierte bzw. desorbierte NOM- bzw. BB-Masse linear abhängig von der Sorptionsdauer ist. Weiterhin wurde in elektrosorptiven Filtrationsversuchen mit unterschiedlichen NOM-Modellsubstanzen untersucht, wie hoch der Einfluss der Ladung der NOM auf die resultierende Entfernungsrates ist.

In Abbildung 7.3-A ist die Konzentration des BB-Farbstoffes im Permeat bei der Ansteuerung mit positiven und negativen Potentials dargestellt. Zu Beginn des Filtrationsversuchs wurde kein Potential (0 V) an die Membran angelegt, was dazu führte, dass auch kein BB-Rückhalt detektiert werden konnte. Beim Anlegen eines positiven Potentials (+2,5 V) an die Trennschiicht der Membran kam es unmittelbar zu einem nahezu vollständigen Rückhalt des BB-Farbstoffes. Wenn das Potential nach der Elektrosorptionsphase (+2,5 V) umgepolt wurde (-2,5 V), kam es wiederum zur Desorption des Farbstoffes. Dabei zeigte der Desorptionspeak das typische Tailing-Verhalten, welches ebenfalls bei anderen Studien zur adsorptiven Membranfiltration beobachtet wurde [134]. Auch bei diesem Versuch konnte das Auftreten

sekundärer Desorptions- und Adsorptionspeaks beobachtet werden (vgl. Kap. 7.2), nachdem das Potential umgepolt wurde. Ein ähnliches Verhalten wurde ebenso in Studien zur kapazitiven Deionisierung beobachtet und als inverser Desorption- bzw. Adsorptionspeak bezeichnet [146,147]. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist die Elektrosorption bzw. -desorption an bzw. von der Stützschrift der Membran (siehe auch Abbildung 7.9 und Kap. 7.7).

Weiterhin konnte bei der Filtration des BB-Farbstoffes beobachtet werden, dass der TMP durch das Anlegen eines externen Potentials beeinflusst wurde (Abbildung 7.3-B). So musste für die Filtration des BB-Farbstoffes ca. 0,04 bar weniger TMP aufgewendet werden, um einen konstanten Flux von $240 \text{ L (m}^2 \text{ h)}^{-1}$ aufrechtzuerhalten, wenn die Membran positiv angesteuert wurde. Dem gegenüber musste jedoch, wenn ein negatives Potential angelegt wurde, auch 0,04 bar mehr TMP aufgebracht werden, um den nun umgekehrten elektroosmotischen Fluss entgegenzuwirken. Diese Beobachtung kann mit den in Kap. 5.2.3 beschriebenen elektroosmotischen Fluss erklärt werden, welcher beim Anlegen eines Potentials durch die Membran induziert wird.

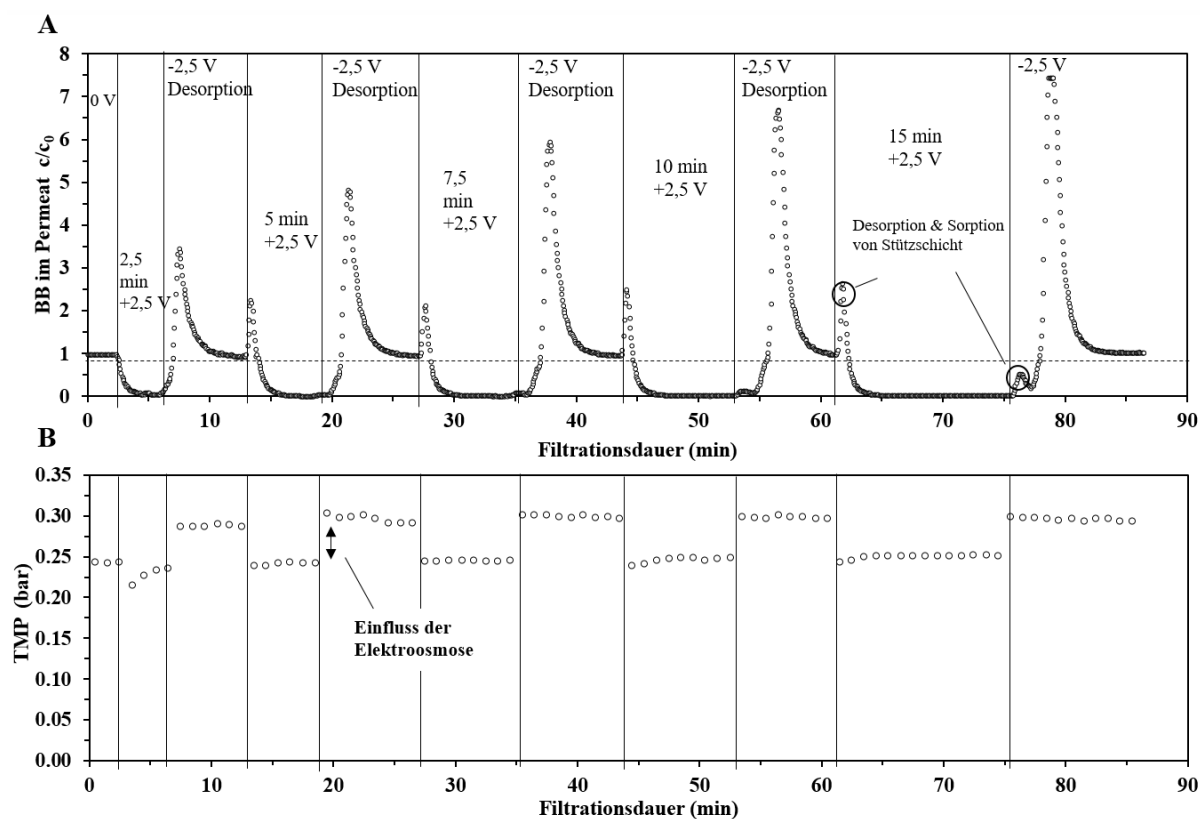


Abbildung 7.3: Elektrosorptive UF des BB-Farbstoff mit variierenden Sorptionszeiten, 3,5 mg/L BB-Farbstoff, 1 mmol/L NaCl, pH 7, Flux $240 \text{ L/m}^2/\text{h}$; Flächeninhalte über gestrichelter Linie stehen für die Masse des desorbierten Farbstoffes und Flächeninhalte unterhalb der Linie für die Masse des adsorbierten Farbstoffes; A) Konzentration des BB-Farbstoffes im Permeat gemessen als UV-VIS-Absorption bei 629 nm; B) Einfluss von Elektroosmose auf den TMP bei konstantem Flux von $240 \text{ L/m}^2/\text{h}$, modifiziert nach [13]

Die Filtrationsversuche zeigen, dass der Prozess der Elektrosorption des BB-Farbstoffes nahezu vollständig reversibel ist [148,149]. Beim Umpolen des Potentials von positiver zu negativer Polarisierung der Membran wurde die zuvor adsorbierte Masse nahezu vollständig (96 - 98 %) wieder desorbiert, was durch die Berechnung der Flächeninhalte von Sorptions- und Desorptionsphase bestätigt wurde (Abbildung 7.4-A). Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die elektrosorbierte bzw. -desorbierte Masse linear mit der Sorptionsdauer zunahm. Aus diesen Gründen kann davon ausgegangen werden, dass der Separationsmechanismus auf die elektrisch induzierte Sorption an der Membranoberfläche zurückgeführt werden kann. Beim Anlegen von 2,5 V (Zellspannung) wäre es theoretisch auch möglich, dass die BB-Farbstoff-Moleküle elektrochemisch oxidiert werden [120], jedoch würde man in diesem Fall die oxidierten Farbstoffmoleküle nicht wieder von der Membran desorbieren können. Aufgrund der hohen Wiederfindungsrate kann davon ausgegangen werden, dass die Elektrooxidation bei der elektrosorptiven BB-Farbstoff Filtration nur eine sehr untergeordnete Rolle spielt.

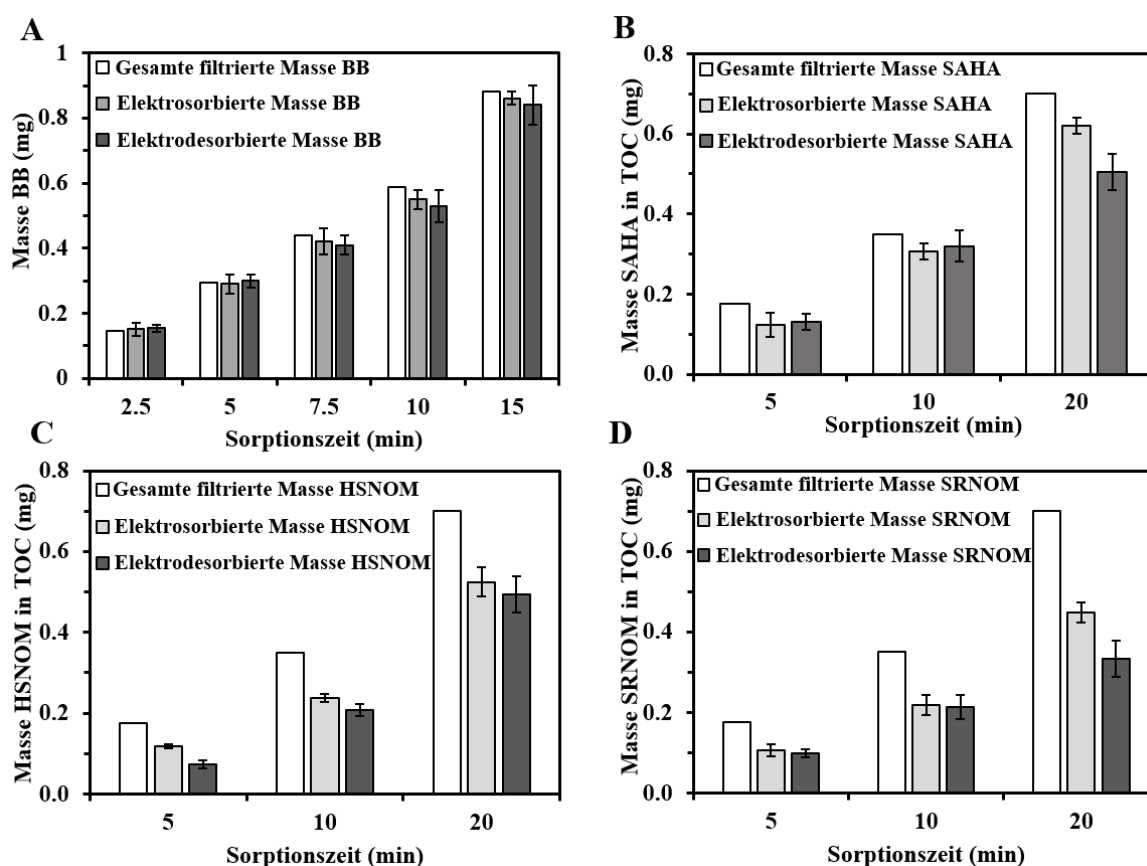


Abbildung 7.4: Massenbilanz der elektrosorbierten und -desorbierten Modell-NOM und dem BB-Farbstoff, Membranfläche 42 cm² modifiziert nach [13]

Elektrosorption und -desorption waren ebenso bei der Filtration aller drei NOM-Modellsubstanzen sichtbar. Wenn kein Potential an die Membran angelegt wurde, konnte so gut wie kein Rückhalt von SRNOM (Abbildung 7.5-A), HSNOM (Abbildung E.1-A) und SAHA (Abbildung E.2-A) beobachtet werden. Sobald ein positives Potential angelegt wurde, stieg der

UV₂₅₄-Rückhalt für SRNOM auf 70 %, für HSNOM auf 75 % und für SAHA auf 93 % an. Beim Umpolen des Potentials wurden die NOM wieder von der Membran desorbiert, was eine deutliche Steigerung der NOM-Konzentration im Permeat (über der NOM-Konzentration des Feeds) zur Folge hatte. Die Dauer, in welcher das positive Potential an die Membran angelegt wurde, hatte auch hier einen direkten Einfluss auf die Masse der elektrosorbierten NOM-Modellsubstanzen (Abbildung 7.4-B-D). Im Gegensatz zur Elektrodesorption des BB-Farbstoffes war die Elektrodesorption der NOM-Modellsubstanzen nicht vollständig, sondern lag lediglich bei ca. 86 – 95 % der zuvor adsorbierten Masse. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte eine irreversible Adsorption der NOM an und innerhalb der Membran sein oder eine teilweise stattfindende anodische Oxidation der NOM-Moleküle. Ein Hinweis auf eine geringfügige elektrochemische Oxidation konnte in der Auswertung von LC-OCD Chromatogrammen gefunden werden (siehe Anhang, Abbildung E.4). Beim Vergleich der Chromatogramme von Feed und Permeat (bei +2,5 V) und Desorbat (-2,5 V) konnte gezeigt werden, dass es zu einer Reduktion der NOM-Fraktion der Huminstoffe kam, was ein Hinweis auf die Oxidation der NOM ist [150].

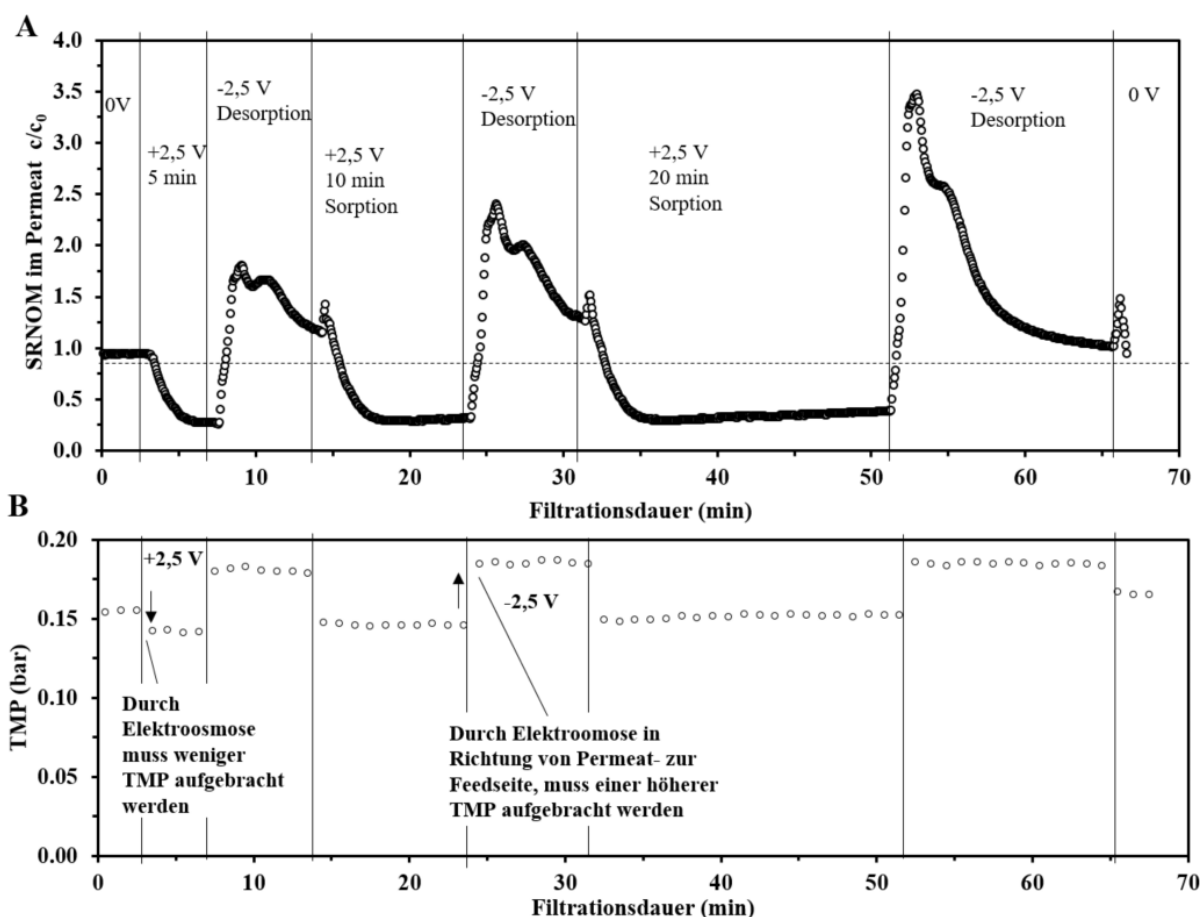


Abbildung 7.5: Elektrosorption und -desorption von SRNOM, 5 mg/L DOC, 1 mmol/L NaCl, pH 7, Flächeninhalte über gestrichelter Linie stehen für die Masse von desorbierten NOM und Flächeninhalte unterhalb der Linie für die Massen von adsorbierten NOM; A) SRNOM im Permeat gemessen als UV₂₅₄; B) Einfluss von Elektroosmose auf den TMP bei Flux von 100 L/m²/h, modifiziert nach [13]

Analog zu den Versuchen mit dem BB-Farbstoff konnte bei der Filtration der NOM-Modellsubstanzen ein deutlicher Einfluss der Elektroosmose auf den TMP beobachtet werden, so dass bei der Ansteuerung der Trennschicht mit positivem Potential ein geringerer TMP und bei negativem Potential ein höherer TMP zum Erreichen des Fluxes (100 L/m²/h) notwendig war. Das Membranfouling durch die NOM-Modellsubstanzen war vergleichsweise gering (siehe auch Kap. 6.1). Nach einer Filtrationszeit von 65 Minuten lag die Abnahme der Permeabilität bei lediglich 5 % für SRNOM (Abbildung 7.5-B), bei 4 % für HSNOM (Abbildung E.1-B) und bei 7 % für SAHA (Abbildung E.2-B).

Auch bei der elektrosorptiven Filtration des HSNOM-Feeds über vier Stunden konnte kaum eine Abnahme der Permeabilität der M5-Membran festgestellt werden, wenn die NOM in regelmäßigen Abständen elektrosorbiert und -desorbiert (30 min) wurden. Hingegen konnte ein deutliches Membranfouling beobachtet werden, wenn während der HSNOM-Filtration kein Potential an die M5-Membran angelegt wurde (Abbildung E.3). Dies spricht dafür, dass das wechselseitige Anlegen von positiven und negativen Potentialen das Auftreten von NOM-Fouling erheblich reduziert. Eine Erklärung dafür könnte sein, dass durch die regelmäßige Elektrodessorption der NOM-Foulants dem Membranfouling entgegengewirkt wird, da sich so keine Foulingdeckschicht auf der Membranoberfläche ausbilden kann.

