

# **Untersuchungen von Layer-by-Layer Beschichtungen für polymere Ultrafiltrationsmembranen und Charakterisierung der Membraneigenschaften**

**Vom Promotionsausschuss der  
Technischen Universität Hamburg  
zur Erlangung des akademischen Grades**

**Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)**

genehmigte Dissertation

von

**Saskia Dillmann**

aus

Duisburg

2022

## **Gutachter**

1. Gutachter: Prof. Dr. Mathias Ernst
2. Gutachter: Prof. Dr. Stefan Panglisch

## **Vorsitzender des Prüfungsausschusses**

Prof. Dr. Michael Schlüter

## **Tag der mündlichen Prüfung**

16. Dezember 2021

DOI: <https://doi.org/10.15480/882.4398>

ORCID iD: <https://orcid.org/0000-0001-8473-6127>

Lizenz: CC BY-NC-SA 4.0

## Kurzdarstellung

Die Layer-by-Layer (LbL) Technologie bietet die Möglichkeit Ultrafiltrationsmembranen so zu modifizieren, dass gewisse Rückhalte für gelöste Substanzen, wie Sulfat, DOC oder Spurenstoffe möglich sind. Abhängig von der Beschichtung der Membran mit Polyelektrolyten ändern sich nicht nur die Performanceparameter, sondern auch bestimmte Membraneigenschaften. Um diese Veränderungen besser zu verstehen und ein Verständnis für die veränderten Rückhaltemechanismen an der modifizierten Membran zu erlangen, wurden in dieser Arbeit polymere Membranen hinsichtlich ihrer optimalen Beschichtung, ihrer Membraneigenschaften und ihres Rückhalteverhaltens von gelösten Substanzen untersucht.

Nach ersten Versuchen wurden zwei Polyethersulfon-Ultrafiltrationsmembranen als geeignet für die LbL-Modifizierung befunden, eine Flachmembran und eine Multikapillarmembran. Bei der Beschichtung mit den Polyelektrolyten Poly-(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC) und Poly-(natrium-4-styrolsulfonat) (PSS) wurde deutlich, dass die Anzahl der aufgetragenen Doppelschichten (DL) und die Ionenstärke der Beschichtungslösung dominierende Faktoren der Beschichtung sind. Die Beschichtung bei 0,1 mol/L NaCl zusätzlicher Ionenstärke und einer Schichtzahl von 8 DL führte für beide Membranen zu einem Sulfatrückhalt von 70%, wobei die Flachmembran gegenüber der Kapillarmembran eine etwas höhere Permeabilität von  $15,6 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  aufwies. Bei einer Beschichtung unter Druck (1 bar) konnte eine stabile Rückspülung für die Multikapillarmembran erhalten bleiben.

Nach den jeweiligen Einzelbeschichtungen konnte der sogenannte Odd-Even Effekt beobachtet werden, bei dem die mit dem Polyanion abgeschlossenen Beschichtungen einen höheren Rückhalt und eine etwas niedrigere Permeabilität aufwiesen als die mit dem Polykation abgeschlossenen Beschichtungen, was nahe legt, dass die Ladung des abschließenden Polyelektrolyten Einfluss auf das Trennverhalten der LbL-Membranen hat. Dieser Effekt konnte durch Zetapotentialmessungen bestätigt werden, die zeigten, dass, abhängig vom abschließenden Polyelektrolyten ein Zickzack-Effekt auftrat, der dem für Rückhalt und Permeabilität beobachteten Odd-Even Effekt entsprach; die mit PSS abgeschlossenen Schichten hatten ein negativeres Zetapotential, was eine stärkere Abstoßung des Sulfatanions und somit einen höheren Rückhalt bewirkte.

Die Trenngrenze der Membran, der sogenannte *Molecular weight cut-off* (MWCO), stellte sich nach einer Beschichtung mit 8 DL zwischen 300 und 400 Da ein, was dem MWCO von Nanofiltrationsmembranen entspricht. Trotz dieses niedrigen MWCO konnte für Sulfat kein mit NF-Membranen vergleichbarer Rückhalt erreicht werden. Weitere Untersuchungen zu Ionen Rückhalten zeigten, dass der Größenausschluss zunächst der dominierende Faktor ist, hervorgerufen durch die Verkleinerung der Poren durch die Polyelektrolytbeschichtung. Wenn die PE-Schichten die Poren soweit verkleinert haben, dass ein gewisser Rückhalt möglich ist, ist auch die Membranladung ein wichtiger Rückhaltemechanismus, und es scheint eine schwach negative Oberflächenladung ausreichend, um erhöhte Rückhalte für ein zweiwertiges Anion zu erreichen.

Aus den Ergebnissen dieser Arbeit lässt sich schlussfolgern, dass durch die LbL-Modifikation von Flach- und Multikapillarmembranen erhöhte Rückhalte für gelöste Substanzen möglich sind. Die Rückhaltemechanismen sind dabei ähnlich komplex wie bei NF-Membranen, denen die LbL-Membranen nicht nur im Trennverhalten, sondern auch in vielen Membraneigenschaften ähneln.

## Abstract

The Layer-by-Layer (LbL) technology offers the possibility to modify ultrafiltration membranes in a way that certain retentions for dissolved substances, such as sulfate, DOC or trace substances are possible. Depending on the polyelectrolyte coating of the membrane, not only the performance parameters but also certain membrane properties change. In order to understand these changes and to gain an understanding of the altered retention mechanisms in the modified membranes, polymeric membranes were investigated in this work with respect to their optimal coating, membrane properties and solute retention behaviour.

After initial tests, two polyether sulfone ultrafiltration membranes were found to be suitable for LbL modification, a flat sheet membrane and a multicapillary membrane. When coated with the polyelectrolytes poly-(diallyldimethylammonium chloride) (PDADMAC) and poly (sodium 4-styrenesulfonate) (PSS), it became clear that the number of bilayers (DL) deposited and the additional ionic strength in the coating solution were the dominant factors during coating. Coating at 0.1 mol/L NaCl additional ionic strength and a layer number of 8 DL resulted in 70% sulfate retention for both membranes, with the flat sheet membrane having a slightly higher permeability of  $15.6 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  compared to the capillary membrane. Additionally, a stable backwash for the multicapillary membrane could be achieved when coated under pressure (1 bar).

After single layer coating, the so-called odd-even effect was observed, in which the coatings terminated with the polyanion exhibited higher retention and slightly lower permeability than the coatings terminated with the polycation, suggesting that the charge of the top polyelectrolyte has an influence on the separation behaviour of the LbL membranes. This effect could be confirmed by zeta potential measurements which showed that, depending on the terminating polyelectrolyte, a zig-zag effect occurred which corresponded to the odd-even effect observed for retention and permeability; the coatings terminated with PSS had a more negative zeta potential, causing a stronger repulsion of the sulfate anion and thus a higher retention.

The separation limit of the membrane, the so-called molecular weight cut-off (MWCO) was found to be between 300 and 400 Da after coating with 8 DL, which corresponds to the MWCO of nanofiltration membranes. Despite this low MWCO, no retention comparable to NF membranes could be achieved for sulfate. Further studies on ion retention showed that size exclusion was initially the dominant factor, caused by the reduction in pore size due to the polyelectrolyte coating. When the PE coatings have reduced the pores to the point where some retention is possible, membrane charge is also an important retention mechanism, and a weakly negative surface charge seems to be sufficient to achieve increased retention for a divalent anion.

From the results of this work, it can be concluded that increased solute retention is possible by LbL modification of flat and multicapillary membranes. The retention mechanisms here are similarly complex to those of NF membranes, which LbL membranes resemble not only in separation behavior but also in many membrane properties.

# Inhaltsverzeichnis

|         |                                                                      |    |
|---------|----------------------------------------------------------------------|----|
| 1       | Einleitung und Zielsetzung .....                                     | 1  |
| 2       | Grundlagen .....                                                     | 3  |
| 2.1     | Membranverfahren in der Wasseraufbereitung .....                     | 3  |
| 2.1.1   | Ultrafiltration .....                                                | 4  |
| 2.1.2   | Nanofiltration .....                                                 | 5  |
| 2.1.3   | Konzentrationspolarisation.....                                      | 8  |
| 2.2     | Grundlagen der Membranperformance .....                              | 9  |
| 2.2.1   | Betriebsweisen (Dead-End vs Cross-Flow).....                         | 9  |
| 2.2.2   | Parameter der Membranperformance.....                                | 10 |
| 2.3     | Parameter zur Charakterisierung von Membranen.....                   | 11 |
| 2.3.1   | Zetapotential.....                                                   | 11 |
| 2.3.2   | MWCO.....                                                            | 15 |
| 2.3.3   | Kontaktwinkel .....                                                  | 16 |
| 2.4     | Layer-by-Layer Modifizierung von Membranen .....                     | 17 |
| 2.4.1   | Mechanismen der PEM Bildung.....                                     | 18 |
| 2.4.2   | Vorteile der Layer-by-Layer modifizierten Membranen.....             | 19 |
| 2.4.3   | Beschichtungsverfahren .....                                         | 20 |
| 2.4.4   | Parameter zur Beeinflussung der Schichten.....                       | 20 |
| 2.4.5   | Veränderung der Membraneigenschaften durch die LbL-Beschichtung..... | 23 |
| 3       | Material und Methoden .....                                          | 28 |
| 3.1     | Verwendete Materialien.....                                          | 28 |
| 3.1.1   | Chemikalien .....                                                    | 28 |
| 3.1.2   | Hohlochsee Wasser .....                                              | 29 |
| 3.1.3   | Polyelektrolyte.....                                                 | 30 |
| 3.1.4   | Laborgeräte.....                                                     | 30 |
| 3.1.5   | Software.....                                                        | 31 |
| 3.1.6   | Membranen .....                                                      | 32 |
| 3.1.6.1 | Multibore Membranen .....                                            | 32 |
| 3.1.6.2 | Flachmembranen .....                                                 | 33 |
| 3.2     | LbL-Beschichtung .....                                               | 34 |
| 3.2.1   | Beschichtung der Kapillarmembranen .....                             | 34 |
| 3.2.2   | Beschichtung der Flachmembranen .....                                | 35 |
| 3.3     | Filtration.....                                                      | 36 |

|         |                                                                                                                           |    |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 3.3.1   | Laboranlage Kapillarmembranen.....                                                                                        | 36 |
| 3.3.2   | Filtration Flachmembranen .....                                                                                           | 37 |
| 3.3.3   | Filtrationsversuche .....                                                                                                 | 38 |
| 3.3.3.1 | Bestimmung des normierten Fluxes .....                                                                                    | 38 |
| 3.3.3.2 | Untersuchung von Ionenrückhalt und DOC-Rückhalt.....                                                                      | 39 |
| 3.3.3.3 | Ionen Analytik .....                                                                                                      | 41 |
| 3.3.3.4 | DOC-Analytik.....                                                                                                         | 41 |
| 3.4     | Membrancharakterisierung.....                                                                                             | 43 |
| 3.4.1   | Zetapotentialmessungen .....                                                                                              | 43 |
| 3.4.1.1 | Messung von Flachmembranen.....                                                                                           | 44 |
| 3.4.2   | Bestimmung des MWCO.....                                                                                                  | 44 |
| 3.4.3   | Kontaktwinkelmessungen.....                                                                                               | 45 |
| 3.4.4   | REM Analyse .....                                                                                                         | 46 |
| 4       | Ergebnisse und Diskussion.....                                                                                            | 47 |
| 4.1     | Layer-by-Layer Beschichtung von Polymermembranen.....                                                                     | 47 |
| 4.1.1   | Einfluss der LbL-Beschichtung auf Permeabilität und Sulfatrückhalt .....                                                  | 47 |
| 4.1.2   | Einfluss der LbL-Beschichtung auf die Oberflächenladung – Zetapotentialmessungen der verschiedenen Polymermembranen ..... | 51 |
| 4.1.3   | Auswahl geeigneter Polymermembranen .....                                                                                 | 54 |
| 4.2     | Membrancharakterisierung von LbL modifizierten PES-UF-Membranen .....                                                     | 55 |
| 4.2.1   | Zetapotential.....                                                                                                        | 55 |
| 4.2.1.1 | Entwicklung einer Messmethode für Multibore Membranen .....                                                               | 55 |
| 4.2.1.2 | Zetapotentialmessungen der Multibore Membranen.....                                                                       | 58 |
| 4.2.1.3 | Vergleich der Zetapotentialmessungen von Multibore Membranen und Flachmembranen .....                                     | 58 |
| 4.2.2   | MWCO-Bestimmung .....                                                                                                     | 61 |
| 4.2.2.1 | MWCO-Bestimmung mittels GPC – Unbeschichtete Membran vs 8 DL Membran .....                                                | 62 |
| 4.2.2.2 | MWCO-Bestimmung der Einzelschichten mittels LC-OCD – Methodenentwicklung und Messung.....                                 | 63 |
| 4.2.3   | Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen .....                                                                       | 70 |
| 4.2.4   | Kontaktwinkel-Bestimmung .....                                                                                            | 70 |
| 4.3     | Variation der Beschichtungsparameter bei PES-Ultrafiltrationsmembranen .....                                              | 72 |
| 4.3.1   | Anzahl der Doppelschichten .....                                                                                          | 72 |
| 4.3.2   | Einzelbeschichtung .....                                                                                                  | 75 |
| 4.3.3   | Rückspülung.....                                                                                                          | 78 |
| 4.3.4   | Druck.....                                                                                                                | 79 |

|         |                                                                                                    |     |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 4.3.5   | Beschichtungszeit .....                                                                            | 81  |
| 4.3.6   | pH-Wert .....                                                                                      | 82  |
| 4.3.7   | Ionenstärke .....                                                                                  | 84  |
| 4.3.8   | Zusammenfassung Beschichtungsparameter .....                                                       | 86  |
| 4.4     | Rückhalte in LbL-Membranen.....                                                                    | 87  |
| 4.4.1   | Ionenrückhalte in LbL-Membranen .....                                                              | 87  |
| 4.4.1.1 | Einzellösungen .....                                                                               | 87  |
| 4.4.1.2 | Binäre Lösungen .....                                                                              | 90  |
| 4.4.1.3 | Rückhaltemechanismen für anorganische Ionen in LbL-Membranen.....                                  | 97  |
| 4.4.2   | DOC-Rückhalte in LbL-Membranen .....                                                               | 98  |
| 4.4.2.1 | SAK-Messungen .....                                                                                | 98  |
| 4.4.2.2 | LC-OCD-Messungen .....                                                                             | 101 |
| 4.5     | Vergleich von NF- und LbL-Membranen .....                                                          | 107 |
| 4.5.1   | Vergleich der entwickelten LbL-Membran mit weiteren LbL modifizierten Membranen der Literatur..... | 107 |
| 4.5.2   | Vergleich der entwickelten LbL-Membranen mit kommerziellen NF-Membranen .....                      | 110 |
| 4.5.3   | Anwendung der LbL-Membranen in der Wasseraufbereitung.....                                         | 112 |
| 5       | Fazit und Ausblick .....                                                                           | 114 |
| 6       | Literaturverzeichnis .....                                                                         | 119 |
| 7       | Anhang.....                                                                                        | 126 |