7.4 NOM-Entfernungsleistung durch elektrosorptive Ultrafiltration

Die für die elektrosorptive UF verwendeten NOM-Modellsubstanzen wurden durch eine vorangegangene Arbeit bereits charakterisiert [39]. Dabei wurden die SRNOM, HSNOM und SAHA-Feedlösungen über sechs unterschiedliche UF-Membranen mit bekannter Trenngrenze filtriert, wodurch eine Fraktionierung der NOM ermöglicht wurde. Die Daten aus diesen Versuchen werden im Folgenden verwendet, um die Entfernungsleistung der elektrosorptiven UF zu bewerten.

In Abbildung 7.6 (A-C) werden die Fraktionierungsdaten der drei NOM-Modellsubstanzen und die NOM-Rückhalte der M5-Membran bei 0 V und +2,5 V miteinander verglichen. Dabei wurde der NOM-Rückhalt jeweils für den TOC, UV₂₅₄ und UV₄₃₆ berücksichtigt. Aufgrund der vergleichsweise großen Porengröße von ca. 50 nm und der DE-Filtration erreichte die M5-Membran für alle drei NOM-Modellsubstanzen lediglich Rückhalte von weniger als 5%, wenn kein externes Potential an die Membran angelegt wurde (siehe auch Rückhalte der UP150 im DE, Kap. 6.2). Sobald die Membran während der Filtration mit einem positiven Potential (+2,5V) angesteuert wurde, nahm der NOM-Rückhalt für alle NOM-Modellsubstanzen stark zu. Dabei erreichte die M5-Membran eine Trennleistung zwischen der 0,3-kDa- und der 1-kDa-Membran und lag somit im Bereich von NF-Membranen. Die Zunahme der Trennleistung wurde gleichermaßen für die Entfernung von TOC, UV₂₅₄ und UV₄₃₆ gemessen. Darüber hinaus bestätigten LC-OCD Chromatogramme diese Beobachtung (Abbildung E.4).

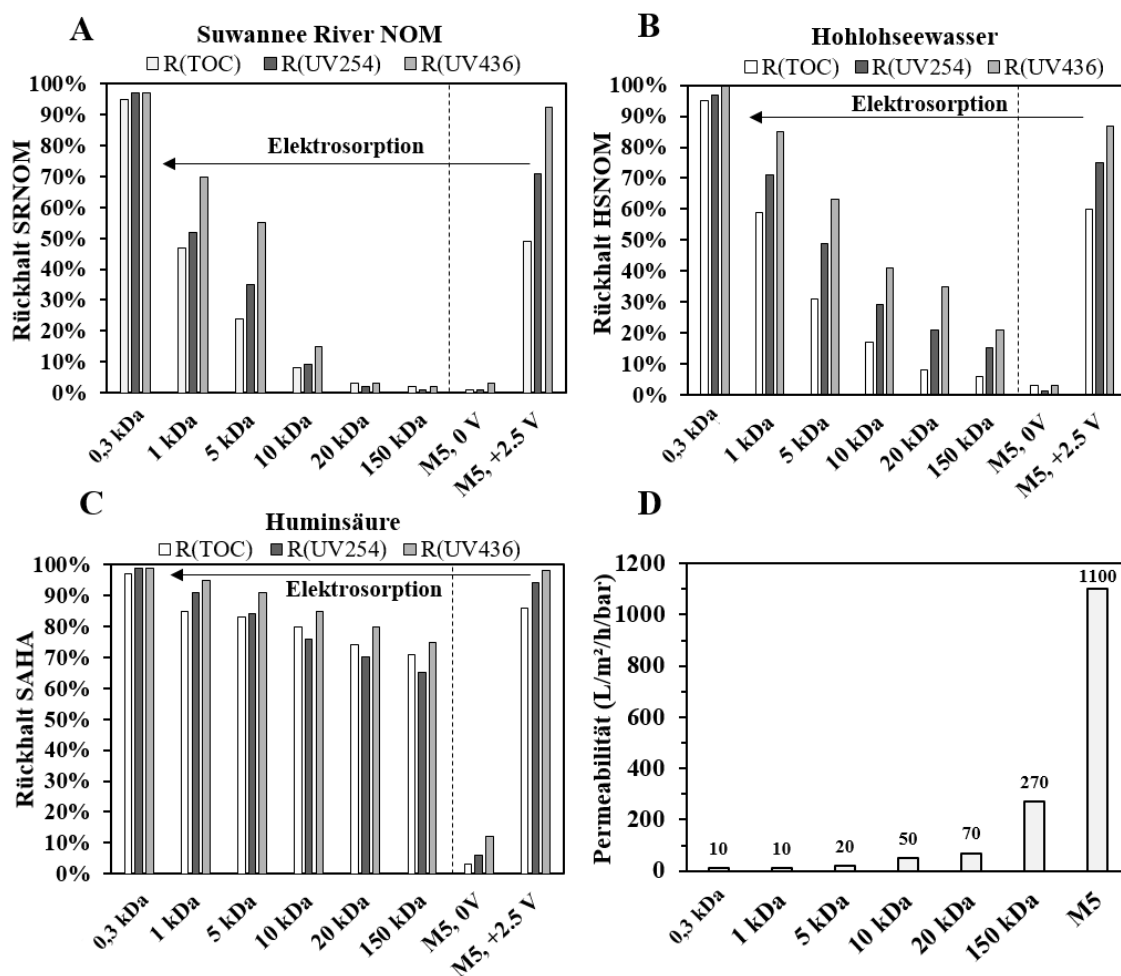


Abbildung 7.6: NOM-Entfernung elektrosorptiver UF im Vergleich mit kommerziellen Membranen; A) Fraktionierung SRNOM B) Fraktionierung HSNOM C) Fraktionierung SAHA D) RW-Permeabilitäten; Fraktionierungsdaten von [39], modifiziert nach [13]

Der elektrosorptive UV₂₅₄-Rückhalt war für SAHA mit 93 % am höchsten verglichen mit 75 % für HSNOM und 70% Rückhalt für SRNOM. Die unterschiedlichen Werte können mit der unterschiedlichen Zusammensetzung der NOM-Modellsubstanzen erklärt werden (Tabelle 4.1). So weist SAHA eine höhere negative Ladungsdichte und höhere Aromatizität auf als die beiden anderen NOM-Modellsubstanzen [39]. Dadurch wirkten höhere adsorptive Bindungskräfte auf die SAHA-Verbindungen, was zu einer höheren elektrosorptiven Entfernungsleistung geführt hat. Weiterhin liegt Huminsäure (SAHA) bei pH 7 überwiegend negativ geladen vor, während SRNOM und Hohlohsee-NOM auch neutral geladenen Anteile besitzen [151]. Diese neutralen NOM-Bestandteile werden nicht elektrostatisch von der positiv geladenen Membran angezogen und demnach auch nicht während der Filtration aus dem Feed entfernt [13].

7.5 Einfluss der Ionenstärke und des pH-Wertes auf die Elektrosorption

Die Wirksamkeit der elektrorepulsiven UF auf SRNOM war in hohem Maße abhängig von der Ionenstärke und dem pH-Wertes der Feedlösung (Kap. 6.2). In diesem Abschnitt wird diskutiert, ob dies auch für die elektrosorptive Filtration von SRNOM und dem BB-Farbstoff gilt. Für diesen Zweck wurde der gleiche elektrosorptive Filtrationsversuch bei verschiedenen Ionenstärken und pH-Werten durchgeführt. Dafür wurden ein SRNOM- und ein BB-Feed über die M5-Membran filtriert, wobei nach fünf Minuten Filtrationszeit das Potential von 0 V auf +2,5 V umgeschaltet wurde.

In Abbildung 7.7 werden die SRNOM- und BB-Rückhalte, welche bei unterschiedlichen pH-Werten und Ionenstärken erreicht wurden, dargestellt. Bei der Variation der Ionenstärke der Feedlösungen konnte beobachtet werden, dass eine minimale Ionenstärke notwendig ist, damit eine Elektrosorption überhaupt erst stattfinden kann. Bei Ionenstärke bei 0 mmol/L wurde für den BB-Farbstoff und SRNOM lediglich ein Rückhalt von 3-5 % erreicht, auch wenn ein positives Potential angelegt wurde. Sobald dem Feed 1 mmol/L NaCl hinzugegeben wurde, nahm die elektrosorptive Entfernungsleistung für den BB-Farbstoff (99 %) und SRNOM (70 %) signifikant zu. Eine Erklärung für diese Beobachtung ist, dass die BB und SRNOM-Moleküle sowie die ECM selbst eine EDL (siehe Kap. 2.2.1) ausprägen müssen, damit die elektrostatischen Kräfte wirken können. Eine weitere Erklärung könnte sein, dass aufgrund der geringen elektrischen Leitfähigkeit des Feeds, welche bei unter $5 \mu\text{S cm}^{-1}$ lag, kein elektrischer Strom zwischen den Elektroden fließen konnte, was dazu führte, dass die elektrostatischen Effekte nicht hervorgerufen werden konnten [13].

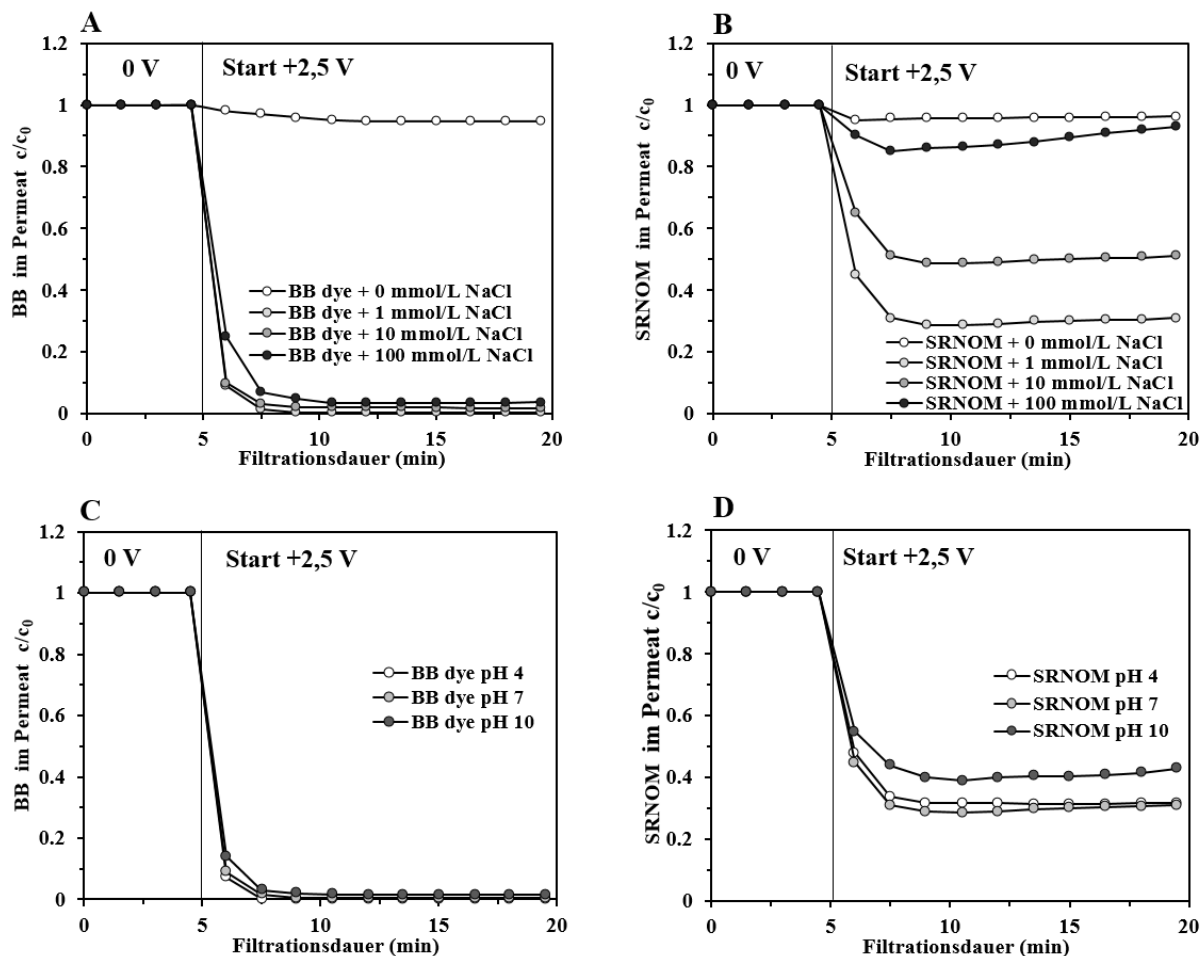


Abbildung 7.7: Einfluss der Ionenstärke und des pH-Werts auf die elektrosorptive UF A) Einfluss Ionenstärke auf BB Elektrosorption, Flux $240 \text{ L/m}^2/\text{h}$, pH 7, 3.5 mg/L BB; B) Einfluss Ionenstärke auf die Elektrosorption von SRNOM, Flux $100 \text{ L/m}^2/\text{h}$, pH 7, 6 mg/L SRNOM; C) Einfluss des pH Elektrosorption von BB, 1 mmol/L NaCl, Flux $240 \text{ L/m}^2/\text{h}$, BB 3.5 mg/L ; D) Einfluss von pH auf die Elektrosorption von SRNOM, Flux $100 \text{ L/m}^2/\text{h}$, 1 mmol/L NaCl, 6 mg/L SRNOM, modifiziert nach [13]

Eine über 1 mmol/L zunehmende Ionenstärke führte dazu, dass die elektrosorptive Entfernungsleistung für SRNOM wieder stark abnahm. Jedoch galt dies vornehmlich für Elektrosorption der SRNOM und nur in sehr geringem Maße für jene des BB-Moleküls [152]. Dies kann damit begründet werden, dass insbesondere die Ladung von NOM-Molekülen stark abhängig von der Ionenstärke ist [153]. Mit zunehmender Ionenstärke verlieren die NOM-Substanzen aufgrund ihres molekularen Aufbaus an Ladung [35,154], was jedoch nicht für das BB-Molekül gilt.

Neben der Ionenstärke hatte auch der pH-Wert einen Einfluss auf die Elektrosorption von SRNOM (Abbildung 7.7-D), aber nicht auf die Elektrosorption des BB-Farbstoffes (Abbildung 7.7-C). Bei basischen pH-Werten liegen NOM eher neutral geladen und bei sauren pH-Werten eher negativ geladen vor, was mit den pK_S -Werten der dominierenden Carboxylgruppen (pK_S 3,8-4,8) [40] und Hydroxylgruppen (pK_S 8-10) [39] erklärt werden kann.

Im Gegensatz dazu liegt das BB-Molekül bei allen gewählten pH-Werten als negativ geladen vor, da die Sulfongruppe des BB-Moleküls (siehe auch Kap. 4.4.2) einen pK_s von 1 besitzt [131]. Darüber hinaus ist zu beachten, dass der pH-Wert nicht nur die Ladung der Foulants, sondern auch die der Membran selbst beeinflusst (Abbildung 5.8), was dazu führte, dass die M5-Membran bei pH 4 intrinsisch stärker positiv geladen vorlag und bei pH 10 stärker negativ geladen. Unter Einbezug dieser Faktoren und deren Überlagerung kann erklärt werden, warum die elektrosorptive Entfernung bei pH 10 am geringsten und bei pH 7 und pH 4 am höchsten war [13].

7.6 Einfluss der intrinsischen Ladung der Membranen

Um den Einfluss der intrinsischen Oberflächenladung einer ECM auf ihre Fähigkeit zur elektrosorptiven Entfernung von NOM zu untersuchen, wurden ansonsten gleiche elektrosorptive Filtrationsversuche jeweils mit der UP150 (intrinsisch negativ geladen) und der M5-Membran (intrinsisch positiv geladen) durchgeführt. Dafür wurde mit beiden Membranen eine SRNOM-Feedlösung im DE-Modus filtriert, wobei wechselweise positive und negative Potentiale ($\pm 2,5$ V Zellspannung) an die Trennschicht der Membranen angelegt wurden, um Elektrosorption bzw. -desorption der NOM zu bewirken. In Abbildung 7.8 werden die resultierenden NOM-Rückhalte beider Filtrationsversuche miteinander verglichen. Demnach zeigt die UP150-Membran während des Anlegens von positiven wie auch negativen Potentialen ein komplett anderes Verhalten als die M5-Membran. Beim Anlegen eines positiven Potentials an die UP150-Membran kommt es nicht zur Steigerung des Rückhalts, sondern zur Verringerung. Weiterhin führt das Anlegen eines negativen Potentials nicht zur Desorption, der zuvor elektrosorbierten NOM, sondern zu einer kurzzeitigen Erhöhung des Rückhalts. Anscheinend kann der Rückhalt für diese Membran ausschließlich durch Elektrorepulsion (negative Potentiale) gesteigert werden. Jedoch führt die Konzentrationspolarisation, welche durch den DE-Betrieb hervorgerufen wird [132] dazu, dass dieser Effekt lediglich von begrenzter Dauer ist. Diese Hypothese wird von der Beobachtung gestützt, dass es beim Anlegen eines positiven Potentials an die Trennschicht zum Durchbruch der NOM-Moleküle kam, welche sich vor der Membranoberfläche aufkonzentriert haben. Im Gegensatz zur M5-Membran scheint die UP150-Membran für die elektrosorptive Anwendung ungeeignet zu sein [13].



Abbildung 7.8: Elektrosorptive UF von SRNOM mit M5 und UP150-Membran, Flux 100 LMH, pH 7, 1 mmol/L NaCl, 5 mg/L DOC A) intrinsisch negative UP150-Au-Duplex, B) intrinsisch positive M5-Membran, modifiziert nach [13]

7.7 Einfluss der Elektrodenkonfiguration

Um den Einfluss der Elektrodenkonfiguration der M5-Membran auf die Elektrosorption und -desorption zu untersuchen, wurde der gleiche elektrosorptive Filtrationsversuch sowohl mit der Duplexkonfiguration (TS vs. SS) als auch mit der GE-Konfiguration (TS vs. GE) durchgeführt. Dabei wurde die BB-Feedlösung über die leitfähige M5-Membran filtriert, wobei zunächst ein positives Potential an die Trennschicht der Membran angelegt wurde, um die Elektrosorption des BB-Farbstoffes zu erwirken. Anschließend wurde ein negatives Potential an die Trennschicht angelegt, um den BB-Farbstoff wieder von der Membran zu desorbieren. Danach wurde das Potential auf 0 V gesetzt, wobei die Filtration fortgesetzt wurde.

In Abbildung 7.9 wird die Elektrosorption und -desorption des BB-Farbstoffes für beide untersuchten Elektrodenkonfigurationen dargestellt. Demnach fand die die Elektrosorption des

BB-Farbstoff beim Anlegen eines positiven Potentials (+2,5 V) an die Trennschicht der M5-Membran sowohl unter Verwendung der Duplexkonfiguration als auch der der GE-Konfiguration statt. Beim Anlegen eines negativen Potentials konnten für die beiden Konfigurationen unterschiedliche Beobachtungen gemacht werden. Unter Anwendung der Duplexkonfiguration kommt es bei -2,5 V zu einer sofortigen und schnelleren Elektrodesorption des BB-Farbstoffes. Dagegen war die Elektrodesorption unter Verwendung der GE-Konfiguration langsamer und insgesamt geringer, was an der kleineren Peakhöhe und dem geringen Flächeninhalt des Desorptionspeak ersichtlich wird. Wenn das angelegte Potential von -2,5 V auf 0 V gesetzt wird, kommt es bei der Duplexkonfiguration zu einem kleineren, sekundären Desorptionspeak, welcher bei der GE-Konfiguration nicht aufgetreten ist. Dieser sekundäre Peak kann mit der plötzlich eintretenden Desorption des BB-Farbstoffes von der Stützschrift erklärt werden, welche zuvor positiv geladen war. Damit kann weiterhin die in Kap. 7.2 aufgestellte Hypothese gestützt werden, dass der sekundäre Desorptionspeak auf die Elektrodesorption und -desorption der Feedsubstanzen auf der Stützschrift zurückzuführen ist (siehe auch Kap. 7.3).

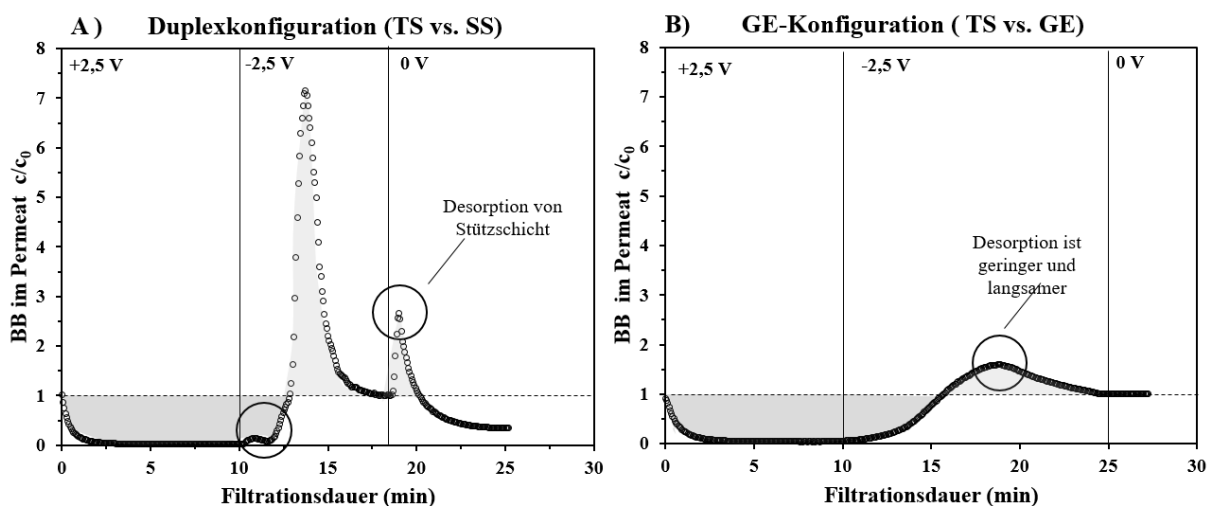


Abbildung 7.9: Einfluss der Elektrodenkonfiguration auf die Elektrosorption und -desorption, 3,5 mg/L BB-Farbstoff, pH 7, 1 mmol/L NaCl, M5-Au Membran, Flux 240 L/m²/h, A) Filtration mittels Duplexkonfiguration, B) Filtration in GE-Konfiguration

Die Beobachtung, dass die Elektrosorption (bei +2,5 V) des BB-Farbstoffes bei beiden Elektrodenkonfigurationen möglich war, deutet darauf hin, dass die elektrosorptive Anlagerung der BB-Moleküle vorwiegend auf der leitfähigen Trennschicht der M5-Membran stattfindet. Eine mögliche Erklärung für die Beobachtung, dass die Elektrodesorption mit der GE-Konfiguration unvollständig und langsam abläuft, liegt darin, dass die Ausrichtung des elektrischen Feldes bei der Duplexkonfiguration vorteilhaft sein könnte. Anders als bei der GE-Konfiguration wirkt das elektrische Feld bei der Duplexkonfiguration durch den Membrankörper selbst hindurch (Abbildung 3.2). Dadurch werden die BB-Moleküle hierbei

vermutlich zunächst desorbiert (bei -2,5 V) und anschließend - durch das elektrische Feld innerhalb der Membran - von der Feed- zur Permeatseite der Membran bewegt.

7.8 Diskussion und Schlussfolgerung für die elektrosorptive UF

In der Literatur gibt es bisher kaum Berichte über die Anwendung der elektrosorptiven UF. Das Ziel der in diesem Kapitel durchgeführten Versuche war es, zu prüfen, ob die elektrosorptive Entfernung von NOM mit elektrisch leitfähigen UF-Membranen generell möglich ist. Ein weiteres Ziel bestand darin, die praktische Anwendbarkeit der elektrosorptiven UF für die Filtration von NOM-haltigen Rohwässern zu bewerten. Dafür wurde u. a. geprüft, ob sich die adsorbierten NOM-Foulants wieder von der Membran elektrodesorbieren lassen und inwiefern sich Membranfouling während der elektrosorptiven UF vermeiden lässt.

Die mit der M5-Membran durchgeführten Filtrationsversuche haben zunächst gezeigt, dass die elektrosorptive Entfernung von NOM bei der UF prinzipiell möglich ist. Dabei konnten zwei unterschiedliche Mechanismen zur Adsorption von BB-Farbstoff und NOM identifiziert werden. Einerseits wurde festgestellt, dass die M5-Membran eine durch ihre intrinsisch positive Ladung (Abbildung 5.8-B) hervorgerufene intrinsische Adsorptionskapazität für negativ geladene Substanzen (Abbildung 7.1) aufweist. Darüber hinaus konnte durch das Anlegen eines positiven Potentials an die Trennschicht der M5-Membran zusätzlich eine elektrosorptive Adsorptionskapazität für BB und NOM hervorgerufen werden, welche ca. fünfmal höher war als die intrinsische Sorptionskapazität [155].

Theoretisch wären daher zwei Betriebsweisen zur adsorptiven Entfernung von NOM mit der M5-Membran möglich. Zum einen könnte die Membran passiv NOM adsorbieren (Abbildung 7.10-A), ohne dass dabei ein positives Potentials angelegt wird. Hierbei müsste die intrinsische Adsorptionskapazität der Membran regelmäßig durch das Anlegen eines negativen Potentials und der daraus folgenden Elektrodesorption regeneriert werden (Abbildung 7.10-B) [148,149]. Die andere Betriebsweise besteht darin, dass beim Filtrieren einer NOM-haltigen Lösung ein positives Potential an die M5-Membran angelegt wird (Abbildung 7.10-C), wobei auch hierbei die zuvor adsorbierten NOM-Foulants in regelmäßigen Abständen durch Umpolung (negatives Potential) wieder von der Membran entfernt werden müssen (Abbildung 7.10-D). Die passive Betriebsweise hätte den Vorteil, dass keine zusätzliche Energie für den Prozess der Elektrosorption benötigt wird, jedoch auch den Nachteil, dass die Adsorptionskapazität der Membran insgesamt deutlich geringer wäre, was infolge dazu führt, dass die Elektrodesorption häufiger durchgeführt werden müsste. Ein weiterer Vorteil der elektrosorptiven Filtration besteht darin, dass die erreichten NOM-Rückhalte deutlich höher waren, als die der intrinsischen M5-Membran (Kap. 7.1, Abbildung 7.1).

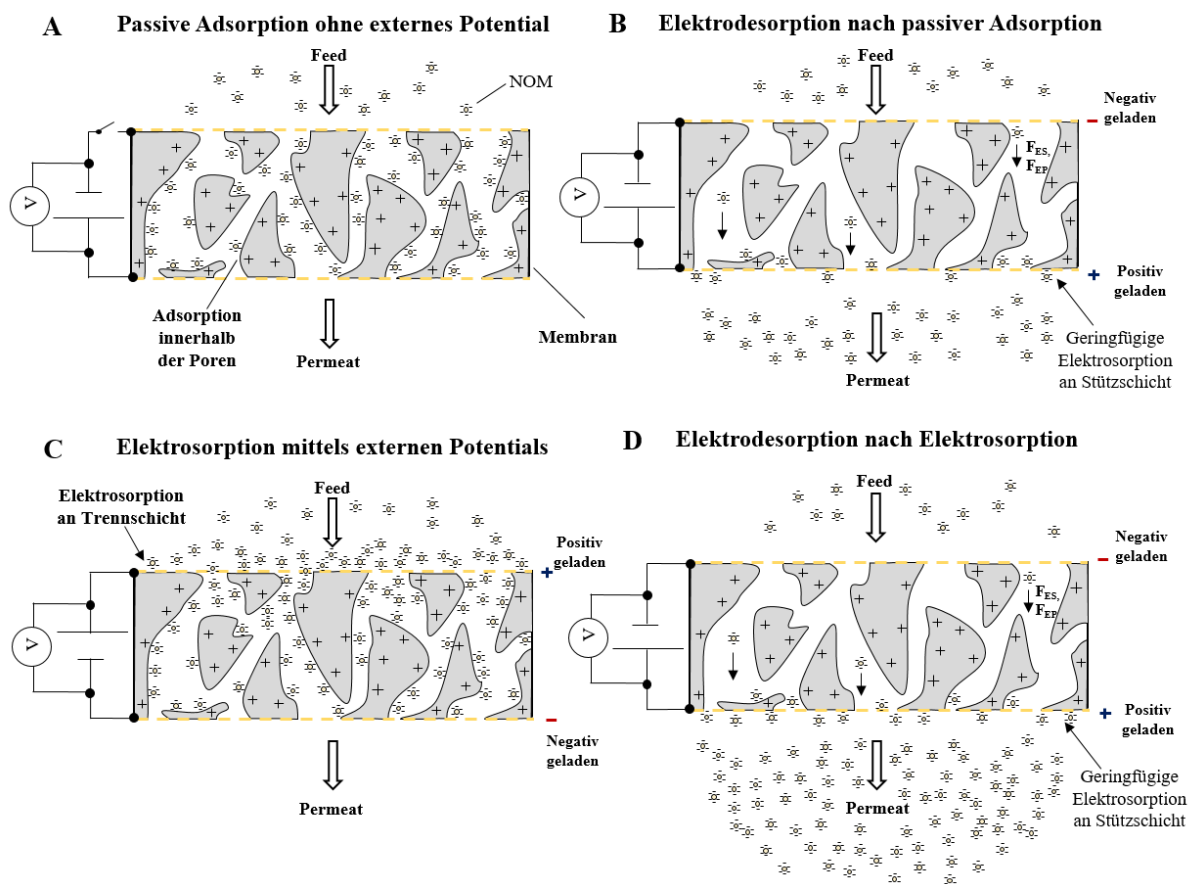


Abbildung 7.10: Schema Elektrosorption und –desorption; A) Passive Sorption; B) Elektrodesorption nach passiver Adsorption; C) Aktive Elektrosorption; D) Elektrodesorption nach aktiver Elektrosorption, modifiziert nach [13]

Die Desorption der intrinsisch adsorbierten BB- und NOM-Moleküle von der M5-Membran konnte durch zwei unterschiedliche Methoden erreicht werden. Zum einen gelang die Desorption durch das Spülen der Membran bei hoher Salzkonzentration (2 mol/L NaCl) und zum anderen durch das Anlegen eines negativen Potentials an die Trennschicht der M5-Membran (Abbildung 7.2) [156]. Jedoch war es nicht möglich, die NOM-Foulants mit dem Anlegen eines Potentials vollständig zu desorbieren, sondern lediglich zu 86-95 % (Abbildung 7.4). Zukünftige Untersuchungen sollten klären, ob die nicht desorbierten NOM elektrochemisch an der Membranoberfläche oxidiert werden [116,120] oder, ob es zu einer irreversiblen Adsorption der NOM auf der Membran kommt [148]. Darüber hinaus ist der Mechanismus, welcher für die elektrisch hervorgerufene Desorption sorgt, noch nicht ausreichend verstanden. Einerseits kann die beobachtete Desorption mit der Ausprägung von elektrepulsiven Kräften auf die adsorbierten NOM- bzw. BB-Moleküle begründet werden. Andererseits ist es auch möglich, dass es durch das angelegte, negative Potential an der Membranoberfläche zur lokalen Anhebung des pH-Wertes kommt [56,57]. Durch die lokale Produktion von OH⁻-Ionen an der Membranoberfläche könnte die Membran ihre intrinsische positive Ladung verlieren, da die Membran bei hohen pH-Werten als negativ geladen vorliegt

(Abbildung 5.8-B). Dies hätte zur Folge, dass die elektrostatische Anziehung zwischen Membran und BB- bzw. NOM-Molekülen aufgehoben wird, was deren Desorption befördern könnte. Darüber hinaus ist es vorstellbar, dass es durch die erhöhte Konzentration an OH⁻-Ionen zum Ionenaustausch an der Membran kommt, was wiederum zur Desorption der negativ geladenen Substanzen führen könnte [157].

Analog zur elektropulsiven UF haben die Zusammensetzung der Wassermatrix und dabei vor allem die Ionenstärke und der pH-Wert einen maßgeblichen Einfluss auf die Wirksamkeit der elektrosorptiven Filtration (siehe Kap. 6.3). So nehmen auch bei der elektrosorptiven UF die elektrostatisch induzierten Effekte mit zunehmender Ionenstärke ab (Abbildung 7.7). Dies gilt jedoch lediglich für die Elektrosorption von NOM und nicht für den BB-Farbstoff. Diese Beobachtung kann damit begründet werden, dass die Ladung von NOM-Molekülen stärker durch die Anwesenheit von Ionen vermindert wird, als jene von BB-Molekülen. Weiterhin weisen NOM-Moleküle bei niedrigen pH-Werten (pH 4) eine nahezu neutrale Ladung auf ($pK_s \sim 3,8-4,8$), während die BB-Moleküle ($pK_s \sim 1$) weiterhin negativ geladen vorliegen. Daraus folgt, dass eine Anwendung der elektrosorptiven UF zur Entfernung von NOM – analog zur elektropulsiven UF – lediglich für Rohwasser mit einer geringen Ionenstärke ($< 10 \text{ mmol/L}$), wie sie in Grund- und Oberflächenwässern vorkommt, zweckmäßig wäre [158,159].

Die Elektrosorption von NOM bzw. BB konnte bei der Filtration mittels positiv angesteuerter M5-Membran beobachtet werden, nicht aber mit der positiv angesteuerten UP150-Membran (Abbildung 7.8). Eine mögliche Erklärung für diese Beobachtung könnte in der unterschiedlichen intrinsischen Ladung der beiden Membranen (siehe auch Kap. 5.1.5 und Kap.5.1.6) liegen. Die intrinsisch negative Ladung der UP150 verhindert demnach die elektrosorptive Anlagerung der NOM- bzw. des BB-Moleküle, auch wenn ein positives Potential an die Membran angelegt wird [149]. Eine Begründung für diese Beobachtung könnte sein, dass es auch beim Anlegen von +2,5 V nicht möglich ist, die Nettoladung (Zetapotential) der UP150 in den positiven Bereich zu verschieben. Um diese Hypothese zu prüfen, könnte in weiteren Versuchen analysiert werden, wie sich das Zetapotential von extern angesteuerten ECMs tatsächlich ausprägt [48,49].

Während der elektrosorptiven DE-Filtration wurden durchschnittliche Stromdichten von ca. $1,1 \text{ A/m}^2$ gemessen. Bei einer Zellspannung von 2,5 V und einem Flux von $100 \text{ L}/(\text{m}^2 \text{ h})$ beläuft sich die zusätzlich für die Filtration aufzubringende Energie auf ca. $0,03 \text{ kWh/m}^3$ pro produziertes Permeatvolumen, welche im Vergleich zum spezifischen Energiebedarf für die UF ($\sim 0,3 \text{ kWh/m}^3$) bzw. NF ($\sim 0,5 \text{ kWh/m}^3$) sehr gering ist [159].

Zusammengefasst führt die elektrosorptive Anwendung der M5 zu einem Verfahren mit hoher Permeabilität, welche zwischen der von MF- und UF-Membranen liegt, und gleichzeitig zu einem hohen NOM-Rückhalt, welcher im Bereich einer NF-Membran liegt (Abbildung 7.6). Daher wird – analog zur elektropulsiven UF – auch mit der elektrosorptiven Betriebsweise der Permeability-Selectivity-Trade-off überwunden (Abbildung 7.11), wobei es sich dabei

genau genommen um einen gekoppelten Prozess (Membranfiltration mit Adsorptionseinheit) handelt.