## Abbildungsverzeichnis

|                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Abbildung 1:</b> Allgemeines Schema eines Membranmoduls, abgeändert nach [15].....                                                                                                                                                                                                       | 3  |
| <b>Abbildung 2:</b> Modulspülung durch Deckschichtablösung oder Feststoffaustrag, abgeändert nach [15].<br>.....                                                                                                                                                                            | 5  |
| <b>Abbildung 3:</b> Schematische Darstellung des Donnan-Effekts über eine ionenselektive Membran,<br>abgeändert nach [15]. .....                                                                                                                                                            | 8  |
| <b>Abbildung 4:</b> Schematische Darstellung der Konzentrationspolarisation, abgeändert nach [21].....                                                                                                                                                                                      | 9  |
| <b>Abbildung 5:</b> Schematische Darstellung des Dead-End (a) und Cross-Flow (b) Betriebs, abgeändert<br>nach [15].....                                                                                                                                                                     | 10 |
| <b>Abbildung 6:</b> Schematische Darstellung der Bildung der Oberflächenladung an der Fest-Flüssig<br>Grenzfläche für eine hydrophile Materialoberfläche mit sauren bzw. basischen Gruppen [25].....                                                                                        | 12 |
| <b>Abbildung 7:</b> Schematische Darstellung der Ladungsbildung an der Fest-Flüssig-Grenzfläche für eine<br>hydrophobe Materialoberfläche ohne funktionelle Gruppen [25]. .....                                                                                                             | 12 |
| <b>Abbildung 8:</b> Modell der Elektrochemischen Doppelschicht an der Fest-Flüssig Grenzfläche [25]. ....                                                                                                                                                                                   | 13 |
| <b>Abbildung 9:</b> Schematische Darstellung der Streaming Potential Methode in einer Kapillare,<br>Darstellung des Elektrolytflusses und der daraus resultierenden Ladungstrennung [25]. .....                                                                                             | 14 |
| <b>Abbildung 10:</b> Rückhalte für Substanzen unterschiedlicher Molmassen und molekulare Trennkurve<br>für eine UF-Membran zur Bestimmung des MWCO [15]. .....                                                                                                                              | 15 |
| <b>Abbildung 11:</b> Schematische Darstellung verschiedener Kontaktwinkel auf einer Membran,<br>abgeändert nach [27]. .....                                                                                                                                                                 | 16 |
| <b>Abbildung 12:</b> Schematische Darstellung der LbL-Beschichtung einer negativ geladenen Membran mit<br>den Polyelektrolyten PDADMAC und PSS. ....                                                                                                                                        | 17 |
| <b>Abbildung 13:</b> Schematische Darstellung des internen Ladungsausgleichs durch intrinsische und<br>extrinsische Ladungskompensation [33]. .....                                                                                                                                         | 18 |
| <b>Abbildung 14:</b> Drei-Zonen-Modell für lineares und exponentielles Wachstum von LbL-Schichten:<br>Lineares Wachstum für niedrige Schichtzahlen (a), Exponentielles Wachstum (b), Lineares Wachstum<br>für höhere Schichtzahlen (c) [14]. .....                                          | 19 |
| <b>Abbildung 15:</b> Möglichkeiten zur Beschichtung von Flachmembranen: Dip-Coating (A), Spin-Coating<br>(B), Spray-Coating (C) [36]. .....                                                                                                                                                 | 20 |
| <b>Abbildung 16:</b> Schematische Darstellung der Polyelektrolyte bei einer niedrigen (a) und einer hohen<br>(b) Ionenstärke [45]. .....                                                                                                                                                    | 22 |
| <b>Abbildung 17:</b> Effekt von NaCl auf die Dicke der PE Schichten in der LbL-Beschichtung [39]. .....                                                                                                                                                                                     | 22 |
| <b>Abbildung 18:</b> Variation des Zetapotentials abhängig von der Anzahl der aufgetragenen Schichten für<br>eine 100 kDa PES-Membran beschichtet mit PDADMAC/PSS (a) [12] und der NF 270 Membran<br>beschichtet mit PDADMAC/PSS (b) [13]. .....                                            | 25 |
| <b>Abbildung 19:</b> REM Bilder der unbeschichteten PS Membran (a) und der mit PSS/PADAMAC<br>beschichteten PS Membranen, modifiziert mit der statische Beschichtung (b), der Cross-Flow<br>dynamische Beschichtung (c) und der Cross-flow dynamisch-statische Beschichtung (d) [11]. ..... | 26 |
| <b>Abbildung 20:</b> Kontaktwinkel für LbL modifizierte AMX Membranen, beschichtet mit PSS/PAH (a) und<br>Schema der Multilayer Beschichtung (b), a: Repräsentation der ersten Schicht, b: Repräsentation von<br>7 Schichten, c: Repräsentation von mehr als 15 Schichten [51]. .....       | 27 |
| <b>Abbildung 21:</b> Chemische Struktur der verwendeten Polyelektrolyte PDADMAC (a) und PSS (b) [56].<br>.....                                                                                                                                                                              | 30 |
| <b>Abbildung 22:</b> Foto der Multibore Membranen der Firma Inge/Dupont (a) [57], Foto der<br>verwendeten Labormodule der Multibore Membranen (b). .....                                                                                                                                    | 33 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Abbildung 23:</b> Schematische Darstellung des Beschichtungsaufbaus für Multibore Membranen (a), des Nanocoaters (b), Foto des gesamten Beschichtungsaufbaus (c).....                                                                                                                                                                                    | 34 |
| <b>Abbildung 24:</b> Beschichtungsverfahren für Multibore Membranen für eine Einzelschicht eines Polyelektrolyten. ....                                                                                                                                                                                                                                     | 35 |
| <b>Abbildung 25:</b> Schematische Darstellung des Beschichtungsvorgangs für Flachmembranen für eine Doppelschicht mit der Dip-Coating Methode. ....                                                                                                                                                                                                         | 36 |
| <b>Abbildung 26:</b> Schematische Darstellung (a) und Foto (b) der Filtrationsanlage für Multibore Membranen.....                                                                                                                                                                                                                                           | 37 |
| <b>Abbildung 27:</b> Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der Filtration mit Amicon-Zellen. ....                                                                                                                                                                                                                                                    | 38 |
| <b>Abbildung 28:</b> Schematische Darstellung der LC-OCD-UVD, abgeändert nach [60].....                                                                                                                                                                                                                                                                     | 42 |
| <b>Abbildung 29:</b> Typisches NOM Chromatogramm eines Oberflächenwassers [61].....                                                                                                                                                                                                                                                                         | 43 |
| <b>Abbildung 30:</b> Schematische Darstellung des Aufbaus zur Kontaktwinkelmessung. ....                                                                                                                                                                                                                                                                    | 46 |
| <b>Abbildung 31:</b> Kontaktwinkelbestimmung mittels Bildanalysesoftware.....                                                                                                                                                                                                                                                                               | 46 |
| <b>Abbildung 32:</b> Reinstwasserpermeabilitäten der unbeschichteten polymeren UF- und MF-Membranen. Die Filtration erfolgte in Amicon-Zellen (Flachmembranen) bzw. der Laboranlage (Multibore Membran) im Dead-End Modus bei einem TMP von 0,2 bar. ....                                                                                                   | 47 |
| <b>Abbildung 33:</b> Reinstwasserpermeabilitäten der mit 8 DL PDADMAC/PSS beschichteten polymeren UF- und MF-Membranen. Die Filtration erfolgte in Amicon-Zellen (Flachmembranen) bzw. der Laboranlage (Multibore Membran) im Dead-End Modus bei einem TMP von 2,5 bar. ....                                                                                | 49 |
| <b>Abbildung 34:</b> Sulfatrückhalt der mit 8 DL PDADMAC/PSS beschichteten polymeren UF- und MF-Membranen. Die Filtration erfolgte in gerührten Amicon-Zellen unter simulierten Cross-Flow Bedingungen (Flachmembranen) bzw. in der Laboranlage unter Cross-Flow Bedingungen (Multibore Membran) bei einem TMP von 2,5 bar und einer Ausbeute von 25%. .... | 50 |
| <b>Abbildung 35:</b> Zetapotentialmessungen der unbeschichteten (gestrichelte Linie) und mit 8 DL PDADMAC/PSS beschichteten (durchgezogene Linie) Membranen: Multibore Membran (a), UP150, PES-Flachmembran (b), PAN-Flachmembran (c), PVDF-Flachmembran (d), Roti+ Flachmembran (e), Roche+ Flachmembran (f). ....                                         | 52 |
| <b>Abbildung 36:</b> Schematische Darstellung (a) und Foto (b) der Zetapotential Messzelle für Multibore Membranen für das Analysegerät Surpass der Fa. Anton Paar. ....                                                                                                                                                                                    | 56 |
| <b>Abbildung 37:</b> Zetapotentiale der unbeschichteten (a) und mit 8 DL PDADMAC/PSS beschichteten (b) PES-Multibore Membranen und PES-Flachmembranen UP 150 abhängig vom pH-Wert. ....                                                                                                                                                                     | 57 |
| <b>Abbildung 38:</b> Zetapotentiale der unbeschichteten und mit 8 DL bzw. 8,5 DL PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen abhängig vom pH-Wert. ....                                                                                                                                                                                                   | 58 |
| <b>Abbildung 39:</b> Zetapotentiale der mit PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen in Abhängigkeit der Anzahl der Schichten, gemessen bei einem pH-Wert von ca. 3 bzw. 7.....                                                                                                                                                                        | 59 |
| <b>Abbildung 40:</b> Vergleich der Zetapotentiale der mit PDADMAC/PSS beschichteten PES-Multibore Membranen und PES-Flachmembranen UP150 in Abhängigkeit der Anzahl der Schichten; gemessen bei einem pH-Wert von ca. 7.....                                                                                                                                | 61 |
| <b>Abbildung 41:</b> MWCO Kurven für drei unbeschichtete Multibore Membranen. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage bei einem TMP von 0,2 bar; die Analyse der PEGs erfolgte mit der GPC. ....                                                                                                                                     | 62 |
| <b>Abbildung 42:</b> MWCO Kurven für drei mit 8 DL PDADMAAC/PSS beschichtete Multibore Membranen. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage bei einem TMP von 2,5 bar; die Analyse der PEGs erfolgte mit der GPC. ....                                                                                                                 | 63 |
| <b>Abbildung 43:</b> LC-OCD Chromatogramme der einzelnen PEGs (5 mg/L Lösung) mit einem Molekulargewicht von 200 bis 20.000 Da.....                                                                                                                                                                                                                         | 64 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Abbildung 44:</b> Kalibrierkurve für die Bestimmung des MWCO mittels LC-OCD; Molekulargewichte der PEGs aufgetragen gegen die Retentionszeit der maximalen Intensität der PEGs. ....                                                                                                                                                                                                                                                      | 65 |
| <b>Abbildung 45:</b> LC-OCD Chromatogramm der Feed Mischung der PEGs 200 - 20.000 Da. Das Kreuz x markiert die maximalen Retentionszeiten der PEGs der Einzelmessungen. ....                                                                                                                                                                                                                                                                 | 66 |
| <b>Abbildung 46:</b> LC-OCD Chromatogramme des Feeds und der Permeate der PEG-Mischung (50 mg/L) für jede Einzelschicht der PES-Flachmembran UP150. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage mit der Sterlitech Filtrationszelle für Flachmembranen; der TMP stieg abhängig von der Anzahl der DL von 0,2 bis auf 2,5 bar (s. Tabelle 8), die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,01 m/s..... | 67 |
| <b>Abbildung 47:</b> LC-OCD Chromatogramme des Feeds und des Permeats der mit 7 DL beschichteten Flachmembran UP150, die gestrichelten Linien markieren die maximalen Retentionszeiten der PEGs der Einzelmessungen. Die rot markierte Fläche kennzeichnet den Teil der Feed- bzw. Permeatkurve, der zur Berechnung der Differenz der Fläche unter den beiden Kurven dient.....                                                              | 68 |
| <b>Abbildung 48:</b> MWCO der Flachmembranen UP150 für die Schichten 3,5 DL – 8,5 DL, berechnet nach der beschriebenen Methode, nach der Analyse der Permeate mittels LC-OCD.....                                                                                                                                                                                                                                                            | 69 |
| <b>Abbildung 49:</b> MWCO der Flachmembranen UP150 für die Schichten 6 DL – 8,5 DL, berechnet nach der beschriebenen Methode, nach der Analyse mittels LC-OCD.....                                                                                                                                                                                                                                                                           | 69 |
| <b>Abbildung 50:</b> REM Bilder der unbeschichteten (a) und mit 8 DL PDADMAC/PSS beschichteten (b) Multibore Membranen.....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 70 |
| <b>Abbildung 51:</b> Kontaktwinkel der mit PDADMAC/PSS beschichteten PES-Flachmembran UP150 abhängig von der Anzahl der aufgebrachtten Doppelschichten. Bestimmung des Kontaktwinkels mit der Captive bubble Methode. ....                                                                                                                                                                                                                   | 71 |
| <b>Abbildung 52:</b> Normierter Flux und Sulfatrückhalt der Multibore Membranen in Abhängigkeit der Anzahl der aufgebrachtten Doppelschichten. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen; der TMP stieg abhängig von der Anzahl der DL von 0,2 bis 2,5 bar (s. Tabelle 8), die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,02 m/s.....                                         | 72 |
| <b>Abbildung 53:</b> Schematische Darstellung des porendominierten Regimes (a) und des schichtdominierten Regimes (b) [42]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | 73 |
| <b>Abbildung 54:</b> Normierter Flux und Sulfatrückhalt der Flachmembran UP150 abhängig von der Anzahl der Doppelschichten. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage mit der Sterlitech Filtrationszelle für Flachmembranen; der TMP stieg abhängig von der Anzahl der DL von 0,2 bis auf 2,5 bar (s. Tabelle 8), die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,01 m/s.....                         | 74 |
| <b>Abbildung 55:</b> Normierter Flux und Sulfatrückhalt der Multibore Membranen abhängig von der Anzahl der Einzelschichten. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen; der TMP stieg abhängig von der Anzahl der Schichten von 0,2 bis auf 2,5 bar (s. Tabelle 8), die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,02 m/s.....                                                | 75 |
| <b>Abbildung 56:</b> Normierter Flux und Sulfatrückhalt der UP150 Flachmembran abhängig von der Anzahl der Einzelschichten. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage mit der Sterlitech Filtrationszelle für Flachmembranen; der TMP stieg abhängig von der Anzahl der Schichten von 0,2 bis auf 2,5 bar (s. Tabelle 8), die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,01 m/s.....                  | 77 |
| <b>Abbildung 57:</b> Normierter Flux und Sulfatrückhalt der mit 8 DL PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen, gemessen nach jeder Rückspülung. Die Rückspülung erfolgte mit Reinstwasser, für eine Minute, bei 2,5 bar. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen bei einem TMP von 2,5 bar, einer Ausbeute von 25% und einer Überströmgeschwindigkeit von ca. 0,02 m/s. ....             | 79 |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>Abbildung 58:</b> Normierter Flux und Sulfatrückhalt der unter 1 bar Druck mit PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen in Abhängigkeit der Anzahl der Doppelschichten. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen; der TMP stieg abhängig von der Anzahl der DL von 0,2 bis auf 2,5 bar (s. Tabelle 8), die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,02 m/s.....                                                                           | 80 |
| <b>Abbildung 59:</b> Normierter Flux und Sulfatrückhalt der unter 1 bar Druck mit 8 DL PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen, gemessen nach jeder Rückspülung. Die Rückspülung erfolgte mit Reinstwasser, für eine Minute, bei 2,5 bar. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen bei einem TMP von 2,5 bar, einer Ausbeute von 25% und einer Überströmgeschwindigkeit von ca. 0,02 m/s. ....                                                                  | 81 |
| <b>Abbildung 60:</b> Normierter Flux und Sulfatrückhalt der bei pH 3 bzw. pH 9 mit 8 DL PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen bei einem TMP von 0,2 bar, die Ausbeute lag bei 25%. ....                                                                                                                                                                                                                             | 83 |
| <b>Abbildung 61:</b> Normierter Flux und Sulfatrückhalt der mit 8 DL PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen abhängig von der zugesetzten Ionenstärke (0; 0,1; 0,25; 0,5 mol/L NaCl). Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen bei einem TMP von 2,5 bar, die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,02 m/s. ....                                                                                                                         | 84 |
| <b>Abbildung 62:</b> Schichtdicke vs. Anzahl der Schichten für PDADMA/PSS PEM auf Silikon Wafern bei einer zusätzlichen Ionenstärke von 0,10 (●;○), 0,25 (▲;△) und 0,50 (◆;◇) mol/L NaCl [33]. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 85 |
| <b>Abbildung 63:</b> Normierter Flux und Ionenrückhalt der mit 8 DL und 8,5 DL PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen für Einzellösungen. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen bei einem TMP von 2,5 bar, einer Ausbeute von 25% und einer Überströmgeschwindigkeit von ca. 0,3 m/s. ....                                                                                                                                                                  | 88 |
| <b>Abbildung 64:</b> Ionenrückhalte der mit 8 DL PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen für binäre Lösungen. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen bei einem TMP von 2,5 bar, einer Ausbeute von 25% und einer Überströmgeschwindigkeit von 0,3 m/s. ....                                                                                                                                                                                                   | 91 |
| <b>Abbildung 65:</b> Ionenrückhalte der mit 8,5 DL PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen für binäre Lösungen. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen bei einem TMP von 2,5 bar, einer Ausbeute von 25% und einer Überströmgeschwindigkeit von 0,3 m/s. ....                                                                                                                                                                                                 | 93 |
| <b>Abbildung 66:</b> Ionenrückhalt der mit 8 DL PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen für Filtrationen bei unterschiedlichen pH-Werten: 3; 5,8 und 8,5. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen bei einem TMP von 2,5 bar, einer Ausbeute von 25% und einer Überströmgeschwindigkeit von 0,3 m/s. ....                                                                                                                                                       | 95 |
| <b>Abbildung 67:</b> Ionenrückhalt der mit 8,5 DL PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen für Filtrationen bei unterschiedlichen pH-Werten: 3; 5,8 und 8,5. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen bei einem TMP von 2,5 bar, einer Ausbeute von 25% und einer Überströmgeschwindigkeit von 0,3 m/s. ....                                                                                                                                                     | 96 |
| <b>Abbildung 68:</b> Verringerung des SAK 245 bzw. SAK 436 durch die Filtration des Hohlohseewassers über die mit PDADMAC/PSS beschichteten Flachmembranen UP150, aufgetragen gegen die Anzahl der Einzelschichten. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage mit der Sterlitech Filtrationszelle für Flachmembranen. Der TMP stieg abhängig von der Anzahl der Schichten von 0,2 bis auf 2,5 bar (s. Tabelle 8), die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,01 m/s..... | 99 |
| <b>Abbildung 69:</b> Verringerung des SAK 245 bzw. SAK 436 durch die Filtration des Hohlohseewassers über die mit PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen, aufgetragen gegen die Anzahl der                                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Einzelsschichten. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen. Der TMP stieg abhängig von der Anzahl der Schichten von 0,2 bis auf 2,5 bar (s. Tabelle 8), die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,2 m/s. ....                                                                                                                                                                                                  | 99  |
| <b>Abbildung 70:</b> Größenverteilung der organischen Massenparameter (DOC, SAC <sub>254</sub> und SAC <sub>436</sub> ) des Hohlohsees, bestimmt durch Fraktionierung einer 5 mg/L Lösung mit UF- und NF-Membranen mit unterschiedlichem MWCO (0,4 kDa-150 kDa), abgeändert nach [55]. ....                                                                                                                                                                                         | 101 |
| <b>Abbildung 71:</b> LC-OCD Chromatogramme vom Feed und den Permeaten der Filtration des Hohlohsee Wassers über die mit 0 – 8,5 DL PDADMAC/PSS beschichteten Flachmembranen UP150. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage mit der Sterlitech Filtrationszelle für Flachmembranen; der TMP stieg abhängig von der Anzahl der Schichten von 0,2 bis auf 2,5 bar (s. Tabelle 8), die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,01 m/s. .... | 102 |
| <b>Abbildung 72:</b> LC-UVD Chromatogramme vom Feed und den Permeaten der Filtration des Hohlohsee Wassers über die mit 0 – 8,5 DL PDADMAC/PSS beschichteten Flachmembranen UP150. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage mit der Sterlitech Filtrationszelle für Flachmembranen; der TMP stieg abhängig von der Anzahl der Schichten von 0,2 bis auf 2,5 bar (s. Tabelle 8), die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,01 m/s. .... | 102 |
| <b>Abbildung 73:</b> LC-OCD Chromatogramme vom Feed und den Permeaten der Filtration des Hohlohsee Wassers über die mit 0 – 8,5 DL PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen; der TMP stieg abhängig von der Anzahl der Schichten von 0,2 bis auf 2,5 bar (s. Tabelle 8), die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,2 m/s. ....                                  | 104 |
| <b>Abbildung 74:</b> LC-UVD Chromatogramme vom Feed und den Permeaten der Filtration des Hohlohsee Wassers über die mit 0 – 8,5 DL PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen; der TMP stieg abhängig von der Anzahl der Schichten von 0,2 bis auf 2,5 bar (s. Tabelle 8), die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,2 m/s. ....                                  | 105 |
| <b>Abbildung 75:</b> Konzentrationsverteilung der DOC-Fraktionen des Hohlohsee Wassers für den Feed und die Permeate der einzelnen Schichten der mit PDADMAC/PSS beschichteten Flachmembranen UP150. ....                                                                                                                                                                                                                                                                           | 105 |
| <b>Abbildung 76:</b> Vergleich der Permeabilität und des Sulfatrückhaltes für verschiedene LbL-Membranen; zusammengestellt aus den Studien in Tabelle 14. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 108 |
| <b>Abbildung 77:</b> Vergleich MWCO für verschiedenen LbL-Membranen; zusammengestellt aus den Studien in Tabelle 14. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 109 |
| <b>Abbildung 78:</b> Vergleich der Permeabilität und des Sulfatrückhaltes der LbL-Multibore, LbL-UP150 und verschiedener NF-Membranen der genannten Hersteller. (Referenzen s. Tabelle A15 und Tabelle A16 im Anhang). ....                                                                                                                                                                                                                                                         | 110 |
| <b>Abbildung 79:</b> MWCO der LbL-Multibore und LbL-UP150 sowie kommerzieller NF-Membranen verschiedener Hersteller (Referenzen: s. Tabelle A17 im Anhang). ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 111 |
| <b>Abbildung A80:</b> Kalibriergerade für SAK 254 und SAK 436 Messungen. ....                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | 126 |
| <b>Abbildung A81:</b> Konzentrationsverteilung der DOC-Fraktionen des Hohlohsee Wassers für den Feed und die Permeate der einzelnen Schichten der mit PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen. ....                                                                                                                                                                                                                                                                           | 128 |