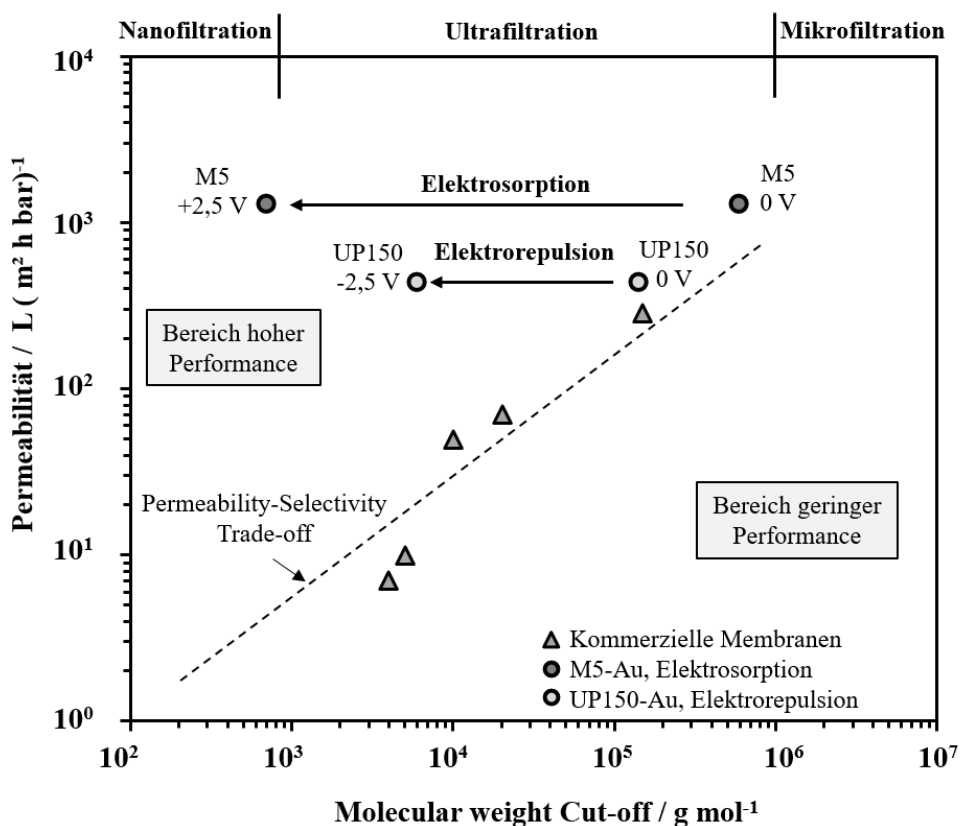


Abbildung 7.11: Überwinden des Permeability-Selectivity-Trade-offs mit Elektrosorption und Elektrorepulsion, modifiziert nach [13]

Eine Herausforderung der elektrosorptiven UF besteht darin, dass die adsorbierten Substanzen in regelmäßigen Abständen von der Membran desorbiert werden müssen, indem das Potential umgepolt wird. Bei der Regeneration der Membran entsteht ein Desorbat, welches ggf. entsorgt werden muss. Des Weiteren vermindert sich durch das Wasservolumen, welches für die Regeneration benötigt wird, die Ausbeute (Permeat/Feed-Verhältnis) des Gesamtprozesses. In der vorliegenden Arbeit bestand das Volumen aus produzierten Permeat und Desorbat in einem Verhältnis von 3 zu 1, was zu einer Ausbeute von 75 % führte (siehe auch Filtration HSNOM, Abbildung E.3). Die Ausbeute könnte erhöht werden, indem der Prozess der Elektrodessorption beschleunigt wird, da dadurch weniger Produktwasser bei der Regeneration verloren gehen würde. Für diesen Zweck könnte in zukünftigen Untersuchungen geprüft werden, ob die Kinetik der Elektrodessorption bspw. durch eine Optimierung des Membranmaterials (z.B. durch Funktionalisierung) beeinflusst werden kann. Darüber hinaus besteht auch die Möglichkeit, das Desorbat in eine weitere elektrosorptive UF-Stufe zu führen und so die Ausbeute durch weiteres Aufkonzentrieren zu erhöhen.

8 Zusammenfassende Diskussion, Fazit und Ausblick

8.1 Zusammenfassende Diskussion

Das Weltbevölkerungswachstum und die zunehmende Verunreinigung von Wasserressourcen sind ein Problem, welches die Menschheit bereits heute und stärker noch in der Zukunft vor immer größere Herausforderungen stellen wird. Die Anwendung von Membranverfahren ist ein technischer Ansatz, um dieser Problematik zu begegnen, da mit Hilfe dieser Technologie Produktwasser (Trinkwasser) in ausreichender Menge und Qualität zur Verfügung gestellt werden kann. Die UF spielt dabei insbesondere eine Rolle bei der Trinkwasseraufbereitung von nicht salzhaltigen Rohwässern, jedoch unterliegt sie dem Problem des Membranfoulings und dass sie gelöste organische Verbindungen i.d.R. nicht zurückhält. Die Verwendung von extern geladenen leitfähigen UF-Membranen ist ein neuartiger Ansatz, mit dem sowohl das Membranfouling verringert als auch die Trennleistung der Membran gesteigert werden kann, was in den letzten Jahren durch unterschiedliche Forschungsarbeiten gezeigt wurde [8,17,64]. Trotz der hervorragenden Filtrationseigenschaften von ECMs werden diese bis heute (Stand 2021) in der Praxis noch nicht eingesetzt. Gründe hierfür sind u.a., dass ECMs bisher nicht wirtschaftlich und in ausreichender Qualität hergestellt werden können. Ein weiteres Problem besteht in der komplizierten Konstruktion von Membranmodulen, da bisher neben der ECM auch eine Gegenelektrode in die Module integriert werden musste. Letzteres Problem könnte durch die Verwendung von duplexbeschichteten Membran gelöst werden, da auf diesen Membranen die Arbeits- und Gegenelektrode auf ein und derselben Membran angeordnet sind. Bisher wurden leitfähige UF-Membranen vorwiegend in elektrorepulsiver (negativ geladene Membran) Betriebsweise untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde geprüft, ob neben der elektrorepulsiven, auch die elektrosorptive (positiv geladene Membran) Betriebsweise zur Filtration von NOM-haltigen Wässern geeignet ist.

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden jeweils eine intrinsisch negativ und intrinsisch positiv geladene kommerzielle UF-Flachmembran mit Gold im Duplexverfahren besputtert. Eine Schichtdicke von bereits 15 nm Au führt zu einer vergleichsweise hohen elektrischen Leitfähigkeit der Membranen. Die dabei auftretende Abnahme der RW-Permeabilität lag zwischen 15 % und 40 %, wobei sich die Trenngrenze der Membran nicht wesentlich verändert. Die hohe Überspannung von Goldelektroden für die Bildung von Wasser- und Sauerstoff erlaubt, eine Zellspannung von bis zu 2,8 V an die Membran anzulegen, ohne dass es zur Wasserelektrolyse und zum Fluss von hohen elektrischen Strömen kommt. Weiterhin zeichnen sich die so leitfähig gemachten Membranen durch eine vergleichsweise hohe elektrochemische Stabilität für das Anlegen von anodischen Potentialen aus. Eine Besonderheit von duplexbeschichteten Membranen liegt darin, dass es beim Anlegen eines Potentials zwischen Trenn- und Stützschrift zur Induktion eines elektroosmotischen Flusses durch die Membran selbst kommt.

Im zweiten Teil dieser Arbeit wurde beschrieben, inwiefern sich die Filtrationseigenschaften einer duplexbeschichteten UF-Membran durch Elektrorepulsion beeinflussen lassen. Dafür

wurde die intrinsisch negativ geladene UP150-Membran für CF-Filtrationsversuche verwendet. Analog zu ECMs, welche mit einer externen Gegenelektrode angesteuert werden, wurde durch das Anlegen eines negativen Potentials an die Trennschicht der Membran NOM-Fouling vermindert sowie der NOM-Rückhalt gesteigert. Dies galt für die Modell-Foulants Alginat, BSA und Huminsäure und auch für das NOM-haltige Hohlhohseewasser.

Die Ergebnisse der elektrorepulsiven Filtrationsversuche bestätigen die Erkenntnisse und Hypothesen vorangegangener Studien, welche sich bereits experimentell wie auch mittels Modellierung [19,20,50,68] mit der elektrorepulsiven Anwendung von ECMs beschäftigt haben. So konnte übereinstimmend mit der Literatur gezeigt werden, dass sich die Elektrorepulsion von NOM mit steigender Ionenstärke und sinkendem pH-Wert vermindert. Darüber hinaus haben die Ergebnisse dieser Arbeit gezeigt, dass vornehmlich die elektrostatische Kraft, welche unmittelbar an der Membranoberfläche wirkt, und nicht die elektrothoretische Kraft, welche zwischen Arbeits- und Gegenelektrode wirkt, für die Verminderung von Fouling und die Steigerung des Rückhalts verantwortlich ist. Daher zeigten die Duplexkonfiguration und die Konfiguration mit externer Gegenelektrode vergleichbare Steigerungen der Filtrationsperformance, wenn ein negatives Potential an die Trennschicht der ECM angelegt wurde. Folglich kann als Ergebnis dieser Arbeit festgehalten werden, dass die Verwendung von duplexbeschichteten Membranen nicht nachteilig für die elektrorepulsive Steigerung der Filtrationsperformance ist.

Der dritte Teil dieser Arbeit diskutierte die elektrosorptive Entfernung von negativ geladenen, gelösten organischen Substanzen mittels positiv angesteuerter Membran. Dabei konnte gezeigt werden, dass sich unterschiedliche NOM-Modellsubstanzen wie auch ein ionischer Farbstoff durch das Anlegen eines positiven Potentials an die Membran adsorbieren lassen. Darüber hinaus ist es gelungen, durch das Umpolen des positiven Potentials in ein negatives Potential, die negativ geladenen Substanzen wieder von der Membran zu desorbieren. Analog zur elektrorepulsiven Anwendung haben die Ionenstärke und der pH-Wert des Feeds einen erheblichen Einfluss auf die Elektrosorptionskapazität, welche mit steigender Ionenstärke und sinkenden pH-Wert abnimmt. Darüber hinaus wurde festgestellt, dass für die elektrosorptive UF lediglich die intrinsisch positiv geladene M5-Polyamid-Membran geeignet ist. Hingegen hat die intrinsisch negativ geladene UP150 keine messbare Elektrosorptionskapazität gezeigt.

8.2 Fazit

Insgesamt hat sich die elektrosorptive UF als sehr effektive Methode herausgestellt, um gelöste organische Substanzen aus dem Feedwasser zu entfernen. Dabei übertrafen die durch Elektrosorption hervorgerufenen NOM-Rückhalte deutlich jene, welche durch Elektrorepulsion erreicht wurden (Abbildung 7.11). So war es möglich, die M5-Membran, welche eine Permeabilität im Grenzbereich von MF und UF besitzt, in den Leistungsbereich einer NF-Membran zu verschieben, indem ein positives Potential (+2,5 V Zellspannung) angelegt wird. Bedeutsam ist auch, dass die elektrosorptive UF im DE und nicht wie die NF im CF betrieben

werden kann. Dies führt zu einem zusätzlichen energetischen und verfahrenstechnischen Vorteil dieses Prozesses. Darüber hinaus konnte während der elektrosorptiven Filtration durch das wechselseitige Anlegen von positiven und negativen Potentialen das NOM-Fouling vermindert werden, was vermutlich auf die regelmäßige Desorption der NOM-Foulants zurückgeführt werden kann.

Zusammengefasst stellt die vorliegende Dissertation erstmals Membranen mit Duplexbeschichtung vor, welche sich als geeignet für die elektrorepulsive sowie elektrosorptive UF zeigen. Durch die Verwendung von duplexbeschichteten Membranen könnte zukünftig der praktische Einsatz von ECMs erleichtert werden, da bei deren Einsatz keine zusätzliche Gegenelektrode in Membranmodule eingebracht werden muss. Ferner wird in dieser Arbeit erstmals von der elektrosorptiven Anwendung leitfähiger UF-Membranen überhaupt berichtet. Vorhergegangene Studien haben lediglich untersucht, welchen Einfluss das Anlegen eines positiven (anodischen) Potentials an eine ECM auf den Rückhalt und das Fouling hat [21,50]. In diesen Studien konnte jedoch keine nennenswerte Elektrosorption bzw. Elektrodesorption feststellen werden, was vermutlich darauf zurückgeführt werden kann, dass diese Studien ECMs mit negativer intrinsischer Ladung verwendet haben. Durch die hier beschriebene Verwendung einer intrinsisch positiv geladenen ECM konnte gezeigt werden, dass negativ geladene Substanzen während der Filtration an die Membranoberfläche elektrosorbieren und anschließend wieder elektrodesorbiert werden können.

8.3 Ausblick

Auch wenn die vorliegende Arbeit neue Erkenntnisse zur Anwendung von ECMs liefert, sind die Prozesse, welche an der Phasengrenze von elektrisch angesteuerten UF-Membranen und dem Feed stattfinden, bisher nur unzureichend verstanden. In den letzten Jahren sind zwar einige Studien veröffentlicht worden, welche mit Hilfe von numerischen Modellen versuchen, diese Prozesse mathematisch abzubilden [18,20,160], jedoch berücksichtigen diese Ansätze nicht alle Vorgänge, welche an der Elektrodenoberfläche stattfinden. So werden bspw. die spezifische Adsorption von Ionen an einer ECM [48,49] oder elektrochemische Prozesse wie die lokale Änderung des pH-Wertes sowie die intrinsische Ladung der Membranen in diesen Modellen außer Acht gelassen [56,57,161]. Ferner ist bislang nicht bekannt, welches Zetapotential sich an einer elektrisch leitfähigen Membran tatsächlich ausprägt, wenn ein externes Potential an die ECM angelegt wird, da diese Messung bisher noch nicht durchgeführt werden kann. Jedoch haben jüngere Arbeiten gezeigt, dass solche Messungen möglich sein sollten [48,49]. Die Ergebnisse aus solchen Versuchen könnten in einem weiteren Schritt genutzt werden, um die an der Membranoberfläche auftretenden Phänomene besser zu beschreiben und zu verstehen.

An der elektrorepulsiven UF wird seit einigen Jahren geforscht, wobei übereinstimmend von einer Verminderung des Foulings und einer Steigerung des NOM-Rückhalts berichtet wird. Trotz dieser positiven Effekte hat die Anwendung extern negativ geladener ECMs noch keinen

Einzug in die Praxis gehalten, da bisher der Aufwand zur Implementierung von elektrisch angesteuerten ECMs noch deren Nutzen übersteigt [8]. Weiterhin wurden die meisten Studien zur elektrorepulsiven Filtration im CF-Betrieb durchgeführt, da die auftretenden Effekte im DE-Betrieb aufgrund von Konzentrationspolarisation stark vermindert werden. Generell gilt jedoch, dass die CF-Filtration für poröse Membranen (MF und UF) in der Wasseraufbereitung aus energetischen Gründen vermieden werden sollte [4]. Eine bisher wenig erforschte Methode elektrisch leitfähige MF- bzw. UF-Membranen für die Trinkwasseraufbereitung einzusetzen besteht darin, die zyklisch stattfindende Rückspülung der Membran elektrisch zu unterstützen [8]. So könnte die Rückspülung der im DE betriebenen Membranen elektrorepulsiv unterstützt werden, um irreversibles Fouling zu vermindern und die Standzeit der Membranmodule zu verlängern.

Im Rahmen der Erkenntnisse der vorliegenden Arbeit scheint die elektrosorptive Anwendung von leitfähigen Membranen ein hohes Potential, für die Aufbereitung von NOM-haltigen Rohwässern zu besitzen im Vergleich zur elektrorepulsiven UF. Die Gründe hierfür sind, dass die technische Implementierung dieses Verfahrens weniger aufwendig ist, da es im DE betrieben werden kann. Zudem konnte eine höhere Entfernungsleistung für NOM bei gleichzeitig geringem Fouling für die elektrosorptive UF festgestellt werden. Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen vermuten, dass neben NOM und ionischen Farbstoffen auch andere relevante organische Spurenstoffe wie Pharmazeutika, Kosmetika oder Pestizide aus Rohwässern bzw. aus gereinigten Abwässern (z. B. für die 4. Reinigungsstufe in kommunalen Kläranlagen) entfernt werden können [8,14]. Die Aufbereitung solcher Verunreinigungen ist bisher ausschließlich mit kosten- und energieintensiven Verfahren wie der NF oder durch den Einsatz von Aktivkohle bzw. der Ozonierung möglich [162]. Neben der hervorragenden Energieeffizienz der elektrosorptiven UF bzw. MF liegt ein Vorteil des Verfahrens darin, dass keine zusätzlichen Chemikalien für die zyklische Reinigung der Membranen notwendig sind. Eine Herausforderung ist jedoch die Entsorgung des anfallenden Desorbats. In diesem Zusammenhang könnte die elektro-oxidative Filtration von NOM einen Vorteil gegenüber der elektrosorptiven Filtration haben.

Mit der vorliegenden Arbeit konnte durch Laborversuche der erste „Proof of Concept“ für die elektrosorptive Entfernung von NOM während der elektrisch angesteuerten UF erbracht werden. Jedoch sind einige Fragestellungen zur Anwendbarkeit dieses Verfahrens weiterhin ungeklärt. So sollte in weiterführenden Versuchen im Labor- und Pilotmaßstab geprüft werden, ob sich die elektrosorptive Entfernungsleistung auch für längere Versuchszeiträume im Bereich von Wochen und Monaten aufrechterhalten lässt. Dabei ist insbesondere zu untersuchen, ob sich das Membranfouling durch die NOM langfristig verhindern lässt und inwiefern eine Rückspülung von elektrosorptiven UF-Membranen notwendig ist. Weiterhin sollte untersucht werden, ob es langfristig zur Degeneration des Membranmaterials bspw. durch die anodische Produktion von Oxidationsmitteln kommt (siehe auch Abbildung E.4) und ob die Leitfähigkeit der Membran durch den dauerhaften Einsatz herabgesetzt wird.

Neben dem Einsatz von elektrosorptiven ECMs für die Aufbereitung von Rohwässern besteht auch die Möglichkeit, diese Technologie auf andere technische Bereiche zu übertragen. Aktuelle Studien schlagen vor, dass ECMs als elektrochemische Sensoren zum Monitoring von Fouling bzw. Scaling verwendet werden könnten [163,164]. Für diese Anwendung würden sich besonders duplexbeschichtete ECMs anbieten, da diese verhältnismäßig einfach in konventionelle Membranmodule eingebaut werden könnten. Es ist weiterhin denkbar, dass sich der Prozess der Membranelektrosorption mit anschließender Elektrodesorption als Methode zur Anreicherung bzw. Auftrennung von geladenen Stoffen (Potential-gesteuerte Chromatographie [165]) nutzen lässt.

9 Literaturverzeichnis

1. Marchal, V.; Chateau, J.; Clap, C.; Dellink, R.; Lanzi, E.; van Vuuren, D. OECD Environmental Outlook to 2050: the consequences of inaction. *OECD Publishing* **2012**, 21012, doi:10.1787/9789264122246-en.
2. Marshall, A.D.; Munro, P.A.; Trägårdh, G. The effect of protein fouling in microfiltration and ultrafiltration on permeate flux, protein retention and selectivity: A literature review. *Desalination* **1993**, 91, 65–108, doi:10.1016/0011-9164(93)80047-Q.
3. Lopez-Gunn, E.; Ramón Llamas, M. Re-thinking water scarcity: Can science and technology solve the global water crisis? *Natural Resources Forum* **2008**, 32, 228–238, doi:10.1111/j.1477-8947.2008.00200.x.
4. Baker, R.W. *Membrane Technology and Applications*; John Wiley & Sons, Ltd: Chichester, UK, 2012, ISBN 9781118359686.
5. Gude, V.G. Desalination and water reuse to address global water scarcity. *Rev Environ Sci Biotechnol* **2017**, 16, 591–609, doi:10.1007/s11157-017-9449-7.
6. Macedonio, F.; Drioli, E.; Gusev, A.A.; Bardow, A.; Semiat, R.; Kurihara, M. Efficient technologies for worldwide clean water supply. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2012**, 51, 2–17, doi:10.1016/j.cep.2011.09.011.
7. Watanabe, Y.A. *Membrane Filtration in Water and Wastewater Treatment: Treatise on Water Science*, 4v, 2011, ISBN 0-444-53199-8.
8. Sun, M.; Wang, X.; Winter, L.R.; Zhao, Y.; Ma, W.; Hedtke, T.; Kim, J.-H.; Elimelech, M. Electrified Membranes for Water Treatment Applications. *ACS EST Eng.* **2021**, doi:10.1021/acsestengg.1c00015.
9. Crittenden, J.C. *Water treatment principles and design*, 3rd ed.; John Wiley: Hoboken, N.J., 2012, ISBN 0470405392.
10. Gao, W.; Liang, H.; Ma, J.; Han, M.; Chen, Z.-l.; Han, Z.-s.; Li, G.-b. Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: A review. *Desalination* **2011**, 272, 1–8, doi:10.1016/j.desal.2011.01.051.
11. Shao, J.; Hou, J.; Song, H. Comparison of humic acid rejection and flux decline during filtration with negatively charged and uncharged ultrafiltration membranes. *Water Res.* **2011**, 45, 473–482, doi:10.1016/j.watres.2010.09.006.
12. Cho, J.; Amy, G.; Pellegrino, J. Membrane filtration of natural organic matter: Factors and mechanisms affecting rejection and flux decline with charged ultrafiltration (UF) membrane. *Journal of Membrane Science* **2000**, 164, 89–110, doi:10.1016/S0376-7388(99)00176-3.

13. Mantel, T.; Jacki, E.; Ernst, M. Electrosorptive removal of organic water constituents by positively charged electrically conductive UF membranes. *Water Res.* **2021**, *2021*, doi:10.1016/j.watres.2021.117318.
14. Barbhuiya, N.H.; Misra, U.; Singh, S.P. Synthesis, Fabrication, and Mechanism of Action of Electrically Conductive Membranes: A Review. *Environ. Sci.: Water Res. Technol.* **2021**, doi:10.1039/D0EW01070G.
15. Patil, J.J.; Jana, A.; Getachew, B.A.; Bergsman, D.S.; Garipey, Z.; Smith, B.D.; Lu, Z.; Grossman, J.C. Conductive carbonaceous membranes: recent progress and future opportunities. *J. Mater. Chem. A* **2021**, *9*, 3270–3289, doi:10.1039/d0ta08928a.
16. Formoso, P.; Pantuso, E.; Filpo, G. de; Nicoletta, F.P. Electro-Conductive Membranes for Permeation Enhancement and Fouling Mitigation: A Short Review. *Membranes (Basel)* **2017**, *7*, doi:10.3390/membranes7030039.
17. Zhu, X.; Jassby, D. Electroactive Membranes for Water Treatment: Enhanced Treatment Functionalities, Energy Considerations, and Future Challenges. *Acc. Chem. Res.* **2019**, *52*, 1177–1186, doi:10.1021/acs.accounts.8b00558.
18. Duan, W.; Dudchenko, A.; Mende, E.; Flyer, C.; Zhu, X.; Jassby, D. Electrochemical mineral scale prevention and removal on electrically conducting carbon nanotube--polyamide reverse osmosis membranes. *Environ. Sci. Process. Impacts* **2014**, *16*, 1300–1308, doi:10.1039/c3em00635b.
19. Zhang, Q.; Vecitis, C.D. Conductive CNT-PVDF membrane for capacitive organic fouling reduction. *Journal of Membrane Science* **2014**, *459*, 143–156, doi:10.1016/j.memsci.2014.02.017.
20. Thamaraiselvan, C.; Ronen, A.; Lerman, S.; Balaish, M.; Ein-Eli, Y.; Dosoretz, C.G. Low voltage electric potential as a driving force to hinder biofouling in self-supporting carbon nanotube membranes. *Water Res.* **2018**, *129*, 143–153, doi:10.1016/j.watres.2017.11.004.
21. Duan, W.; Ronen, A.; Walker, S.; Jassby, D. Polyaniline-Coated Carbon Nanotube Ultrafiltration Membranes: Enhanced Anodic Stability for In Situ Cleaning and Electro-Oxidation Processes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 22574–22584, doi:10.1021/acsami.6b07196.
22. Bechhold, H. Elektro-Ultrafiltration. *Zeitschrift für Elektrochemie* **1925**, 496–497.
23. Glater, J. The early history of reverse osmosis membrane development. *Desalination* **1998**, *117*, 297–309, doi:10.1016/S0011-9164(98)00122-2.
24. Loh, I.-H.; Moody, R.A.; Huang, J.C. Electrically conductive membranes: Synthesis and applications. *Journal of Membrane Science* **1990**, *50*, 31–49, doi:10.1016/S0376-7388(00)80884-4.

25. Melin, T.; Rautenbach, R. *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*; Springer: Berlin, Germany, Berlin, Germany, 2004, ISBN 3-540-00071-2.
26. Fane, A.G.; Tang, C.Y.; Wang, R. Membrane Technology for Water: Microfiltration, Ultrafiltration, Nanofiltration, and Reverse Osmosis. In *Treatise on Water Science Online*; Wilderer, P.A., Ed.; Elsevier Science: Burlington, 2010; pp 301–335, ISBN 9780444531995.
27. *Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*; Ohlrogge, K.; Ebert, K., Eds., 1., Auflage; Wiley-VCH: Weinheim, 2012, ISBN 352766033X.
28. Mehta, A.; Zydney, A.L. Permeability and selectivity analysis for ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, 249(1-2), 245-249 **2005**, doi:10.1016/J.MEMSCI.2004.09.040.
29. Lipp, P. State of the art in drinking water treatment by MF/UF in Germany—a survey among MF/UF plants. *Water Science and Technology: Water Supply* **2008**, 8, 377–381, doi:10.2166/ws.2008.085.
30. Shao, J.; Zydney, A.L. Retention of small charged impurities during ultrafiltration. *Biotechnol. Bioeng.* **2004**, 87, 7–13, doi:10.1002/bit.20009.
31. Winter, J.; Barbeau, B.; Bérubé, P. Nanofiltration and Tight Ultrafiltration Membranes for Natural Organic Matter Removal-Contribution of Fouling and Concentration Polarization to Filtration Resistance. *Membranes (Basel)* **2017**, 7, doi:10.3390/membranes7030034.
32. Kreißel, K. *Wirksamkeit der Elimination von Viren durch Filtrationsverfahren der Trinkwasseraufbereitung*, 2013.
33. Worch, E. *Wasser und Wasserinhaltsstoffe: Eine Einführung in die Hydrochemie*; Vieweg+Teubner Verlag: Wiesbaden, s.l., 1997, ISBN 9783663124443.
34. Filella, M. Freshwaters: which NOM matters? *Environ Chem Lett* **2009**, 7, 21–35, doi:10.1007/s10311-008-0158-x.
35. Schäfer, A.I. *Natural organics removal using membranes: Principles, performance, and cost*; Technomic Publ: Lancaster, Basel, op. 2002, ISBN 9781587160936.
36. Huber, S.A.; Balz, A.; Abert, M.; Pronk, W. Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography--organic carbon detection--organic nitrogen detection (LC-OCD-OND). *Water Res.* **2011**, 45, 879–885, doi:10.1016/j.watres.2010.09.023.
37. Schulz, M. Entfernung natürlicher organischer Stoffe durch die Verfahrenskombination Flockung-Ultrafiltration bei der Aufbereitung reduzierter Grundwässer; TUHH Universitätsbibliothek, 2020.

38. Mantel, T.; Parsin, S.; Ernst, M. Überwinden des Rückhalts-Permeabilitäts-Trade-offs bei der Ultrafiltration von Suwannee River NOM mittels elektrisch leitfähiger Au-UF Membran. *Vom Wasser* **2019**, *2019*, 49–52.
39. Benecke, J. Gypsum scaling during reverse osmosis desalination – characterization and effects of natural organic matter. Dissertation; Technische Universität Hamburg, Hamburg, 2018.
40. Gjessing. Physical and chemical characteristics of aquatic humus. *Limnol. Oceanogr.* **1976**, *21*, 932–933, doi:10.4319/lo.1976.21.6.0932.
41. Koelle, W. *Wasseranalysen - richtig beurteilt*; Wiley-VCH: Hoboken, 2012, ISBN 978-3-527-32522-1.
42. Schmidt, V.M. *Elektrochemische Verfahrenstechnik: Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung : Grundlagen, Reaktionstechnik, Prozessoptimierung*; Weinheim, 2003, ISBN 3527299580.
43. Luxbacher, T. *The Zeta potential for solid surface analysis: A practical guide to streaming potential measurement*, 1st ed.; Anton Paar GmbH: Austria, 2014, ISBN 9783200035539.
44. Delgado, A.V.; González-Caballero, F.; Hunter, R.J.; Koopal, L.K.; Lyklema, J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *309*, 194–224, doi:10.1016/j.jcis.2006.12.075.
45. Prieve, D.C. Changes in zeta potential caused by a dc electric current for thin double layers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2004**, *250*, 67–77, doi:10.1016/j.colsurfa.2004.07.024.
46. Barten, D.; Kleijn, J.M.; Duval, J.; Leeuwen, H.P.V.; Lyklema, J.; Cohen Stuart, M.A. Double Layer of a Gold Electrode Probed by AFM Force Measurements. *Langmuir* **2003**, *19*, 1133–1139, doi:10.1021/la0117092.
47. Duval, J.; Lyklema, J.; Kleijn, J.M.; van Leeuwen, H.P. Amphifunctionally Electrified Interfaces: Coupling of Electronic and Ionic Surface-Charging Processes. *Langmuir* **2001**, *17*, 7573–7581, doi:10.1021/la010833i.
48. Saha, P.; Nam, C.; Hickner, M.A.; Zenyuk, I.V. Electrokinetic Streaming-Current Methods to Probe the Electrode–Electrolyte Interface under Applied Potentials. *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 19493–19505, doi:10.1021/acs.jpcc.9b03430.
49. Saha, P.; Zenyuk, I. Electrokinetic Streaming Current Method to Probe Polycrystalline Gold Electrode- Electrolyte Interface Under Applied Potentials. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, doi:10.1149/1945-7111/abf4aa.
50. Dudchenko, A.; Rolf, J.; Russell, K.; Duan, W.; Jassby, D. Organic fouling inhibition on electrically conducting carbon nanotube–polyvinyl alcohol composite ultrafiltration

- membranes. *Journal of Membrane Science* **2014**, *468*, 1–10, doi:10.1016/j.memsci.2014.05.041.
51. Wang, X.; Cheng, C.; Wang, S.; Liu, S. Electroosmotic pumps and their applications in microfluidic systems. *Microfluid. Nanofluidics* **2009**, *6*, 145, doi:10.1007/s10404-008-0399-9.
52. Wang, C.; Wang, L.; Zhu, X.; Wang, Y.; Xue, J. Low-voltage electroosmotic pumps fabricated from track-etched polymer membranes. *Lab Chip* **2012**, *12*, 1710–1716, doi:10.1039/c2lc40059f.
53. Mantel, T.; Benne, P.; Ernst, M. Electrically conducting duplex-coated gold-PES-UF membrane for capacitive organic fouling mitigation and rejection enhancement. *Journal of Membrane Science* **2021**, *2021*, doi:10.1016/j.memsci.2020.118831.
54. Citeau, M.; Larue, O.; Vorobiev, E. Electric (Electro/Dielectro-Phoretic)—Force Field Assisted Separators. In *Progress in filtration and separation*; Tarleton, E.S., Ed.; Academic Press: London, UK, 2015; pp 325–397, ISBN 9780123847461.
55. Oh, K.W. Lab-on-chip (LOC) devices and microfluidics for biomedical applications. In *MEMS for biomedical applications*; Vasudev, A., Bhansali, S., Eds.; Woodhead Pub: Oxford, Philadelphia, 2012; pp 150–171, ISBN 9780857091291.
56. Jung, B.; Kim, C.; Jiao, S.; Rao, U.; Dudchenko, A.; Tester, J.; Jassby, D. Enhancing boron rejection on electrically conducting reverse osmosis membranes through local electrochemical pH modification. *Desalination* **2020**, *476*, 114212, doi:10.1016/j.desal.2019.114212.
57. Monteiro, M.C.O.; Koper, M.T.M. Measuring local pH in electrochemistry. *Current Opinion in Electrochemistry* **2021**, *25*, 100649, doi:10.1016/j.coelec.2020.100649.
58. Kuhn, A.T.; Chan, C.Y. pH changes at near-electrode surfaces. *Journal of Applied Electrochemistry* **1983**, *13*, 189–207, doi:10.1007/BF00612481.
59. Su, X.; Hatton, T.A. Electrosorption at functional interfaces: from molecular-level interactions to electrochemical cell design. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 23570–23584, doi:10.1039/c7cp02822a.
60. Huotari, H.M.; Trägårdh, G.; Huisman, I.H. Crossflow Membrane Filtration Enhanced by an External DC Electric Field: A Review. *Chemical Engineering Research and Design* **1999**, *77*, 461–468, doi:10.1205/026387699526304.
61. Huotari, H.M.; Huisman, I.H.; Trägårdh, G. Electrically enhanced crossflow membrane filtration of oily waste water using the membrane as a cathode. *Journal of Membrane Science* **1999**, *156*, 49–60, doi:10.1016/S0376-7388(98)00325-1.

62. Khosravanipour Mostafazadeh, A.; Zolfaghari, M.; Drogui, P. Electrofiltration technique for water and wastewater treatment and bio-products management: A review. *Journal of Water Process Engineering* **2016**, *14*, 28–40, doi:10.1016/j.jwpe.2016.10.003.
63. Weigert, T.; Altmann, J.; Ripperger, S. Crossflow electrofiltration in pilot scale. *Journal of Membrane Science* **1999**, *159*, 253–262, doi:10.1016/S0376-7388(99)00068-X.
64. Ronen, A.; Walker, S.L.; Jassby, D. Electroconductive and electroresponsive membranes for water treatment. *Reviews in Chemical Engineering* **2016**, *32*, 9520, doi:10.1515/revce-2015-0060.
65. Ahmed, F.; Lalia, B.S.; Kochkodan, V.; Hilal, N.; Hashaikh, R. Electrically conductive polymeric membranes for fouling prevention and detection: A review. *Desalination* **2016**, *391*, 1–15, doi:10.1016/j.desal.2016.01.030.
66. Li, C.; Guo, X.; Wang, X.; Fan, S.; Zhou, Q.; Shao, H.; Hu, W.; Li, C.; Tong, L.; Kumar, R.R.; et al. Membrane fouling mitigation by coupling applied electric field in membrane system: Configuration, mechanism and performance. *Electrochimica Acta* **2018**, *287*, 124–134, doi:10.1016/j.electacta.2018.06.150.
67. Li, B.; de Sun; Li, B.; Tang, W.; Ren, P.; Yu, J.; Zhang, J. One-Step Electrochemically Prepared Graphene/Polyaniline Conductive Filter Membrane for Permeation Enhancement by Fouling Mitigation. *Langmuir* **2020**, *36*, 2209–2222, doi:10.1021/acs.langmuir.9b03114.
68. Xu, L.L.; Xu, Y.; Liu, L.; Wang, K.P.; Patterson, D.A.; Wang, J. Electrically responsive ultrafiltration polyaniline membrane to solve fouling under applied potential. *Journal of Membrane Science* **2019**, *572*, 442–452, doi:10.1016/j.memsci.2018.11.026.
69. Lannoy, C. de; Jassby, D.; Davis, D.D.; Wiesner, M.R. A highly electrically conductive polymer–multiwalled carbon nanotube nanocomposite membrane. *Journal of Membrane Science* **2012**, *415-416*, 718–724, doi:10.1016/j.memsci.2012.05.061.
70. Velleman, L.; Shapter, J.G.; Losic, D. Gold Nanotube Membranes. In *Encyclopedia of membrane science and technology*; Vrijen Hoek, E.M., Tarabara, V.V., Eds.; John Wiley & Sons, Inc: Hoboken, New Jersey, 2013, ISBN 9781118522318.
71. Mantel, T.; Benne, P.; Parsin, S.; Ernst, M. Electro-Conductive Composite Gold-Polyethersulfone-Ultrafiltration-Membrane: Characterization of Membrane and Natural Organic Matter (NOM) Filtration Performance at Different In-Situ Applied Surface Potentials. *Membranes (Basel)* **2018**, *8*, doi:10.3390/membranes8030064.
72. Lebedev, D.; Novomlinsky, M.; Kochemirovsky, V.; Ryzhkov, I.; Anfimova, I.; Panov, M.; Antropova, T. Glass/Au Composite Membranes with Gold Nanoparticles Synthesized inside Pores for Selective Ion Transport. *Materials (Basel)* **2020**, *13*, doi:10.3390/ma13071767.

73. Thakur, A.K.; Singh, S.P.; Thamaraiselvan, C.; Kleinberg, M.N.; Arnusch, C.J. Graphene oxide on laser-induced graphene filters for antifouling, electrically conductive ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* **2019**, *591*, 117322, doi:10.1016/j.memsci.2019.117322.
74. Bergsman, D.S.; Getachew, B.A.; Cooper, C.B.; Grossman, J.C. Preserving nanoscale features in polymers during laser induced graphene formation using sequential infiltration synthesis. *Nat. Commun.* **2020**, *11*, 3636, doi:10.1038/s41467-020-17259-5.
75. Bladergroen, B.J.; Linkov, V.M. Electrosorption ceramic based membranes for water treatment. *Separation and Purification Technology* **2001**, *25*, 347–354, doi:10.1016/S1383-5866(01)00062-4.
76. Hua, L.; Cao, H.; Ma, Q.; Shi, X.; Zhang, X.; Zhang, W. Microalgae Filtration Using an Electrochemically Reactive Ceramic Membrane: Filtration Performances, Fouling Kinetics, and Foulant Layer Characteristics. *Environ. Sci. Technol.* **2020**, *54*, 2012–2021, doi:10.1021/acs.est.9b07022.
77. Geng, P.; Chen, G. Magnéli Ti₄O₇ modified ceramic membrane for electrically-assisted filtration with antifouling property. *Journal of Membrane Science* **2016**, *498*, 302–314, doi:10.1016/j.memsci.2015.07.055.
78. Bell, D.; Sengpiel, R.; Wessling, M. Metallized hollow fiber membranes for electrochemical fouling control. *Journal of Membrane Science* **2020**, *594*, 117397, doi:10.1016/j.memsci.2019.117397.
79. Zhang, Y.; Yu, W.; Li, R.; Xu, Y.; Shen, L.; Lin, H.; Liao, B.-Q.; Wu, G. Novel conductive membranes breaking through the selectivity-permeability trade-off for Congo red removal. *Separation and Purification Technology* **2019**, *211*, 368–376, doi:10.1016/j.seppur.2018.10.008.
80. Rashid, M.H.-O.; Ralph, S.F. Carbon Nanotube Membranes: Synthesis, Properties, and Future Filtration Applications. *Nanomaterials (Basel)* **2017**, *7*, doi:10.3390/nano7050099.
81. Nolte, M.C.M. *Elektrisch leitfähige Umkehrosmosemembranen zur Verminderung des Biofouling: Dissertation*; Selbstverlag: Hamburg, 2009.
82. Zhang, Q.; Wang, J.; Vecitis, C.D. Fouling reduction and recovery during forward osmosis of wastewater using an electroactive CNT composite membrane. *Journal of Membrane Science* **2020**, 118803, doi:10.1016/j.memsci.2020.118803.
83. Duan, W.; Ronen, A.; de Leon, Jose Valle; Dudchenko, A.; Yao, S.; Corbala-Delgado, J.; Yan, A.; Matsumoto, M.; Jassby, D. Treating anaerobic sequencing batch reactor effluent with electrically conducting ultrafiltration and nanofiltration membranes for fouling control. *Journal of Membrane Science* **2016**, *504*, 104–112, doi:10.1016/j.memsci.2016.01.011.