## Tabellenverzeichnis

|                                                                                                                                                                                                                                          |     |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>Tabelle 1:</b> Membran- und Filtrationsparameter für Membranen in der Trinkwasseraufbereitung, abgeändert nach [15,16].                                                                                                               | 4   |
| <b>Tabelle 2:</b> Kristall-, Stokes- und Hydrathüllenradien ausgewählter Ionen [18].                                                                                                                                                     | 6   |
| <b>Tabelle 3:</b> Liste der verwendeten Chemikalien.                                                                                                                                                                                     | 28  |
| <b>Tabelle 4:</b> Zusammensetzung des Hohlohsee Wassers, nach 0,45 µm Filtration (Proben-ID HO29); Bestimmung der anorganischen Substanzen durch das Engler-Bunte-Institut, Karlsruhe, Bestimmung des TOC/DOC durch Benecke (2018) [55]. | 29  |
| <b>Tabelle 5:</b> Liste der verwendeten Labor- und Messgeräte.                                                                                                                                                                           | 30  |
| <b>Tabelle 6:</b> Liste der verwendeten Software.                                                                                                                                                                                        | 31  |
| <b>Tabelle 7:</b> Bezeichnung, Hersteller und Membraneigenschaften der verwendeten Flachmembranen.                                                                                                                                       | 33  |
| <b>Tabelle 8:</b> Verwendete TMP für die Einzelbeschichtung der Membranen.                                                                                                                                                               | 39  |
| <b>Tabelle 9:</b> Liste der verwendeten Einzellösungen.                                                                                                                                                                                  | 40  |
| <b>Tabelle 10:</b> Liste der verwendeten binären Lösungen.                                                                                                                                                                               | 40  |
| <b>Tabelle 11:</b> Retentionszeiten der maximalen Intensität der PEGs in den Einzelmessungen.                                                                                                                                            | 64  |
| <b>Tabelle 12:</b> Osmotischer Druck verschiedener Salze in 8 DL LbL-Multibore Membranen.                                                                                                                                                | 88  |
| <b>Tabelle 13:</b> Zetapotentiale der 8 DL und 8,5 DL Multibore Membranen abhängig vom pH Wert.                                                                                                                                          | 95  |
| <b>Tabelle 14:</b> LbL modifizierte Membranen: Informationen zum Membranmaterial, den verwendeten Polyelektrolyten, der Anzahl der aufgetragenen Doppelschichten und der Referenz der jeweiligen Membranen aus der Literatur.            | 107 |
| <b>Tabelle A15:</b> Permeabilitäten kommerzieller NF Membran                                                                                                                                                                             | 128 |
| <b>Tabelle A16:</b> Rückhalte für Magnesiumsulfat für kommerzielle NF Membran                                                                                                                                                            | 129 |
| <b>Tabelle A17:</b> MWCO Werte für kommerzielle NF Membranen                                                                                                                                                                             | 130 |

## Abkürzungsverzeichnis

|         |                                                                                                                           |
|---------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AFM     | Rasterkraftmikroskop (engl. Atomic Force Microscope)                                                                      |
| AMX     | Anionenaustauscher Membran                                                                                                |
| BW      | Rückspülung (engl. <i>Backwash</i> )                                                                                      |
| CF      | Cross-Flow                                                                                                                |
| DE      | Dead-End                                                                                                                  |
| DL      | Doppelschicht (engl. <i>Double layer</i> )                                                                                |
| DOC     | Gelöster organischer Kohlenstoff (engl. <i>Dissolved Organic Carbon</i> )                                                 |
| GPC     | Gelpermeationschromatographie                                                                                             |
| IEP     | Isoelektrischer Punkt (engl. <i>Isoelectric point</i> )                                                                   |
| LbL     | Layer-by-Layer                                                                                                            |
| LC-OCD  | Größenausschlusschromatographie mit Kohlenstoffdetektion (engl. <i>Liquid Chromatography – Organic Carbon Detection</i> ) |
| LDM     | Lösungs-Diffusions-Modell                                                                                                 |
| MF      | Mikrofiltration                                                                                                           |
| MWCO    | Trenngrenze (engl. <i>Molecular Weight Cut-Off</i> )                                                                      |
| NF      | Nanofiltration                                                                                                            |
| NOM     | Natürliches organisches Material (engl. <i>Natural Organic Matter</i> )                                                   |
| OCD     | Detektor für org. Kohlenstoff                                                                                             |
| OND     | Detektor für org. Stickstoff                                                                                              |
| PA      | Polyamid                                                                                                                  |
| PAA     | Polyacrylsäure                                                                                                            |
| PAH     | Polyallylamin-Hydrochlorid                                                                                                |
| PAN     | Polyacrylonitril                                                                                                          |
| PDADMAC | Poly-(diallyldimethylammoniumchlorid)                                                                                     |
| PE      | Polyelektrolyt                                                                                                            |
| PEG     | Polyethylenglykol                                                                                                         |
| PEI     | Polyethyleneimin                                                                                                          |
| PEM     | Polyelektrolytschichten (engl. <i>Polyelectrolyte multilayers</i> )                                                       |
| PES     | Polyethersulfon                                                                                                           |
| PS      | Polysulfon                                                                                                                |
| PSS     | Poly-(natrium-4-styrolsulfonat)                                                                                           |
| PVDF    | Polyvinylidenfluorid                                                                                                      |
| REM     | Rasterelektronmikroskop                                                                                                   |

|     |                                                          |
|-----|----------------------------------------------------------|
| RI  | Brechungsindex (engl. <i>refractive index</i> )          |
| RO  | Umkehrosmose (engl. <i>Reverse osmosis</i> )             |
| SAK | Spektraler Absorptionskoeffizient                        |
| TMP | Transmembrandruck (engl. <i>Transmembrane pressure</i> ) |
| UF  | Ultrafiltration                                          |
| UVD | UV-Detektor                                              |
| WCF | <i>Water Conversion Faktor</i>                           |

## Formelzeichen

|                                    |                                                       |
|------------------------------------|-------------------------------------------------------|
| $\alpha$                           | Dissoziationsgrad                                     |
| $A_G$                              | Amplitude                                             |
| $A_M$                              | Membranfläche                                         |
| $b_i$                              | Mobilität der Komponente $i$                          |
| $\beta$                            | Van't Hoff Faktor                                     |
| $c_i$                              | Konzentration der Komponente $i$                      |
| $c_{F,i}$                          | Ausgangskonzentration der Komponente $i$ im Feed      |
| $c_{P,i}$                          | Konzentration der Komponente $i$ im Permeat           |
| $D_{ij}$                           | Diffusionskoeffizienten der Spezies $i$ im Medium $j$ |
| $d_{Pore}$                         | Hydraulischer Porendurchmesser                        |
| $\Delta\pi$                        | Osmotischer Druck                                     |
| $\frac{\partial\mu_i}{\partial x}$ | Gradient im chemischen Potential der Komponente $i$   |
| $\frac{\partial P}{\partial x}$    | Druckabhängigkeit des Fluxes über die Membran         |
| $\frac{dU}{dp}$                    | Streaming potential                                   |
| $\epsilon_0$                       | Dielektrizitätskonstante                              |
| $\epsilon$                         | Dielektrischer Koeffizient des Elektrolyten           |
| $\eta$                             | Viskosität                                            |
| $\eta_i$                           | Elektrochemisches Potential                           |
| $F$                                | Faraday-Konstante                                     |
| $f(x)$                             | Signalantwortwerte                                    |
| $J_p$                              | Flux                                                  |
| $K$                                | Permeabilität                                         |
| $k_B$                              | Boltzmann-Konstante                                   |
| $K_B$                              | Elektrolyt-Leitfähigkeit                              |
| $M$                                | Molekulargewicht des MWCO                             |
| $M_w$                              | Molekulargewicht                                      |
| $\mu$                              | Erwartungswert                                        |
| $\mu_i$                            | Chemisches Potential der Komponente $i$               |
| $\sigma$                           | Varianz                                               |

|                     |                                                          |
|---------------------|----------------------------------------------------------|
| $P_{F, \text{ein}}$ | Feedseitiger Druck am Membraneingang                     |
| $P_{F, \text{aus}}$ | Feedseitiger Druck am Membranausgang                     |
| $pH$                | Negativer dekadischer Logarithmus $H^+$ -Ionen Aktivität |
| $P_P$               | Permeatseitiger Druck                                    |
| $\varphi$           | Inneres Potential der Phase                              |
| $r_i$               | Radius eines hypothetischen ungeladenen Teilchens        |
| $R$                 | Rückhalt                                                 |
| $R$                 | Ideale Gaskonstante                                      |
| $T$                 | Temperatur                                               |
| $TMP$               | Transmembraner Druck                                     |
| $t_R$               | Retentionszeit                                           |
| $\nu$               | Anzahl Mol bei vollständiger Dissoziation                |
| $V_F$               | Feedvolumen                                              |
| $\dot{V}_F$         | Feedvolumenstrom                                         |
| $V_P$               | Permeatvolumen                                           |
| $\dot{V}_P$         | Permeatvolumenstrom                                      |
| $WCF$               | Water Conversion Faktor                                  |
| $x$                 | Retentionszeit                                           |
| $Yp$                | Permeatausbeute                                          |
| $z_i$               | Ladungszahl                                              |
| $\zeta$             | Zetapotential                                            |