84. Lannoy, C.-F. de; Jassby, D.; Gloe, K.; Gordon, A.D.; Wiesner, M.R. Aquatic biofouling prevention by electrically charged nanocomposite polymer thin film membranes. *Environ. Sci. Technol.* **2013**, *47*, 2760–2768, doi:10.1021/es3045168.
85. Larocque, M.J.; Latulippe, D.R.; Lannoy, C.-F. de. Formation of electrically conductive hollow fiber membranes via crossflow deposition of carbon nanotubes – Addressing the conductivity/permeability trade-off. *Journal of Membrane Science* **2020**, 118859, doi:10.1016/j.memsci.2020.118859.
86. Du, L.; Quan, X.; Fan, X.; Wei, G.; Chen, S. Conductive CNT/nanofiber composite hollow fiber membranes with electrospun support layer for water purification. *Journal of Membrane Science* **2019**, 117613, doi:10.1016/j.memsci.2019.117613.
87. Wang, S.; Liang, S.; Liang, P.; Zhang, X.; Sun, J.; Wu, S.; Huang, X. In-situ combined dual-layer CNT/PVDF membrane for electrically-enhanced fouling resistance. *Journal of Membrane Science* **2015**, *491*, 37–44, doi:10.1016/j.memsci.2015.05.014.
88. Ronen, A.; Duan, W.; Wheeldon, I.; Walker, S.; Jassby, D. Microbial Attachment Inhibition through Low-Voltage Electrochemical Reactions on Electrically Conducting Membranes. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 12741–12750, doi:10.1021/acs.est.5b01281.
89. Thamaraiselvan, C.; Thakur, A.K.; Gupta, A.; Arnusch, C.J. Electrochemical Removal of Organic and Inorganic Pollutants Using Robust Laser-Induced Graphene Membranes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, doi:10.1021/acsami.0c18358.
90. Hutfles, J.; Lumley, C.; Chen, X.; Ren, Z.J.; Pellegrino, J. Graphene-integrated polymeric membrane as a flexible, multifunctional electrode. *Chemical Engineering Science* **2019**, *209*, 115221, doi:10.1016/j.ces.2019.115221.
91. Singh, S.P.; Li, Y.; Zhang, J.; Tour, J.M.; Arnusch, C.J. Sulfur-Doped Laser-Induced Porous Graphene Derived from Polysulfone-Class Polymers and Membranes. *ACS Nano* **2018**, *12*, 289–297, doi:10.1021/acs.nano.7b06263.
92. Straub, A.P.; Bergsman, D.S.; Getachew, B.A.; Leahy, L.M.; Patil, J.J.; Ferralis, N.; Grossman, J.C. Highly Conductive and Permeable Nanocomposite Ultrafiltration Membranes Using Laser-Reduced Graphene Oxide. *Nano Lett.* **2021**, doi:10.1021/acs.nanolett.0c04512.
93. Otto, C.; Handge, U.A.; Aschenbrenner, O.; Kerwitz, J.; Abetz, C.; Abetz, V. Solvent-Free Preparation of Electrically Conductive Polyetherimide Membranes Using Carbon Nanotubes. *Macromol. Mater. Eng.* **2015**, *300*, 1246–1256, doi:10.1002/mame.201500088.
94. Otto, C.; Handge, U.A.; Georgopoulos, P.; Aschenbrenner, O.; Kerwitz, J.; Abetz, C.; Metze, A.-L.; Abetz, V. Porous UHMWPE Membranes and Composites Filled with

- Carbon Nanotubes: Permeability, Mechanical, and Electrical Properties. *Macromol. Mater. Eng.* **2017**, *302*, 1600405, doi:10.1002/mame.201600405.
95. Liu, Q.; Qiu, G.; Zhou, Z.; Li, J.; Amy, G.L.; Xie, J.; Lee, J.Y. An Effective Design of Electrically Conducting Thin-Film Composite (TFC) Membranes for Bio and Organic Fouling Control in Forward Osmosis (FO). *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 10596–10605, doi:10.1021/acs.est.6b03402.
96. Ma, C.; Yi, C.; Li, F.; Shen, C.; Wang, Z.; Sand, W.; Liu, Y. Mitigation of Membrane Fouling Using an Electroactive Polyether Sulfone Membrane. *Membranes (Basel)* **2020**, *10*, doi:10.3390/membranes10020021.
97. Yang, W.; Son, M.; Rossi, R.; Vrouwenvelder, J.S.; Logan, B.E. Adapting Aluminum-Doped Zinc Oxide for Electrically Conductive Membranes Fabricated by Atomic Layer Deposition. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 963–969, doi:10.1021/acsami.9b20385.
98. Maharubin, S.; Zhou, Y.; Tan, G.Z. Development and Investigation on a Silver Nanoparticle-Incorporated Electrofiltration System for Biofouling Control. *IEEE Trans. Nanotechnology* **2018**, *17*, 948–954, doi:10.1109/TNANO.2018.2832210.
99. Lindner, H. *Physik für Ingenieure: Mit 72 Tabellen*, 13., verb. Aufl; Fachbuchverl.: Leipzig, Köln, 1992, ISBN 3343007722.
100. Piao, H.; Choi, D.; Lee, S.; Wang, W.; Son, Y. On/off switching in field assisted ion transport through a polymer membrane system. *Electrochimica Acta* **2016**, *209*, 471–478, doi:10.1016/j.electacta.2016.05.009.
101. Zhao, H.-B.; Xiong, G.-X.; Baron, G.V. Preparation and characterization of palladium-based composite membranes by electroless plating and magnetron sputtering. *Catalysis Today* **2000**, *56*, 89–96, doi:10.1016/S0920-5861(99)00266-7.
102. Hirsch, U.M.; Teuscher, N.; Rühl, M.; Heilmann, A. Plasma-enhanced magnetron sputtering of silver nanoparticles on reverse osmosis membranes for improved antifouling properties. *Surfaces and Interfaces* **2019**, *16*, 1–7, doi:10.1016/j.surfin.2019.04.003.
103. Gaedt, L.; Chilcott, T.C.; Chan, M.; Nantawisarakul, T.; Fane, A.G.; Coster, H.G.L. Electrical impedance spectroscopy characterisation of conducting membranes. *Journal of Membrane Science* **2002**, *195*, 169–180, doi:10.1016/S0376-7388(01)00542-7.
104. Bladergroen, B.J.; Maluleke, A.; Linkov, V.M. Electroconductive coatings on porous ceramic supports. *Journal of Applied Electrochemistry* **2003**, *33*, 475–481, doi:10.1023/A:1024478721433.
105. Huang, J.; Wang, Z.; Zhang, J.; Zhang, X.; Ma, J.; Wu, Z. A novel composite conductive microfiltration membrane and its anti-fouling performance with an external electric field in membrane bioreactors. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 9268, doi:10.1038/srep09268.

106. *Entwicklung von Beschichtungen aus leitfähigen Polymeren auf Membranen zur Verhinderung von Biofilmbildung und Verstärkung der Wirkung von Bioziden: Schlussbericht für den Zeitraum: 01.04.2005 - 21.03.2008*; IWW, Ed.; Suchergebnisse IWW Zentrum Wasser: Mülheim, 2008.
107. Pellegrino, J. The use of conducting polymers in membrane-based separations: a review and recent developments. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2003**, *984*, 289–305, doi:10.1111/j.1749-6632.2003.tb06007.x.
108. Liu, M.-L.; Li, L.; Sun, Y.-X.; Fu, Z.-J.; Cao, X.-L.; Sun, S.-P. Scalable conductive polymer membranes for ultrafast organic pollutants removal. *Journal of Membrane Science* **2021**, *617*, 118644, doi:10.1016/j.memsci.2020.118644.
109. Wang, K.; Xu, L.; Li, K.; Liu, L.; Zhang, Y.; Wang, J. Development of polyaniline conductive membrane for electrically enhanced membrane fouling mitigation. *Journal of Membrane Science* **2019**, *570-571*, 371–379, doi:10.1016/j.memsci.2018.10.050.
110. Wei, S.; Du, L.; Chen, S.; Yu, H.; Quan, X. Electro-assisted CNTs/ceramic flat sheet ultrafiltration membrane for enhanced antifouling and separation performance. *Front. Environ. Sci. Eng.* **2021**, *15*, 1, doi:10.1007/s11783-020-1303-4.
111. Jiang, T.; Amadei, C.A.; Gou, N.; Lin, Y.; Lan, J.; Vecitis, C.D.; Gu, A.Z. Toxicity of single-walled carbon nanotubes (SWCNTs): effect of lengths, functional groups and electronic structures revealed by a quantitative toxicogenomics assay. *Environ. Sci.: Nano* **2020**, *7*, 1348–1364, doi:10.1039/DOEN00230E.
112. Das, R.; Leo, B.F.; Murphy, F. The Toxic Truth About Carbon Nanotubes in Water Purification: a Perspective View. *Nanoscale Res. Lett.* **2018**, *13*, 183, doi:10.1186/s11671-018-2589-z.
113. Alayande, A.B.; Goh, K.; Son, M.; Kim, C.-M.; Chae, K.-J.; Kang, Y.; Jang, J.; Kim, I.S.; Yang, E. Recent Progress in One- and Two-Dimensional Nanomaterial-Based Electro-Responsive Membranes: Versatile and Smart Applications from Fouling Mitigation to Tuning Mass Transport. *Membranes (Basel)* **2020**, *11*, doi:10.3390/membranes11010005.
114. Ahmed, F.E.; Hashaikeh, R.; Hilal, N. Fouling control in reverse osmosis membranes through modification with conductive carbon nanostructures. *Desalination* **2019**, *470*, 114118, doi:10.1016/j.desal.2019.114118.
115. Lalia, B.S.; Ahmed, F.E.; Shah, T.; Hilal, N.; Hashaikeh, R. Electrically conductive membranes based on carbon nanostructures for self-cleaning of biofouling. *Desalination* **2015**, *360*, 8–12, doi:10.1016/j.desal.2015.01.006.
116. Vecitis, C.D.; Gao, G.; Liu, H. Electrochemical Carbon Nanotube Filter for Adsorption, Desorption, and Oxidation of Aqueous Dyes and Anions. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 3621–3629, doi:10.1021/jp111844j.

117. Tang, L.; Iddya, A.; Zhu, X.; Dudchenko, A.V.; Duan, W.; Turchi, C.; Vanneste, J.; Cath, T.Y.; Jassby, D. Enhanced Flux and Electrochemical Cleaning of Silicate Scaling on Carbon Nanotube-Coated Membrane Distillation Membranes Treating Geothermal Brines. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 38594–38605, doi:10.1021/acsami.7b12615.
118. Duan, W.; Chen, G.; Chen, C.; Sanghvi, R.; Iddya, A.; Walker, S.; Liu, H.; Ronen, A.; Jassby, D. Electrochemical removal of hexavalent chromium using electrically conducting carbon nanotube/polymer composite ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science* **2017**, *531*, 160–171, doi:10.1016/j.memsci.2017.02.050.
119. Wang, X.; Wang, Z.; Chen, H.; Wu, Z. Removal of Cu(II) ions from contaminated waters using a conducting microfiltration membrane. *J. Hazard. Mater.* **2017**, *339*, 182–190, doi:10.1016/j.jhazmat.2017.06.038.
120. Chen, S.; Wang, G.; Li, S.; Li, X.; Yu, H.; Quan, X. Porous carbon membrane with enhanced selectivity and antifouling capability for water treatment under electrochemical assistance. *J. Colloid Interface Sci.* **2020**, *560*, 59–68, doi:10.1016/j.jcis.2019.10.053.
121. Bhattacharjee; Elimelech. Surface Element Integration: A Novel Technique for Evaluation of DLVO Interaction between a Particle and a Flat Plate. *J. Colloid Interface Sci.* **1997**, *193*, 273–285, doi:10.1006/jcis.1997.5076.
122. Went, J. *Untersuchungen zur Verbesserung der Mikro-/Ultrafiltration durch Ultraschall: Dissertation*; Selbstverlag: Kaiserslautern, 2011.
123. Lee, S.; Kim, S.; Cho, J.; Hoek, E.M.V. Natural organic matter fouling due to foulant–membrane physicochemical interactions. *Desalination* **2007**, *202*, 377–384, doi:10.1016/j.desal.2005.12.077.
124. Baek, Y.; Kang, J.; Theato, P.; Yoon, J. Measuring hydrophilicity of RO membranes by contact angles via sessile drop and captive bubble method: A comparative study. *Desalination* **2012**, *303*, 23–28, doi:10.1016/j.desal.2012.07.006.
125. Nyström, M.; Pihlajamäki, A.; Ehsani, N. Characterization of ultrafiltration membranes by simultaneous streaming potential and flux measurements. *Journal of Membrane Science* **1994**, *87*, 245–256, doi:10.1016/0376-7388(94)87031-4.
126. Singh, Y. ELECTRICAL RESISTIVITY MEASUREMENTS: A REVIEW. *Int. J. Mod. Phys. Conf. Ser.* **2013**, *22*, 745–756, doi:10.1142/S2010194513010970.
127. van der Pauw, J. A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape. In: Philips Technical Review. *Philips Technical Review*, 1958, 220–224.
128. Ritchie, J.D.; Perdue, E.M. Proton-binding study of standard and reference fulvic acids, humic acids, and natural organic matter. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2003**, *67*, 85–96, doi:10.1016/S0016-7037(02)01044-X.

129. Collins, M.R.; Amy, G.L.; Steelink, C. Molecular weight distribution, carboxylic acidity, and humic substances content of aquatic organic matter: implications for removal during water treatment. *Environ. Sci. Technol.* **1986**, *20*, 1028–1032, doi:10.1021/es00152a011.
130. Weishaar, J.L.; Aiken, G.R.; Bergamaschi, B.A.; Fram, M.S.; Fujii, R.; Mopper, K. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon. *Environ. Sci. Technol.* **2003**, *37*, 4702–4708, doi:10.1021/es030360x.
131. Pirillo, S.; Pedroni, V.; Rueda, E.; Luján Ferreira, M. Elimination of dyes from aqueous solutions using iron oxides and chitosan as adsorbents: a comparative study. *Quím. Nova* **2009**, *32*, 1239–1244, doi:10.1590/S0100-40422009000500030.
132. Keller, M.; Panglisch, S.; Gimbel, R. Measuring hydraulic layer resistance and correlated effects in colloidal fouling of salt-retaining membranes. *Water Science and Technology: Water Supply* **2017**, *17*, 985–997, doi:10.2166/ws.2016.181.
133. Cheng, X.; Liang, H.; Ding, A.; Qu, F.; Shao, S.; Liu, B.; Wang, H.; Wu, D.; Li, G. Effects of pre-ozonation on the ultrafiltration of different natural organic matter (NOM) fractions: Membrane fouling mitigation, prediction and mechanism. *Journal of Membrane Science* **2016**, *505*, 15–25, doi:10.1016/j.memsci.2016.01.022.
134. Teepakorn, C.; Fiaty, K.; Charcosset, C. Optimization of lactoferrin and bovine serum albumin separation using ion-exchange membrane chromatography. *Separation and Purification Technology* **2015**, *151*, 292–302, doi:10.1016/j.seppur.2015.07.046.
135. Yang, H.; Viera, C.; Fischer, J.; Etzel, M.R. Purification of a Large Protein Using Ion-Exchange Membranes. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 1597–1602, doi:10.1021/ie010585l.
136. Palencia, M.; Rivas, B.L.; Pereira, E.; Arrieta, A. Polyelectrolyte adsorption study on polyethersulfone membrane during polymer-enhanced ultrafiltration by electrochemical impedance spectroscopy. *Polym. Bull.* **2010**, *65*, 145–156, doi:10.1007/s00289-009-0236-7.
137. Farrell, R.E. Northern Analysis. *RNA Methodologies*; Elsevier, 2010; pp 241–260, ISBN 9780123747273.
138. Giesbers, M.; Kleijn, J.M.; Cohen Stuart, M.A. The electrical double layer on gold probed by electrokinetic and surface force measurements. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *248*, 88–95, doi:10.1006/jcis.2001.8144.
139. Diaz-Morales, O.; Calle-Vallejo, F.; Munck, C. de; Koper, M.T.M. Electrochemical water splitting by gold: evidence for an oxide decomposition mechanism. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 2334, doi:10.1039/c3sc50301a.

140. Hassanvand, A.; Chen, G.Q.; Webley, P.A.; Kentish, S.E. A comparison of multicomponent electrosorption in capacitive deionization and membrane capacitive deionization. *Water Res.* **2018**, *131*, 100–109, doi:10.1016/j.watres.2017.12.015.
141. Wu, J.; Gerstandt, K.; Majumder, M.; Zhan, X.; Hinds, B.J. Highly efficient electroosmotic flow through functionalized carbon nanotube membranes. *Nanoscale* **2011**, *3*, 3321–3328, doi:10.1039/c1nr10303b.
142. Yang, F.; Wu, W.; Chen, S.; Gan, W. The ionic strength dependent zeta potential at the surface of hexadecane droplets in water and the corresponding interfacial adsorption of surfactants. *Soft Matter* **2017**, *13*, 638–646, doi:10.1039/c6sm02174c.
143. Mo, H.; Tay, K.G.; Ng, H.Y. Fouling of reverse osmosis membrane by protein (BSA): Effects of pH, calcium, magnesium, ionic strength and temperature. *Journal of Membrane Science* **2008**, *315*, 28–35, doi:10.1016/j.memsci.2008.02.002.
144. Matilainen, A.; Gjessing, E.T.; Lahtinen, T.; Hed, L.; Bhatnagar, A.; Sillanpää, M. An overview of the methods used in the characterisation of natural organic matter (NOM) in relation to drinking water treatment. *Chemosphere* **2011**, *83*, 1431–1442, doi:10.1016/j.chemosphere.2011.01.018.
145. Yuan, Y.; Kilduff, J.E. Hydrodynamic Modeling of NOM Transport in UF: Effects of Charge Density and Ionic Strength on Effective Size and Sieving. *Environ. Sci. Technol.* **2009**, *43*, 5449–5454, doi:10.1021/es900259r.
146. Biesheuvel, P.M.; Hamelers, H.V.M.; Suss, M.E. Theory of Water Desalination by Porous Electrodes with Immobile Chemical Charge. *Colloids and Interface Science Communications* **2015**, *9*, 1–5, doi:10.1016/j.colcom.2015.12.001.
147. Gao, X.; Omosebi, A.; Landon, J.; Liu, K. Dependence of the Capacitive Deionization Performance on Potential of Zero Charge Shifting of Carbon Xerogel Electrodes during Long-Term Operation. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161*, E159-E166, doi:10.1149/2.0561412jes.
148. Fritz, P.A.; Zhang, P.; Bruschinski, T.; Sahin, S.; Smet, L.C.P.M. de; Chan-Park, M.B.; Boom, R.M.; Schroën, C.G.P.H. Steering protein and salt ad- and desorption by an electrical switch applied to polymer-coated electrodes. *Separation and Purification Technology* **2020**, *250*, 117195, doi:10.1016/j.seppur.2020.117195.
149. Fritz, P.A.; Boom, R.M.; Schroen, K. Polyelectrolyte-activated carbon composite electrodes for inverted membrane capacitive deionization (iMCDI). *Separation and Purification Technology* **2019**, *220*, 145–151, doi:10.1016/j.seppur.2019.03.053.
150. Zietzschmann, F.; Mitchell, R.-L.; Jekel, M. Impacts of ozonation on the competition between organic micro-pollutants and effluent organic matter in powdered activated carbon adsorption. *Water Res.* **2015**, *84*, 153–160, doi:10.1016/j.watres.2015.07.031.

151. Gray, S.R.; Ritchie, C.B.; Tran, T.; Bolto, B.A. Effect of NOM characteristics and membrane type on microfiltration performance. *Water Res.* **2007**, *41*, 3833–3841, doi:10.1016/j.watres.2007.06.020.
152. Xing, T.; Kai, H.; Chen, G. Study of adsorption and desorption performance of acid dyes on anion exchange membrane. *Coloration Technology* **2012**, *128*, 295–299, doi:10.1111/j.1478-4408.2012.00378.x.
153. Benavidez, T.E.; Garcia, C.D. Potential-assisted adsorption of bovine serum albumin onto optically transparent carbon electrodes. *Langmuir* **2013**, *29*, 14154–14162, doi:10.1021/la4029657.
154. Zularisam, A.W.; Ismail, A.F.; Salim, R. Behaviours of natural organic matter in membrane filtration for surface water treatment — a review. *Desalination* **2006**, *194*, 211–231, doi:10.1016/j.desal.2005.10.030.
155. Paik, W.-k.; Han, S.; Shin, W.; Kim, Y. Adsorption of Carboxylic Acids on Gold by Anodic Reaction. *Langmuir* **2003**, *19*, 4211–4216, doi:10.1021/la026836s.
156. Chon, S.; Paik, W.-k. Adsorption of self-assembling sulfur compounds through electrochemical reactions: Effects of potential, acid and oxidizing agents. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 3405–3410, doi:10.1039/B101035M.
157. Weaver, J.; Husson, S.M.; Murphy, L.; Wickramasinghe, S.R. Anion exchange membrane adsorbers for flow-through polishing steps: Part II. Virus, host cell protein, DNA clearance, and antibody recovery. *Biotechnol. Bioeng.* **2013**, *110*, 500–510, doi:10.1002/bit.24724.
158. Osadchyy, V.; Nabyvanets, B.; Linnik, P.; Osadcha, N.; Nabyvanets, Y. *Processes Determining Surface Water Chemistry*; Springer International Publishing, 2016, ISBN 9783319421599.
159. Guo, X.; Zhang, Z.; Fang, L.; Su, L. Study on ultrafiltration for surface water by a polyvinylchloride hollow fiber membrane. *Desalination* **2009**, *238*, 183–191, doi:10.1016/j.desal.2007.11.064.
160. Wang, K.; Xu, L.; Li, K.; Liu, L.; Zhang, Y.; Wang, J. Development of polyaniline conductive membrane for electrically enhanced membrane fouling mitigation. *Journal of Membrane Science* **2019**, *570-571*, 371–379, doi:10.1016/j.memsci.2018.10.050.
161. Kekre, K.M.; Anvari, A.; Kahn, K.; Yao, Y.; Ronen, A. Reactive electrically conducting membranes for phosphorus recovery from livestock wastewater effluents. *J. Environ. Manage.* **2020**, 111432, doi:10.1016/j.jenvman.2020.111432.
162. Büning, B.; Rechtenbach, D.; Behrendt, J.; Otterpohl, R. Removal of emerging micropollutants from wastewater by nanofiltration and biofilm reactor (MicroStop). *Environ Prog Sustainable Energy* **2021**, doi:10.1002/ep.13587.

163. Zhang, N.; Halali, M.A.; Lannoy, C.-F. de. Detection of fouling on electrically conductive membranes by electrical impedance spectroscopy. *Separation and Purification Technology* **2020**, *242*, 116823, doi:10.1016/j.seppur.2020.116823.
164. DuToit, M.; Ngaboyamahina, E.; Wiesner, M. Pairing electrochemical impedance spectroscopy with conducting membranes for the in situ characterization of membrane fouling. *Journal of Membrane Science* **2021**, *618*, 118680, doi:10.1016/j.memsci.2020.118680.
165. Kocak, F.; Vuorilehto, K.; Schrader, J.; Sell, D. Potential-controlled chromatography for the separation of amino acids and peptides. *J Appl Electrochem* **2005**, *35*, 1231–1237, doi:10.1007/s10800-005-9034-6.

Anhang-A

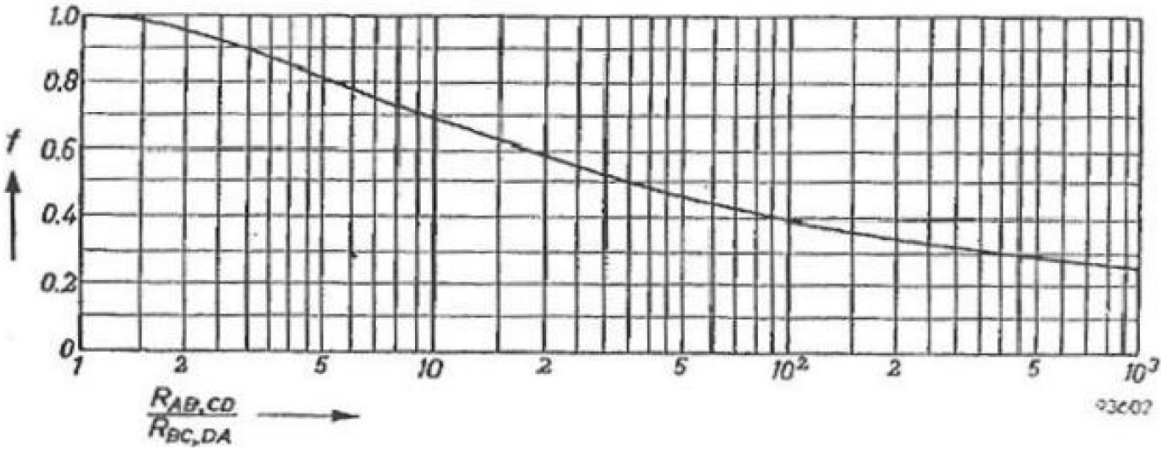


Abbildung A.1: Nomogramm zur Ermittlung des Korrekturfaktor f; Funktion der Widerstände R_{AB,CD} und R_{BC,DA}, modifiziert nach [126]

Anhang-B

Im Folgenden wird der Lösungsweg zur Berechnung der elektrostatischen Kraft auf ein Teilchen an einer elektrisch angesteuerten Membran nach der modifizierten Poisson-Boltzmann-Gleichung dargestellt [18,20,50]. In einem ersten Schritt werden demnach zunächst die einzelnen Potential-Profile in Abhängigkeit vom Abstand (im Nanometerbereich) von der ECM berechnet. Innerhalb der EDL kommt es zu einem starken Potentialabfall durch die Anlagerung von Gegenionen an die elektrisch geladene Phasengrenze (siehe auch Abbildung 2.10).

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon} \frac{e N_a \sum_i z_i c_i^\infty \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_b T}\right)}{1 + \sum_i \frac{c_i^\infty}{c_i^{max}} \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_b T}\right) - 1} \quad (\text{Gl. B.1})$$

ψ :	Oberflächenpotential der Membran	[V]
x :	Abstand von der Membranoberfläche	[m]
ε :	Permittivität des Feeds	[F/m]
N_a :	Avogadro Konstante	[1/mol]
k_b :	Boltzmann Konstante	[m ² / kg / K]
T :	Absolute Temperatur	[°K]
z_i :	Wertigkeit des Ions i	[-]
c_i^∞ :	Ionenkonzentration im Bulk	[mol/L]

Die Konzentration der Ionen, welche sich innerhalb der EDL an die Membran anlagern, ist aufgrund der physischen Ausdehnung der einzelnen Ionen in ihrer Höhe begrenzt. Anhand des Volumens der hydratisierten Gegenionen kann die maximale Konzentration der Ionen in der EDL berechnet werden (siehe auch Abbildung 2.10).

$$c_i^{max} = \frac{\rho}{\frac{4}{3} \pi r_i^3 N_a} \quad (\text{Gl. B.2})$$

c_i^{max} :	Ionenkonzentration im Bulk	[mol/L]
ρ :	Packungsdichte Ionen	[-]
r_i :	Radius von hydratisierten Ion i	[m]

Nachdem die Potential-Verteilung berechnet wurde, kann die folgende Gleichung verwendet werden, um die Konzentration der Ionen in Abhängigkeit zum Abstand der ECM zu berechnen (Gl. B.3).

$$c_i(x) = \frac{c_i^\infty \exp\left(-\frac{z_i e \psi(x)}{k_b T}\right)}{1 + \sum_i \frac{c_i^\infty}{c_i^{\max}} \left[\exp\left(-\frac{z_i e \psi(x)}{k_b T}\right) - 1\right]} \quad (\text{Gl. B.3})$$

Darauf folgend kann in Abhängigkeit zur Ionenkonzentration die Interaktionsenergie F_{IE} zwischen den Elektroden mit dem Abstand L berechnet werden (Gl. B.4). Durch Bildung der Differenz mit der Interaktionsenergie in der Bulk-Lösung kann dann die Interaktionsenergie an einer bestimmten Position bestimmt werden (Gl. B.5).

$$F_{IE}(c) = \int_0^c -k_b T N_a \int_0^L \left(\frac{\sum_i c_i(x)}{c^\infty} - 1\right) dx dc \quad (\text{Gl. B.4})$$

F_{IE} : Interaktionsenergie [J]
 L : Abstand zwischen Elektroden [m]

$$F_{IE} = F_{IE}(c) - F_{IE}(c^\infty) \quad (\text{Gl. B.5})$$

Durch die Oberflächen-Integrations-Methode kann die letztlich auf ein Partikel (Kolloid oder Molekül) wirkende elektrostatische Kraft berechnet [121].

$$F_{ES} = 2\pi \int_0^r \left[-\frac{\partial F_{IE}}{\partial x} \left(x + a - a \sqrt{1 - \left(\frac{r}{a}\right)^2}\right) + \frac{\partial F_{IE}}{\partial x} \left(x + a + a \sqrt{1 - \left(\frac{r}{a}\right)^2}\right)\right] r dr \quad (\text{Gl. B.6})$$

a : Fester Radius von Partikel [m]
 r : Variabler Radius [m]

Anhang-C

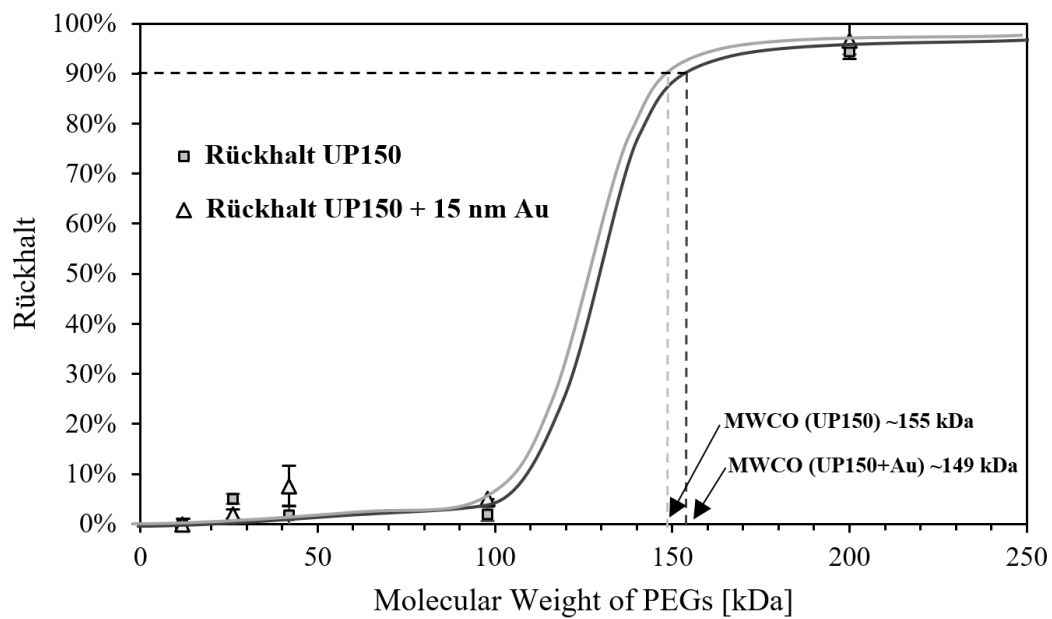


Abbildung C.1: Trenngrenze (MWCO) der goldbeschichteten und unbeschichteten UP150-Membran, modifiziert nach [71]

Anhang-D

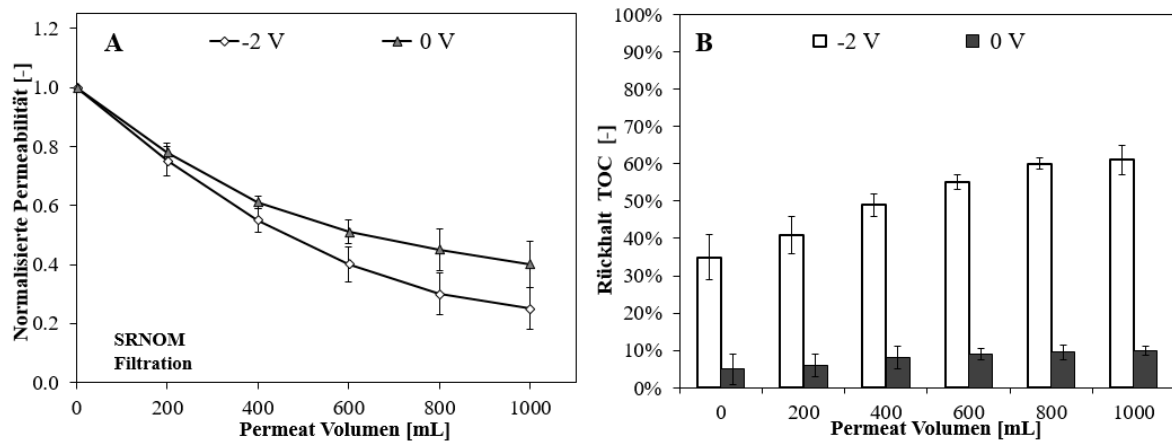


Abbildung D.1: Crossflow-Filtration SRNOM, UP150-Au-Duplex bei negativem (-2 V) und neutralem (0 V) Potential, $v_{cf} = 0,16$ m/s, Feed: 1 mmol/L NaCl, pH 7, TMP 1 bar, 6 mg/L SRNOM; n=3; A) Fouling; B) TOC-Rückhalt

Anhang-E

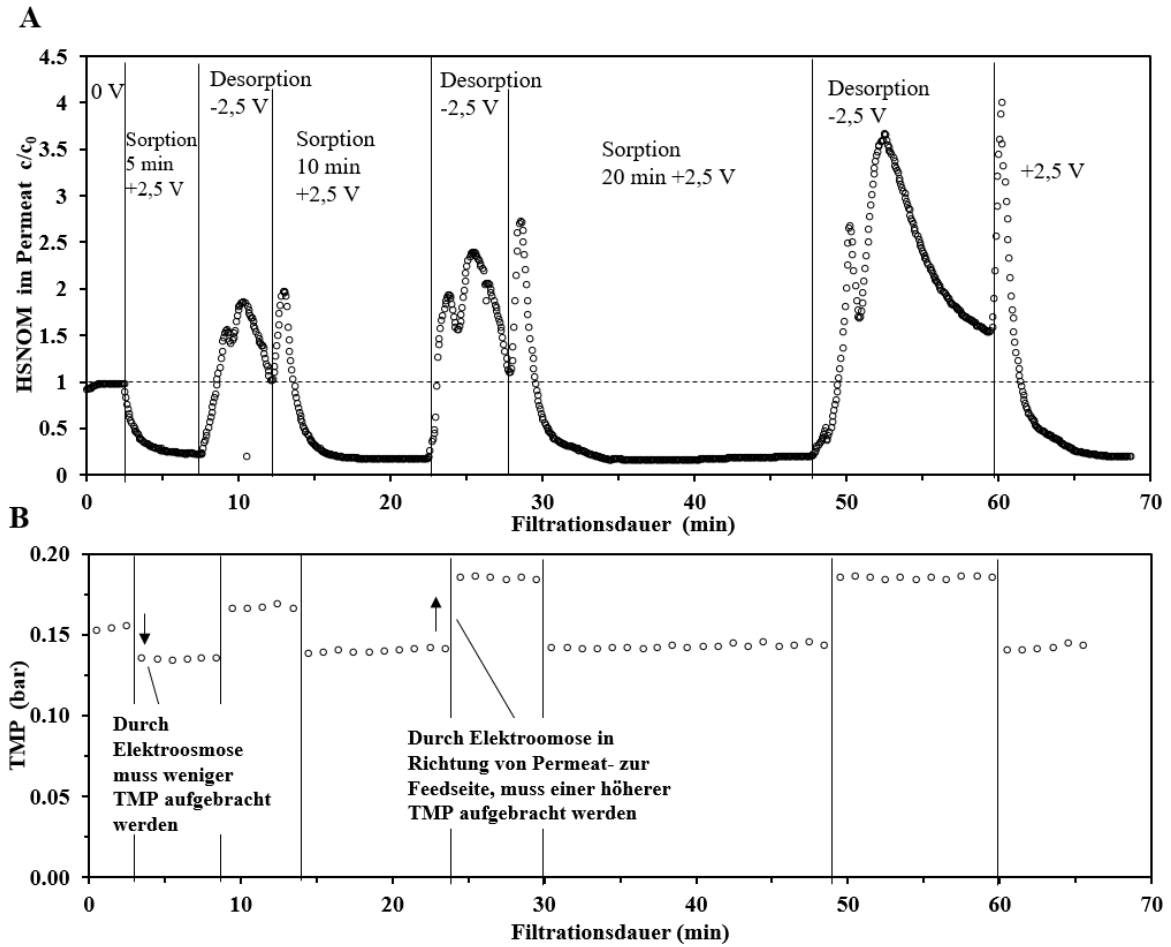


Abbildung E.1: Elektrosorption und -desorption von Hohlohsee NOM, 5 mg/L DOC, 1 mmol/L NaCl, pH 7 Flächeninhalte über gestrichelter Linie stehen für die Masse von desorbierten NOM und Flächeninhalte unterhalb der Linie für die Massen von adsorbierten NOM; A) HSNOM im Permeat gemessen als U_{V254} ; B) Einfluss Elektroosmose auf den TMP, modifiziert nach [13]