## 1 Einleitung und Zielsetzung

Eine der größten Herausforderungen unserer Zeit ist die sichere Versorgung mit sauberem Trinkwasser weltweit [1]. Bis 2025 werden etwa zwei Drittel der Weltbevölkerung in Ländern mit Wasserknappheit leben [2]. Dabei spielt auch die Wasserqualität eine entscheidende Rolle; so haben aktuell Millionen von Menschen keinen Zugang zu sicherem und qualitativ hochwertigem Trinkwasser [2]. In den kommenden Jahren wird es aufgrund von verschiedenen Faktoren, wie Urbanisierung, Bevölkerungswachstum und Klimawandel, zu einem steigenden Wasserbedarf und neuen Herausforderungen in der Aufbereitung von Trinkwasser kommen, wobei herkömmliche Aufbereitungsmethoden zunehmend an ihre Grenzen stoßen [3]. Ein Aspekt ist dabei die Entfernung von gelösten Substanzen, wie Sulfat, das aktuell nur mittels energie- und ressourcenintensiven und damit teuren Verfahren wie Ionenaustauscher oder Membranfiltration wie Nanofiltration (NF) oder Umkehrosmose (RO) entfernt werden kann [4]. Eine Alternative dazu können Layer-by-Layer (LbL) modifizierte Ultrafiltrationsmembranen (UF) bieten. Bei der Layer-by-Layer Modifizierung werden Membranen mit kationischen und anionischen Polyelektrolyten (PE) beschichtet, die elektrostatisch an der Membranoberfläche adsorbieren und alternierend geladene, sehr dünne Doppelschichten (DL) bilden [5]. Der Einsatz dieser Membranen in der Trinkwasseraufbereitung kann einige entscheidende Vorteile gegenüber den herkömmlichen NF-Membranen aufweisen. So ist die Herstellung der LbL-Membranen umweltfreundlich, mit nicht toxischen Polyelektrolyten und ohne den Einsatz schädlicher Lösemittel möglich [6], außerdem können durch den Betrieb bei geringeren Drücken Energie und Kosten eingespart werden [7]. Auch bietet die gezielte Beschichtung von Membranen die Möglichkeit, Membranen mit spezifischen Eigenschaften herzustellen [8,9]. Dabei hat die Modifizierung von Kapillarmembranen noch einen besonderen Vorteil, die Rückspülbarkeit dieser Membranen kann bei der LbL-Modifizierung erhalten bleiben [10]. Durch die LbL-Beschichtung von UF-Membranen ändern sich die Eigenschaften dieser Membranen. Neben den Performanceparametern wie Flux und Permeabilität ändert sich auch die Trenncharakteristik, so dass Rückhalte für gelöste Substanzen wie Sulfat möglich sind [5,10]. Auch die Membraneigenschaften, wie die Oberflächenstruktur [11], die Membranladung [12,13] oder der MWCO [14], werden durch die LbL-Modifizierung beeinflusst.

In dieser Arbeit wurden verschiedene polymere Ultrafiltrationsmembranen auf die Eignung für die LbL-Modifizierung untersucht (Kapitel 4.1). Dabei war das Ziel, eine Membran zu entwickeln, die die Vorteile der Ultrafiltrationsmembranen behält und gleichzeitig die Vorteile der Nanofiltrationsmembranen aufweist. Die resultierende LbL modifizierte Membran sollte also eine möglichst hohe Permeabilität haben und gleichzeitig einen hohen Rückhalt für zweiwertige Anionen erreichen. Außerdem sollte sie bei geringen Drücken betrieben werden und so einen energie- und kostengünstigen Betrieb sichern. Neben der Untersuchung verschiedener Flachmembranen sollte die Modifizierung von Kapillarmembranen Aufschluss über die Rückspülbarkeit der LbL modifizierten Membranen geben. Die dafür gewählten Multikapillarmembranen sind sehr stabil gegen mechanische Belastungen und haben auch bei vielfacher Rückspülung eine lange Lebensdauer.

Für geeignete Polymermembranen wurde anschließend der Einfluss der LbL-Beschichtung auf die Membraneigenschaften genauer geprüft (Kapitel 4.2). Dazu gehören die Membranladung, die über das Zetapotential gemessen wird, die Trenngrenze, die mittels MWCO beschrieben werden kann und die Veränderung der Membranoberfläche, die mit Hilfe von REM Aufnahmen dargestellt wird. Dabei war

auch die Anpassung von Methoden für die Multikapillarmembranen ein wesentlicher Bestandteil der Arbeit, da die genannten Analysemethoden i.d.R. für Flachmembranen ausgelegt sind.

Verschiedene Parameter können während der Beschichtung variiert werden (Kapitel 4.3), wie z.B. Anzahl der Schichten, Druck, pH-Wert, Ionenstärke etc. Diese Parameter beeinflussen die resultierende Membran und deren Performance signifikant und können durch gezielte Änderung dazu beitragen, die LbL-Modifizierung zu optimieren [5,14]. Bei der Untersuchung der Membranperformance wurde neben dem Permeatflux in erster Linie der Rückhalt betrachtet. Untersuchungen zum Ionenrückhalt und zum Rückhalt von natürlichen organischen Stoffen sollten den Einfluss der LbL-Modifizierung auf das Trennverhalten der Membranen darstellen. Außerdem sollten aus den Ergebnissen Rückschlüsse auf die Rückhalte Mechanismen in den LbL modifizierten Membranen gezogen werden (Kapitel 4.4).

Abschließend sollte in einem Vergleich der LbL modifizierten Membranen mit NF-Membranen eingeordnet werden, inwiefern die Membranperformance der LbL modifizierten Ultrafiltrationsmembranen mit der von kommerziellen Nanofiltrationsmembranen vergleichbar ist. Neben dem Vergleich der Performanceparameter sollten auch die Trenncharakteristika Aufschluss über die Ähnlichkeiten und Unterschiede der beiden Membrantypen geben. Dieser Vergleich sollte Rückschluss darauf geben, ob und in welchem Rahmen die LbL-Membranen in der Wasseraufbereitung eine Alternative zur Nanofiltration bieten können (Kapitel 4.5).

## 2 Grundlagen

In den folgenden Unterkapiteln werden die Grundlagen der Membrantechnik in der Wasseraufbereitung sowie der Layer-by-Layer Technik dargestellt. Dabei werden zunächst allgemeine Zusammenhänge und Grundbegriffe in der Membrantechnik erläutert und relevante Aspekte genauer betrachtet. Anschließend wird die Layer-by-Layer Technik sowie deren Einfluss auf die modifizierten Membranen vorgestellt.

### 2.1 Membranverfahren in der Wasseraufbereitung

Membranen sind generell flächige, semipermeable Strukturen, die für mindestens eine berührende Komponente (Flüssigkeit oder Gas) durchlässig sind, für andere Substanzen dagegen nicht [15]. Neben Membranen in natürlichen Prozessen, beispielsweise zum Stofftransport in unseren Zellen, sind synthetische Membranen in unterschiedlichsten Bereichen zu finden, u.a. in der Wasser- und Abwasseraufbereitung. Dabei werden die Membranen in sog. Membranmodulen betrieben, bei denen die Membran kontinuierlich durchströmt wird (Abbildung 1). Diese Module haben einen Eingang für das zu trennende Fluid, den Feedstrom, einen Ausgang für das gereinigte Fluid (Permeat) und einen für die durch die zurückgehaltenen Komponenten aufkonzentrierte Lösung, dem Retentat. [15]

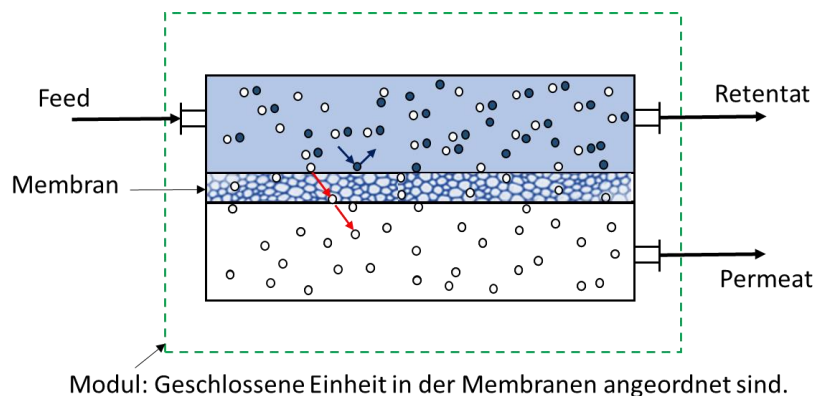


Abbildung 1: Allgemeines Schema eines Membranmoduls, abgeändert nach [15]

Membranen in der Wasseraufbereitung lassen sich in poröse und dichte bzw. Niederdruck- und Hochdruck-Membranen einteilen. Poröse Membranen, zu denen die Mikrofiltration (MF) und Ultrafiltration zählen, haben Poren im Bereich einiger Nano- bzw. Mikrometer. Diese Membranen werden i.d.R. bei niedrigen Drücken von 0,1 bis 2 bar betrieben. Dichte Membranen weisen dagegen keine sichtbaren Poren auf und müssen bei höheren Drücken betrieben werden, dazu gehören die Nanofiltration und Umkehrosiose. [15] In Tabelle 1 ist eine Übersicht der Membranverfahren in der Trinkwasseraufbereitung dargestellt, dabei ist neben dem Verfahren auch die Art der Membranstruktur, die Porengröße bzw. der *Molecular weight cut-off*, der Trennmechanismus und der Transmembrane Druck (TMP), der Flux und das Anwendungsgebiet angegeben.

*Tabelle 1: Membran- und Filtrationsparameter für Membranen in der Trinkwasseraufbereitung, abgeändert nach [15,16].*

| Verfahren | Struktur  | Porengröße / MWCO | Trennmechanismus                            | TMP [bar] | Flux [L/m <sup>2</sup> h] | Anwendungsgebiet                           |
|-----------|-----------|-------------------|---------------------------------------------|-----------|---------------------------|--------------------------------------------|
| MF        | Porös     | 0,1 – 0,5 µm      | Siebmechanismus                             | 0,2 – 3   | 50 – 300                  | Partikel, Bakterien                        |
| UF        | Porös     | 1 – 100 kDa       | Siebmechanismus                             | 0,2 – 10  | 30 – 200                  | Viren, Makromoleküle                       |
| NF        | Nanoporös | >200 Da<br><2 nm  | Siebmechanismus, Löslichkeit, Elektrostatik | 5 – 15    | 15 – 30                   | Mehrwertige Ionen, organische Verbindungen |
| RO        | Dicht     | 150 Da            | Löslichkeit                                 | 15 – 200  | 10 – 40                   | Einwertige Ionen                           |

Weiter wird bei Membranen zwischen symmetrischen und asymmetrischen Membranen unterschieden. Symmetrische Membranen bestehen aus nur einer Schicht, wohingegen asymmetrische Membranen aus einer Trennschicht, der sog. aktiven Schicht und einer darunter liegenden Stützschiicht bestehen, welche aus demselben oder einem anderen Material bestehen kann wie die aktive Schicht. Die Stützschiicht dient der mechanischen Stabilität der Membran, ist poröser als die Trennschicht und beeinflusst so das Trennverhalten oder den Fluss nicht maßgeblich. [15]

### 2.1.1 Ultrafiltration

Ultrafiltrationsmembranen gehören zu den porösen Membranen und werden bei geringen Drücken von 0,2 – 10 bar betrieben. Sie werden in der Trinkwasseraufbereitung in erster Linie zur Entfernung von Partikeln, Trübung und Bakterien eingesetzt. Der Trennmechanismus beruht dabei auf dem Siebeffekt, das heißt, alle Teilchen, die einen größeren Durchmesser haben als die Poren, werden an der Membranoberfläche abgeschieden. Durch die hierbei entstehende Deckschicht spielen weitere Effekte eine Rolle für den Rückhalt der Membran. Zum einen hat die Deckschicht eine zusätzliche Filtrationswirkung, zum andern können kleinere Partikel an den größeren in der Deckschicht adsorbieren, wodurch auch für deutlich kleinere Partikel, wie z.B. bestimmte Viren ein gewisser Rückhalt erreicht wird. Die Deckschicht, die bei der Filtration entsteht, sorgt neben einem erhöhten Rückhalt für bestimmte Substanzen aber auch dafür, dass bei konstantem Flux der TMP über die Zeit ansteigt und die Permeabilität sinkt. [15] Die Adsorption von Teilchen in den Poren, die Porenverblockung durch Partikel und Kolloide, oder die Verblockung durch Biofilme in und auf der Membran ist das sog. Fouling. Dabei wird zwischen reversiblen und irreversiblen Fouling unterschieden. Reversibles Fouling kann durch eine mechanische oder chemische Reinigung der

Membran entfernt werden. Das irreversible Fouling dagegen kann nicht entfernt werden und zieht einen dauerhaften Leistungsverlust nach sich. Bei der mechanischen Reinigung der Membran, in Abbildung 2 dargestellt, wird zwischen der Deckschichtablösung durch Rückspülen und dem Feststoffaustrag unterschieden. Beim Rückspülen wird die Membran von der Permeatseite mit dem gereinigten Permeat beaufschlagt. Der Flux ist dabei deutlich höher als während der Filtration, so dass ein möglichst großer Teil der abgelagerten Substanzen wieder entfernt wird. Beim Feststoffaustrag wird die Membran mit einer erhöhten Cross-Flow Geschwindigkeit gespült und so die Ablagerungen entfernt. Eine weitere Möglichkeit der Reinigung ist eine chemische Reinigung mit Säuren, Laugen und oxidativen Substanzen. [15]

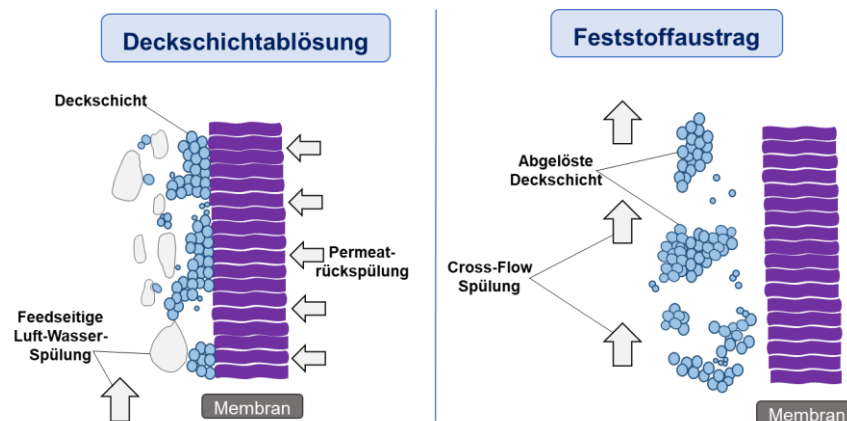


Abbildung 2: Modulspülung durch Deckschichtablösung oder Feststoffaustrag, abgeändert nach [15].

Für UF-Membranen in der Wasseraufbereitung werden häufig organische Materialien für die Trennschicht eingesetzt, z.B: Polysulfon (PS), Polyethersulfon (PES), Polyacrylonitril (PAN) oder Zellulose Acetat Membranen [16]. Diese Membranen haben i.d.R einen MWCO von 1-300 kDa, eine gewisse Chlorresistenz und können bei pH-Werten zwischen 1 und 14 betrieben werden. [15]

### 2.1.2 Nanofiltration

Nanofiltrationsmembranen ordnen sich zwischen den UF- und RO-Membranen ein. Sie werden bei geringeren Drücken betrieben als RO-Membranen und sind Ionenselektiv. Der Rückhalt hängt hier nicht nur von der Größe ab, sondern vor allem von der Ladung der Substanz. NF-Membranen in der Wasseraufbereitung sind i.d.R. negativ geladen, wodurch es zu einer elektrostatischen Abstoßung von negativ geladenen Substanzen kommt. Dabei werden zweiwertige Anionen, wie z.B. Sulfat sehr gut entfernt, einwertige Anionen dagegen nur in geringem Maße. [15]

Während der Trennmechanismus von Ultrafiltrationsmembranen in erster Linie dem Siebeffekt zu Grunde liegt, sind die Rückhalte Mechanismen von Nanofiltrationsmembranen deutlich komplexer und stellen ein Zusammenwirken von drei Effekten dar: der sterische Ausschluss von Substanzen, wie er auch bei Porenmembranen auftritt, den von der Umkehrosmose bekannte Lösungs-Diffusions-Mechanismus und zusätzliche elektrochemische Effekte, die für die Nanofiltration charakteristisch sind, der Donnan Effekt und der Dielektrische Effekt. [16] Da sich das Trennverhalten der UF-

Membranen durch die LbL-Beschichtung ändert und in den Bereich von NF-Membranen verschiebt [14], werden die Rückhalte-mechanismen dieser Membranen im Folgenden genauer betrachtet.

### Sterischer Ausschluss

Der sterische Ausschluss beruht auf dem Prinzip, dass die abzutrennenden Substanzen einen größeren Durchmesser haben als der maximale Porendurchmesser der Membran [15]. Dabei muss für den Durchmesser der abzutrennenden Substanzen beachtet werden, dass diese in der vorliegenden Arbeit immer in wässriger Lösung vorlagen und so die Hydrathülle berücksichtigt werden muss. Dies kann über den sog. Stokes-Radius erfolgen, der dem Radius eines hypothetischen, ungeladenen Teilchens entspricht, das im vorliegenden Lösungsmittel die gleichen Diffusionseigenschaften hat wie das betrachtete Ion. Der Radius eines solchen Teilchens kann gemäß Gleichung (1) berechnet werden, dabei ist  $r_i$  der Radius des hypothetischen ungeladenen Teilchens,  $k_B$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die absolute Temperatur und  $D_{ij}$  der Diffusionskoeffizienten der Spezies  $i$  im Medium  $j$ . [15–17]

$$r_i = \frac{k_B T}{6\pi D_{ij}} \quad (1)$$

Für eine weitere Annäherung des realen Radius des Ions inklusive der Hydrathülle kann der Stokes-Radius um Viskositätseinflüsse und partielle molare Entropie-Faktoren korrigiert werden [18]. In Tabelle 2 sind die Kristall-, Stokes- und Hydrathüllenradien einiger Ionen aufgelistet. Dabei wird deutlich, dass die Hydrathüllen einen vielfachen Radius der Ionen an sich haben und so auf Grund dieses Radius von Membranen zurückgehalten werden können, deren MWCO eigentlich größer ist als der des Ions.

Tabelle 2: Kristall-, Stokes- und Hydrathüllenradien ausgewählter Ionen [18].

| Ion                           | Kristallradius [nm] | Stokes-Radius [nm] | Hydrathüllenradius [nm] |
|-------------------------------|---------------------|--------------------|-------------------------|
| Mg <sup>2+</sup>              | 0,065               | 0,347              | 0,428                   |
| Ca <sup>2+</sup>              | 0,099               | 0,310              | 0,412                   |
| Na <sup>+</sup>               | 0,095               | 0,184              | 0,358                   |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 0,29                | 0,230              | 0,379                   |
| NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>  | 0,264               | 0,129              | 0,335                   |
| Cl <sup>-</sup>               | 0,181               | 0,121              | 0,332                   |

### Lösungs-Diffusions-Mechanismus

Zur Beschreibung des Stofftransportes über eine porenfreie, dichte Membran kann ein physikalisches Modell dienen, das sog. Lösungs-Diffusions-Modell (LDM). Diesem Modell liegen verschiedene Annahmen zugrunde: die aktive Schicht der Membran wird als kontinuierliche, homogene Phase aufgefasst, die Kopplung zwischen den Partialflüssen der permeierenden Substanzen wird vernachlässigt, Ad- und Desorptionsschritte sind deutlich schneller als der diffusive Transport über die Membran, und es wird ein konstanter Druck innerhalb der Membranphase angenommen. [15,16]

Der Stofftransport durch die Membran wird in Gleichung (2) beschrieben, die allgemeine Transportgleichung des Lösungs-Diffusions-Modells, wobei  $c_i$  die Konzentration der Komponente  $i$  ist,

$b_i$  die Mobilität der Komponente  $i$  und  $\frac{\partial \mu_i}{\partial x}$  der Gradient im chemischen Potential der Komponente  $i$  entlang der Membran [15].

$$\dot{n}_i = -c_i b_i \frac{\partial \mu_i}{\partial x} \quad (2)$$

Das bedeutet, dass der Fluss einer Komponente  $\dot{n}_i$  durch die Membran dem Produkt aus Konzentration, Mobilität und Triebkraft entspricht. Dabei ist die Konzentration abhängig vom Verteilungsgleichgewicht und den Ionenaktivitäten in Feed und Permeat, die Mobilität ist abhängig von den Membraneigenschaften und beschreibt die Beweglichkeit eines Moleküls in der Polymerphase und die Triebkraft ist eine Prozessvariable, die eine Funktion von Temperatur, Druck und Konzentration beschreibt. [15]

### **Elektrochemische Effekte**

Die Oberflächenladung der NF-Membranen wird durch Säure-Base-Reaktionen funktioneller Gruppen oder durch Adsorption von Ionen an eine Oberfläche erzeugt [19]. Die in der Lösung vorhandenen, geladenen Substanzen können sich durch diese Ladung an der Grenzschicht der Membran in einer so genannten elektrochemischen Doppelschicht anlagern. Die Membranladung ist nicht direkt messbar, allerdings kann das in der Grenzschicht vorliegende Potential gegenüber der Umgebung gemessen werden und wird als Zetapotential bezeichnet [15]. Durch die Veränderung des Zetapotentials, und damit auch der Membranladung, ändern sich auch die elektrochemischen Wechselwirkungen zwischen der Membran und den geladenen Substanzen, die in der Lösung vorliegen [19]. Das Zetapotential bzw. die daraus resultierende Membranladung lässt den Rückschluss zu, dass Ionen, die das gleiche Ladungsvorzeichen haben wie die Membran stärker von der Membran zurückgehalten werden als Ionen, ein der Membranladung entgegengesetztes Ladungsvorzeichen haben. Dies führt zu einem für NF-Membranen typischen ionenselektiven Rückhalteverhalten, das mit dem Donnan-Effekt und dem Dielektrischen Effekt beschrieben werden kann [15].