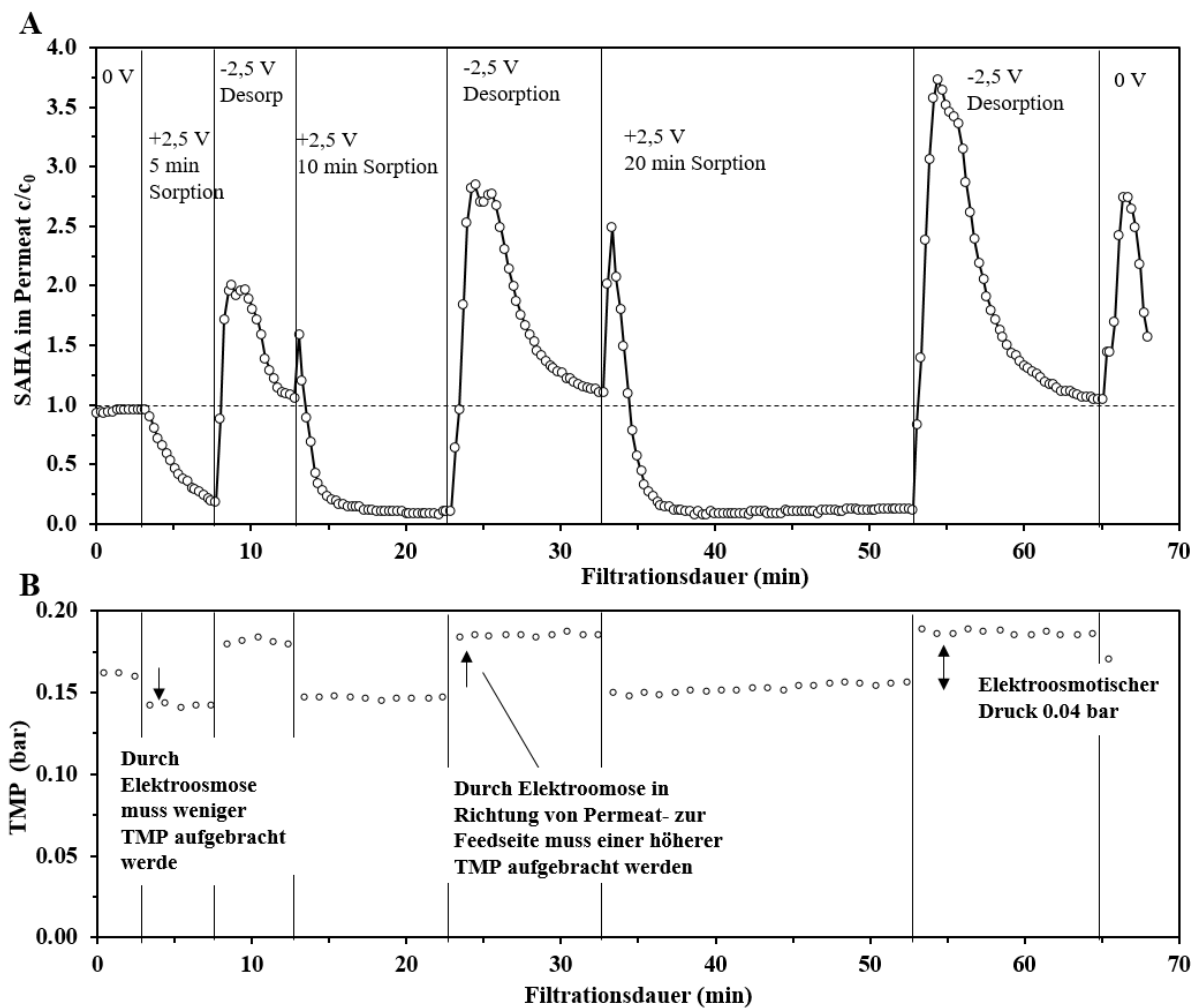


Abbildung E.2: Elektrosorption und -desorption von SAHA, 5 mg/L DOC, 1 mmol/L NaCl, pH 7, Flux 100 L/m²/h; Flächeninhalte über gestrichelter Linie stehen für die Masse von desorbierten NOM und Flächeninhalte unterhalb der Linie für die Massen von adsorbierten NOM; A) SAHA im Permeat gemessen als UV₂₅₄; B) Einfluss Elektrosmose auf den TMP, modifiziert nach [13]

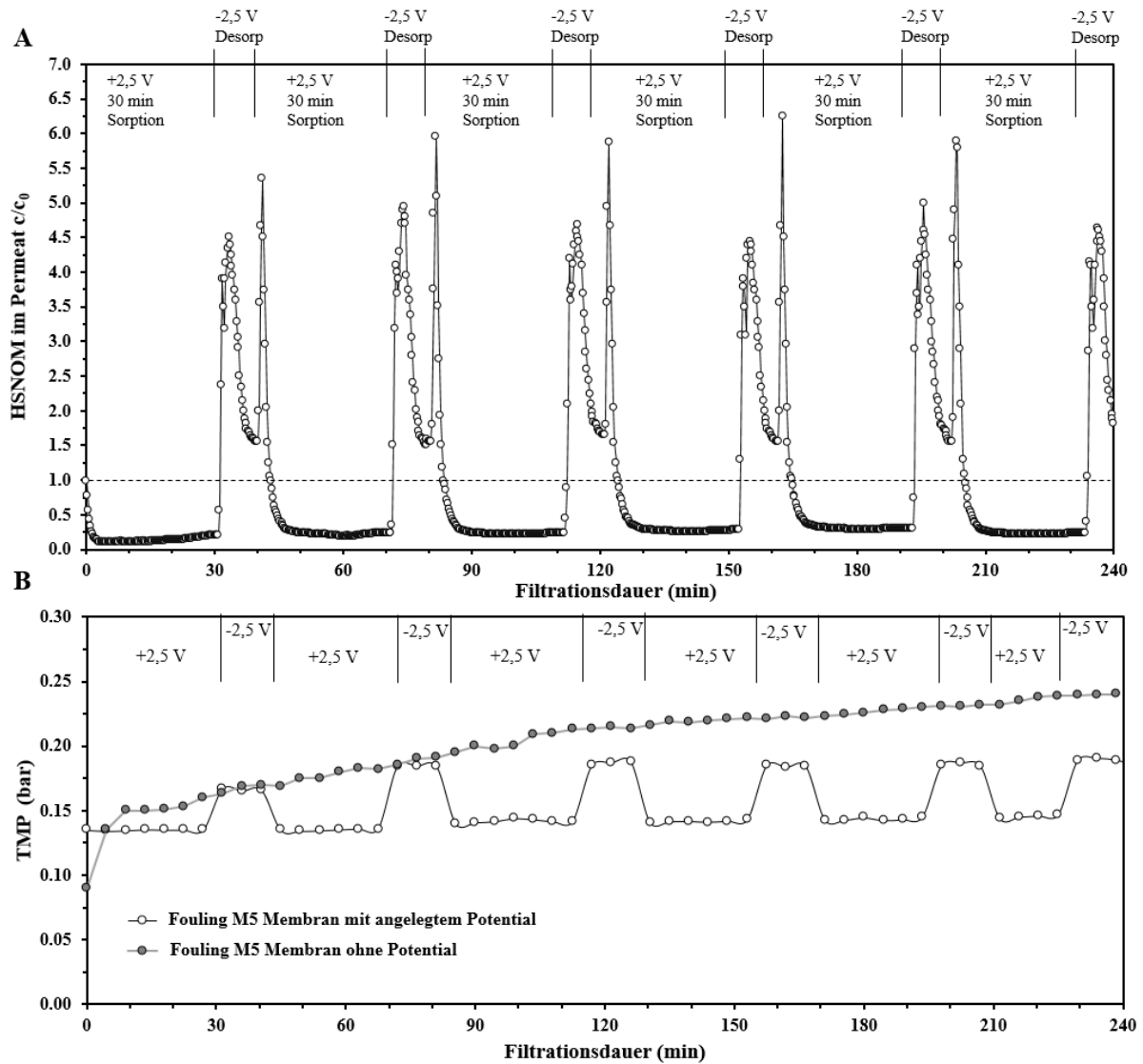


Abbildung E.3: Elektrosorptive Langzeitfiltration von Hohlohsee Wasser; 5 mg/L DOC, 1 mmol/L NaCl, pH 7, Flux 100 L/m²/h; Flächeninhalte über gestrichelter Linie stehen für die Masse von desorbierten NOM und Flächeninhalte unterhalb der Linie für die Massen von adsorbierten NOM; A) HSNOM im Permeat gemessen als UV₂₅₄-Detektion; B) Einfluss der Elektroosmose auf den TMP und das Fouling der M5-Membran ohne und mit angelegtem Potential, modifiziert nach [13]

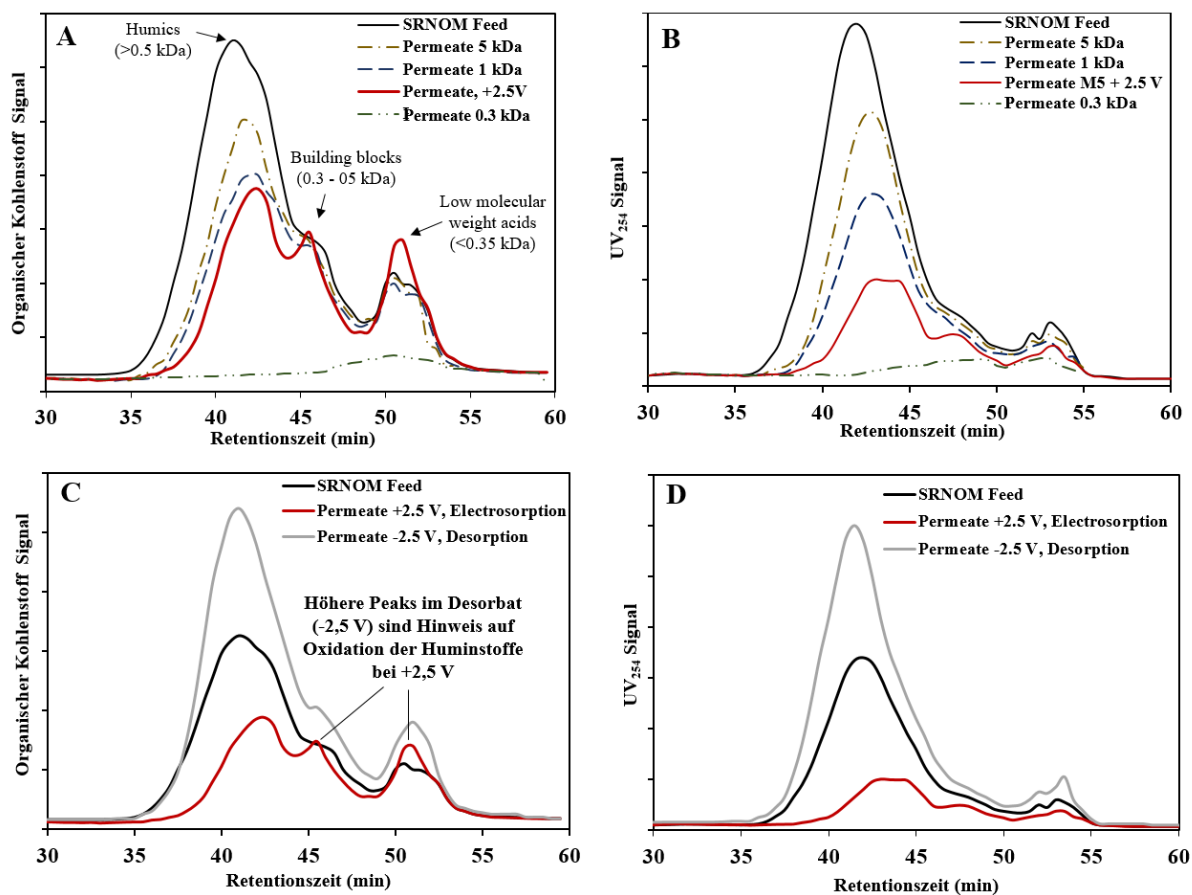


Abbildung E.4: LC-OCD Chromatogramme für SRNOM-Feed und Permeat; A) Detektion von organischen Kohlenstoff; B) UV-Detektion bei 254 nm, Daten der 0,3 kDa, 1 kDa und 5 kDa Membrane von [39]; C) Detektion von organischen Kohlenstoff im Feed und Permeat während der Elektrosorption (+2,5 V) und –desorption (-2,5 V); D) UV Detektion bei 254 nm von Feed und Permeat während der Elektrosorption (+2,5 V) und –desorption (-2,5 V)

Publikationen

Journal Publikationen

- T. Mantel, E. Jacki, M. Ernst, “Electrosorptive removal of organic water constituents by positively charged electrically conductive UF membranes”, *Water Research* 2021, doi: 10.1016/j.watres.2021.117318
- T. Mantel, P. Benne, M. Ernst, „Electrically conducting duplex-coated gold-PES-UF membrane for capacitive organic fouling mitigation and rejection enhancement“, *Journal of Membrane Science* 2021, doi: 10.1016/j.memsci.2020.118831
- T. Mantel, E. Jacki, M. Ernst, „Membranelektrosorption von negativ und positiv geladenen Farbstoffen mittels elektrisch leitfähiger Duplex-Au-Membran“ *Tagungsband Wasser (2020)*
- T. Mantel, S. Parsin, M. Ernst, „Überwinden des Rückhalts-Permeabilitäts-Trade-offs bei der Ultrafiltration von Suwannee River NOM mittels elektrisch leitfähiger Au-UF Membran“, *Vom Wasser* (2019) 117 (2), pp. 49-52, ISSN: 0083-6915
- T. Mantel, P. Benne, S. Parsin, M. Ernst, „*Electro-Conductive Composite Gold-Polyethersulfone-Ultrafiltration-Membrane: Characterization of Membrane and Natural Organic Matter (NOM) Filtration Performance at Different In-Situ Applied Surface Potentials*“, *Membranes*, *Membranes* 2018, 8(3), 64; doi: 10.3390/membranes8030064
- T. Mantel, P. Benne, M. Ernst, „*Rückhalt von Huminstoffen mittels elektrisch angesteuerter beidseitig Au beschichteter Ultrafiltrationsmembran*“, *Tagungsband Wasser* 115 (2018)

Vorträge

- T. Mantel, B. Büning, M. Ernst, “*Removal of micropollutants from the effluent of municipal wastewater treatment plants with electrosorptive membrane ultrafiltration*“, 14. Aachener Tagung Wassertechnologie, 02 - 03 November 2021, Aachen
- T. Mantel, E. Jacki, M. Ernst, “*Positively charged Electrically Conductive Membrane: E-Sorption of NOM*“, *Melpro*, Prag 08-11 November 2020, Prag
- T. Mantel, P. Benne, A. Rüscher, M. Ernst, „*Untersuchungen zum NOM Fouling-verhalten von elektrisch angesteuerten Gold-Polymer-UF-Kompositmembranen*“, *Tagungsband* 13. Aachener Tagung Wassertechnologie, 29-30 Oktober 2019, Aachen, pp. 205-211

- T. Mantel & M. Ernst, „*Untersuchungen zum Rückhalte- und Foulingverhalten leitfähiger Ultrafiltrationsmembranen*“, Trinkwasserkolloquium Hamburg, 26. September 2019
- T. Mantel, P. Benne, A. Rüscher, M. Ernst, „*Electro-enhanced organic fouling mitigation applying novel duplex-coated gold-polymer-UF membrane*“, Proceedings of the 9th International Water Association (IWA) Membrane Technology Conference (IWA-MTC 2019), 23 to 27 June 2019, Toulouse, France.
- T. Mantel, S. Parsin, M. Ernst, „*Überwinden des Rückhalts-Permeabilitäts-Trade-offs bei der Ultrafiltration von Suwannee River NOM mittels elektrisch leitfähiger Au-UF Membran*“, Tagungsband Wasser 2019: Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft - Fachgruppe in der Gesellschaft Deutscher Chemiker e.V.; Mai 27-29, 2019, Erfurt, pp. 93–97.
- T. Mantel, P. Benne, M. Ernst, „*Rückhalt von Huminstoffen mittels elektrisch angesteuerter beidseitig Au beschichteter Ultrafiltrationsmembran*“ Workshop des FSP „Klimaschonende Energie- und Umwelttechnik“, Technische Universität Hamburg-Harburg, Dez 06, 2017, Hamburg, Germany.

Poster Präsentationen

- T. Mantel, E. Jacki, M. Ernst, *International Congress on Membranes & Membrane Processes 2020 (ICOM 2020) London 07-11. Dezember 2020, Membrane-electrosorption of natural organic matter - Breaking the permeability-selectivity trade-off with a porous electrically conducting membrane*
- T. Mantel, E. Jacki, M. Ernst, Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft 2020 (Potsdam), T. Mantel, E. Jacki, M. Ernst, „*Membranelektrosorption von negativ und positiv geladenen Farbstoffen mittels elektrisch leitfähiger Duplex-Au-Membran*“
- T. Mantel, M. Ernst, „*Influence of surface potential of conductive polymer membranes (ZETA-Membrane) on the fouling and separation behavior in water treatment*“, 4. Workshop des FSP „Klimaschonende Energie- und Umwelttechnik“, Technische Universität Hamburg-Harburg, Nov 30, 2016, Hamburg, Germany.
- T. Mantel, P. Benne, M. Ernst Jahrestagung der Wasserchemischen Gesellschaft 2018 (Papenburg) , „*Rückhalt von Huminstoffen mittels elektrisch angesteuerter beidseitig Au beschichteter Ultrafiltrationsmembran*“