### **Donnan-Effekt**

Beim Entsalzen von Lösungen mit ein- und mehrwertigen Ionen mittels Nanofiltration tritt der Effekt auf, dass der Rückhalt für ein einwertiges Anion, bspw. Chlorid, mit zunehmender Konzentration eines zweiwertigen Anions, bspw. Sulfat, sinkt und sogar negative Werte annehmen kann. Dies ist der sog. Donnan-Effekt (Abbildung 3). Das Chloridanion permeiert also entgegen seinem Konzentrationsgradienten, so dass im Permeat eine höhere Chloridkonzentration vorliegt als im Feed. [15]

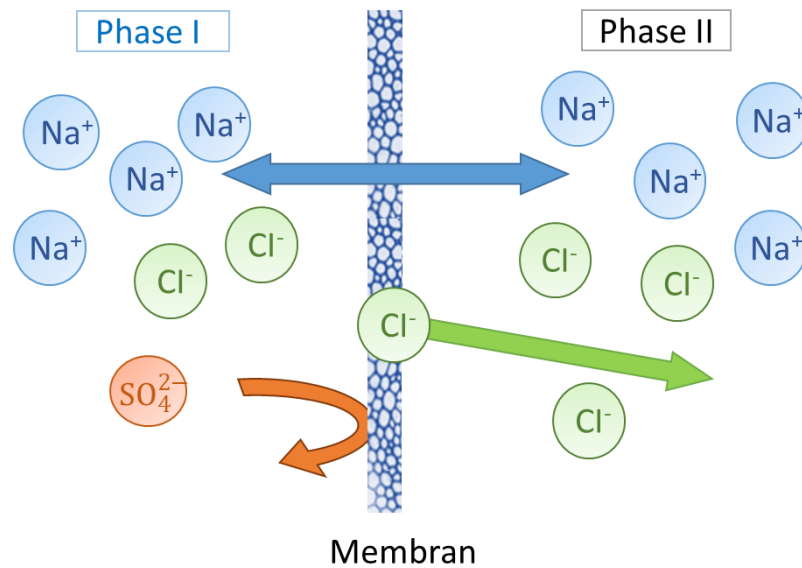


Abbildung 3: Schematische Darstellung des Donnan-Effekts über eine ionenselektive Membran, abgeändert nach [15].

Dem Donnan-Effekt liegt zugrunde, dass im Gleichgewicht das elektrochemische Potential ( $\eta_i$ ) einer Komponente auf beiden Seiten der Membran gleich sein muss. Dieses ist in Gleichung (3) definiert [15].

$$\eta_i = \mu_i + z_i F \varphi \quad (3)$$

Dabei ist  $\mu_i$  das chemische Potential der Komponente  $i$ ,  $z_i$  die Ladungszahl,  $F$  die Faraday-Konstante und  $\varphi$  das innere Potential der Phase. Gleichzeitig gilt die Elektroneutralitätsbedingung, welche gemäß Gleichung (4) definiert ist [20]. Dabei bezeichnet  $z_i$  die Ladungszahl der Komponente  $i$ ,  $c_i$  die Konzentration.

$$\sum_{i=1}^n z_i c_i(x) = 0 \quad (4)$$

Aus diesen beiden Faktoren ergeben sich die für den Donnan-Effekt typischen Verteilungsgleichgewichte über eine NF-Membran.

### 2.1.3 Konzentrationspolarisation

Bei der Membranfiltration kommt es auf Grund einer Aufkonzentrierung der zurückgehaltenen Substanzen in der laminaren Grenzschicht zur sogenannten Konzentrationspolarisation, dieser Effekt ist schematisch in Abbildung 4 dargestellt. Durch den Rückhalt der zu entfernenden Komponenten erhöht sich deren Konzentration vor der Membran, wodurch sich der Rückhalt verringern und in Folge dessen auch die Permeatqualitätsqualität verschlechtern kann. [21]

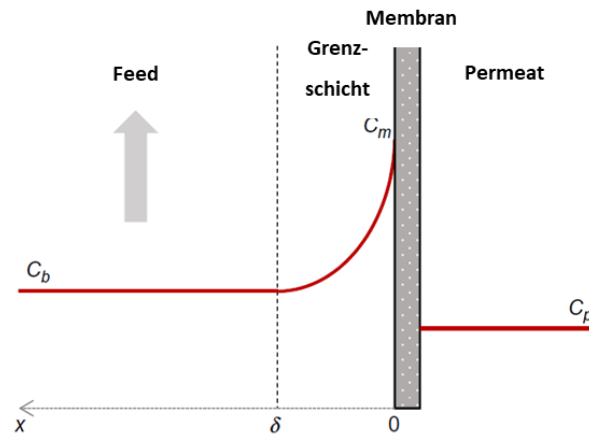


Abbildung 4: Schematische Darstellung der Konzentrationspolarisation, abgeändert nach [21].

In dichten Membranen führt die Konzentrationspolarisation zu einem Anstieg des osmotischen Drucks, der proportional zur Konzentration der gelösten Substanzen an der Membranoberfläche ist. [22] Der osmotische Druck  $\Delta\pi$  beschreibt die zusätzliche Druckdifferenz, die aufgebracht werden muss, um das chemische Gleichgewicht zu überwinden und eine Permeation des Lösungsmittels durch die Membran entgegen seinem natürlichen Bestreben zu ermöglichen. Er kann über Gleichung (5) berechnet werden. [15]

$$\pi_i = \beta c_i RT \quad (5)$$

Dabei ist  $c_i$  die Konzentration der zurückgehaltenen Komponente,  $R$  die ideale Gaskonstante und  $T$  die Temperatur. Der VAN'T HOFF FAKTOR,  $\beta$ , ist gemäß Gleichung (6) definiert und berücksichtigt den vorliegenden Dissoziationsgrad des Ions bzw. Moleküls [15].

$$\beta = 1 - \alpha + v\alpha \quad (6)$$

Dabei gibt  $\alpha$  den Dissoziationsgrad des Moleküls im entsprechenden Lösungsmittel an und  $v$  die Anzahl Mol bei vollständiger Dissoziation.

## 2.2 Grundlagen der Membranperformance

### 2.2.1 Betriebsweisen (Dead-End vs Cross-Flow)

Druckgetriebene Membranen können in zwei verschiedenen Betriebsweisen betrieben werden, Dead-End (DE) und Cross-Flow (CF). Im Dead-End Modus (Abbildung 5a) wird die Membran orthogonal durchströmt. Alle zurückgehaltenen Substanzen lagern sich auf der Membranoberfläche ab und bilden einen Filterkuchen. Dieser bildet mit der Zeit einen zusätzlichen Strömungswiderstand, was zur Abnahme des Permeatflusses bzw. einer Zunahme des Feeddrucks führt. In regelmäßigen Intervallen muss eine Rückspülung erfolgen, um eine vollständige Verblockung der Membran zu verhindern. [15]

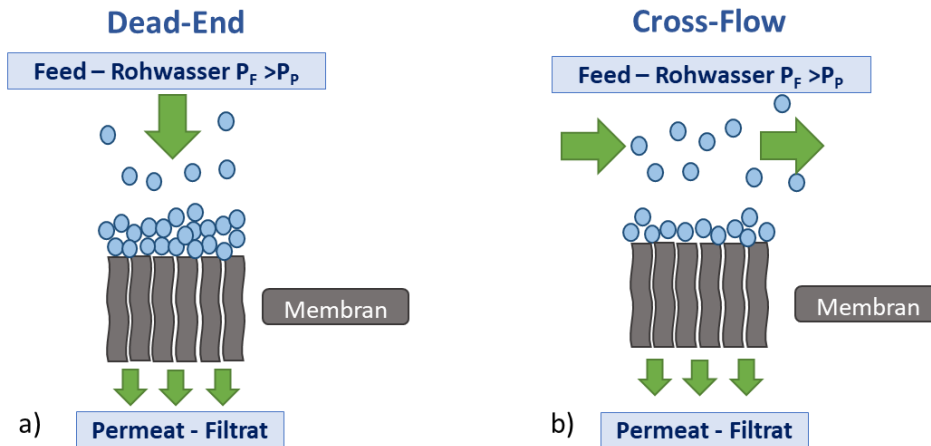


Abbildung 5: Schematische Darstellung des Dead-End (a) und Cross-Flow (b) Betriebs, abgeändert nach [15].

Im Gegensatz zum Dead-End Betrieb wird die Membran im Cross-Flow Betrieb membranparallel überströmt (Abbildung 5b). Dabei wird nur ein Teil des Feeds durch die Membran geleitet und zum Permeat, der andere (meist sehr viel größere) Teil des Feeds sorgt durch die bei der Membranüberströmung entstehenden Scherkräfte dafür, dass sich möglichst wenige Substanzen anlagern. Mit zunehmender überströmter Membranlänge steigt die Konzentration der zurückgehaltenen Substanzen an. Dieser Strom, das Retentat oder Konzentrat, enthält dann sehr hohe Konzentrationen der zurückgehaltenen Substanzen. Der Cross-Flow Betrieb ist sehr viel energieintensiver als der Dead-End Betrieb und wird in der Trinkwasseraufbereitung i.d.R. nur bei Hochdruckmembranen, also NF und RO eingesetzt. [15]

### 2.2.2 Parameter der Membranperformance

Um die Membranperformance genauer zu betrachten, können verschiedene Parameter herangezogen werden. Zur Beurteilung der Filtrationseffizienz dient unter anderem die Permeatausbeute, die sich gemäß Gleichung (7) berechnet, wobei  $V_P$  das gesamte Permeatvolumen ist,  $V_F$  das vorliegende Feedvolumen. [15]

$$Y_P = \frac{V_P}{V_F} \quad (7)$$

Alternativ kann auch der Water Conversion Faktor (WCF) verwendet werden. Dieser ist das Verhältnis der Volumenströme der Permeats zum Feed.  $\dot{V}_P$  ist der Permeatvolumenstrom,  $\dot{V}_F$  der Feedvolumenstrom (Gleichung (8)). [15]

$$WCF = \frac{\dot{V}_P}{\dot{V}_F} \quad (8)$$

Die transmembrane Druckdifferenz zwischen der Feed- und Permeatseite wird als TMP (engl. *Transmembrane pressure*) bezeichnet und berechnet sich gemäß Gleichung (9). Dabei wird der feedseitige Druck durch  $P_{F, \text{ein}}$  und  $P_{F, \text{aus}}$  jeweils am Ein- bzw. Ausgang der Membran beschrieben, der permeatseitige Druck durch  $P_P$ . [22]

$$TMP = \frac{P_{F,ein} - P_{F,aus}}{2} - P_p \quad (9)$$

Der Fluss durch die Membran wird als Flux bezeichnet und ist der spezifische Permeatvolumenstrom bezogen auf die vorliegende Membranfläche. Er wird gemäß Gleichung (10) berechnet, wobei  $\dot{V}_p$  den Permeatvolumenstrom und  $A_M$  die Membranfläche bezeichnet. [15]

$$J_P = \frac{\dot{V}_p}{A_M} \quad (10)$$

Da der Flux abhängig ist von der Dichte, Temperatur und dem TMP, eignet er sich zum Vergleich der Membranperformance verschiedener Membranen nur bedingt. Anstelle des Fluxes kann stattdessen die Permeabilität genutzt werden. Diese geht aus dem Gesetz von Darcy hervor, welches den Flux durch einen porösen Körper in direkter Proportionalität zur anliegenden Druckdifferenz setzt. Sie lässt sich nach Gleichung (11) berechnen, wobei  $K$  die Permeabilität der Membran,  $\eta$  die dynamische Viskosität der Lösung und der Term  $\frac{\partial P}{\partial x}$  die Druckabhängigkeit des Flux über die Membran bezeichnet. [23]

$$J_P = \frac{K}{\eta} \left( -\frac{\partial P}{\partial x} \right) \quad (11)$$

Sowohl Flux als auch Permeabilität sind keine konstanten Membranparameter, so können sich beide Parameter durch Fouling, Scaling, Membranalterung etc. ändern [15].

Der Rückhalt wird für eine bestimmte Substanz berechnet, er gibt an, wieviel der Substanz, in Bezug auf die Feedkonzentration, von einer Membran zurückgehalten wird (Gleichung (12)). Dabei ist  $c_{P,i}$  die Konzentration der Komponente  $i$  im Permeat und  $c_{F,i}$  die Ausgangskonzentration der Komponente  $i$  im Feed. [15]

$$R_i = 1 - \frac{c_{P,i}}{c_{F,i}} \quad (12)$$

## 2.3 Parameter zur Charakterisierung von Membranen

Die Funktionsweise von Membranen ist von verschiedenen Faktoren wie der Morphologie, der Oberflächenbeschaffenheit, der Ladung etc. abhängig. Zur Untersuchung dieser Parameter werden Kenngrößen wie der Flux, Rückhalt, MWCO, Hydrophilie oder Oberflächenladung und -struktur genutzt. Dabei werden zwei verschiedene Kategorien betrachtet, die Struktur bezogenen Parameter, z.B. Porengröße, Porengrößenverteilung, Porosität und die Permeations bezogenen Parameter, welche sich auf die tatsächliche Trennleistung der Membran beziehen. [24] In den folgenden Unterkapiteln werden nun die verschiedenen Möglichkeiten der Membrancharakterisierung betrachtet.

### 2.3.1 Zetapotential

Das Zetapotential dient der Beschreibung der Ladung von Oberflächen und entsteht auf Grund einer elektrischen Doppelschicht an der Fest-Flüssig Grenzfläche. Diese Doppelschicht entsteht, wenn ein Material mit einer Flüssigkeit in Kontakt kommt und die funktionellen Gruppen auf der Oberfläche mit

dem umgebenden Medium in Wechselwirkung treten. Dies führt zu einer Oberflächenladung und der Anziehung entgegengesetzt geladener Ionen, die sich spontan zu der elektrochemischen Doppelschicht ordnen. Das Zetapotential ist definiert als die Summe der Oberflächenladung und die der akkumulierten Schicht. [19]

Wenn eine feste Oberfläche mit einem wässrigen Medium in Kontakt kommt, kommt es zu einer Ladungsbildung durch die Reaktion funktioneller Gruppen oder der Adsorption von Ionen aus der Lösung. Bei der Ladungsbildung durch die Reaktion funktioneller Gruppen wird zwischen sauren Oberflächengruppen, wie Carbon- oder Sulfonsäure und basischen Gruppen, wie Aminogruppen unterschieden. Dabei dissoziieren die sauren Gruppen bei Kontakt mit Wasser und geben das  $H^+$  Ion ab, so dass die Oberfläche eine negative Ladung annimmt. Die basischen Gruppen dagegen protonieren und die Oberfläche wird positiv (Abbildung 6). Die Dissoziation und Protonierung ist dabei vom pH-Wert der Lösung abhängig, der so einen starken Einfluss auf die gebildete bzw. gemessene Oberflächenladung des Materials hat. [19,25]

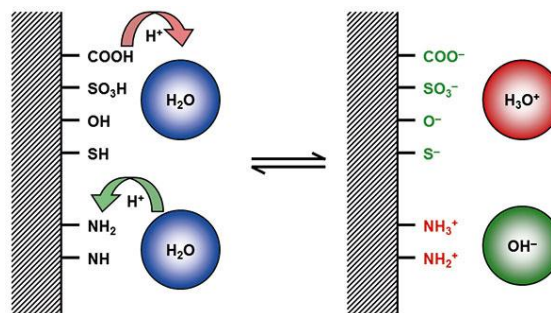


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Bildung der Oberflächenladung an der Fest-Flüssig-Grenzfläche für eine hydrophile Materialoberfläche mit sauren bzw. basischen Gruppen [25].

Auf einer hydrophoben Oberfläche bildet sich auf Grund der Adsorption von Hydroxidionen aus dem Wasser eine negative Ladung. Hydrophobe Oberflächen haben daher im neutralen und basischen Bereich eine negative Ladung und haben erst bei niedrigeren, sauren pH-Werten eine positive Oberflächenladung (Abbildung 7). Auch hier ist der pH-Wert also entscheidend für die gebildete Oberflächenladung und somit auch für das gemessene Zetapotential. [19]

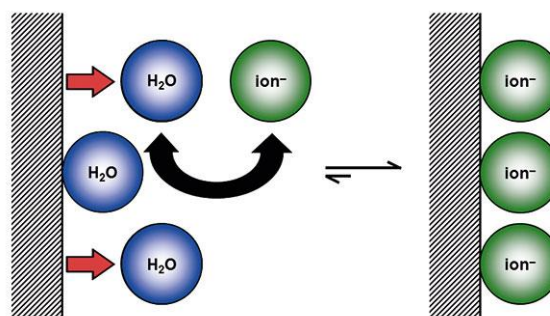


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Ladungsbildung an der Fest-Flüssig-Grenzfläche für eine hydrophobe Materialoberfläche ohne funktionelle Gruppen [25].

Die gebildete Oberflächenladung resultiert in einem Oberflächenpotential  $\psi_0$  und hat einen Effekt auf die Anordnung von Anionen und Kationen der Lösung. Das Verhalten an der Fest-Flüssig-Grenzfläche lässt sich mit dem Modell der elektrochemischen Doppelschicht beschreiben, die aus der stationären und der diffusen Schicht besteht (Abbildung 8).

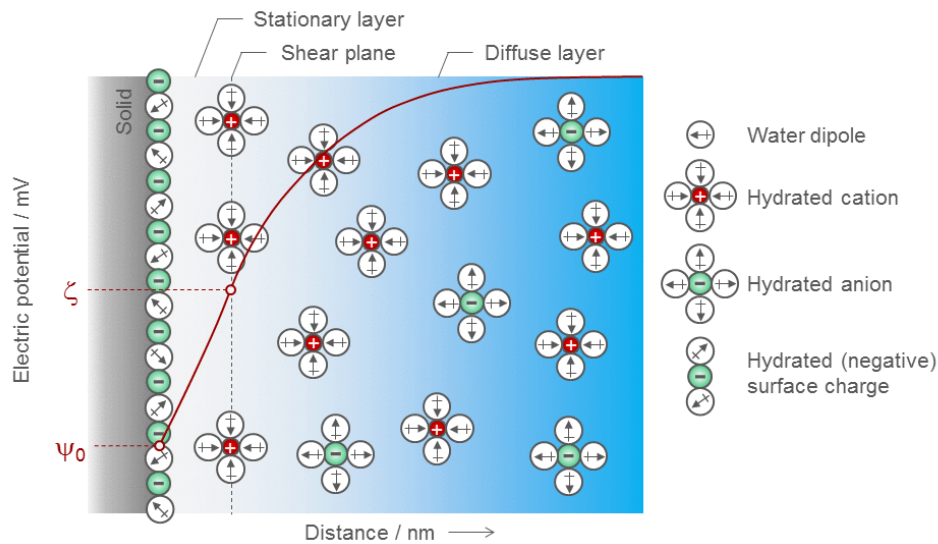


Abbildung 8: Modell der Elektrochemischen Doppelschicht an der Fest-Flüssig Grenzfläche [25].

Die stationäre Schicht, in der die Ionen auf Grund der starken Wechselwirkung mit der Oberfläche immobil sind, bildet sich direkt an der Oberfläche. Die äußere Schicht ist die diffuse Schicht, die Ionen sind in der Schicht mobiler, da sie nicht so stark mit der Oberfläche wechselwirken. Die Grenze zwischen der stationären und der diffusen Schicht ist die sog. Scherebene, die angibt, welcher Teil der elektrochemischen Doppelschicht zur gesamten Nettoladung des Materials beiträgt. Das Potential, das an dieser Scherebene anliegt, ist das Zetapotential. [19]

Die Messung des Zetapotentials kann durch verschiedene Techniken erfolgen, dem Streaming Potential, der Elektrophorese, der Elektroosmose oder dem Sedimentationspotential. Da in dieser Arbeit nur das Streaming Potential zur Bestimmung des Zetapotentials verwendet wird, wird im Folgenden auf diese Methode genauer eingegangen. Die Messung des Streaming Potentials wird typischerweise für die Vermessung von makroskopischen Oberflächen angewandt und kann auch in einem Kapillarstromkanal gemessen werden (Abbildung 9). Bei einer Relativbewegung der Flüssigkeit gegenüber der festen Oberfläche werden die Ionen in der elektrochemischen Doppelschicht entlang der Festkörperoberfläche verschoben und somit aus ihrem Gleichgewicht geschert. Die daraus resultierende Ladungstrennung führt zu elektrokinetischen Effekten, u.a. dem Strömungspotential, das zur Berechnung des Zetapotentials verwendet wird. [19]

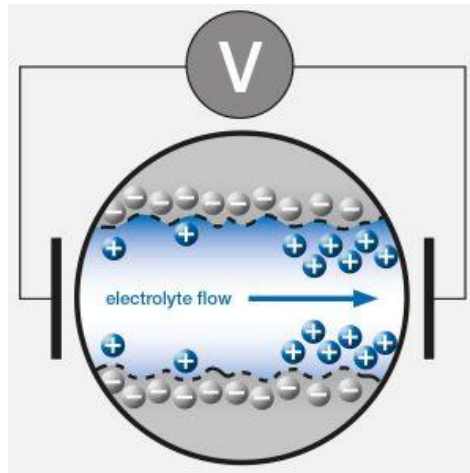


Abbildung 9: Schematische Darstellung der Streaming Potential Methode in einer Kapillare, Darstellung des Elektrolytflusses und der daraus resultierenden Ladungstrennung [25].

Die der Berechnung zu Grunde liegende Gleichung ist die Helmholtz-Smoluchowski Gleichung. Das Zetapotential für Kapillaren kann mit Hilfe einer Annäherung dieser Gleichung beschrieben werden [19]:

$$\zeta = \frac{dU}{dp} \cdot \frac{\eta}{\varepsilon \times \varepsilon_0} \cdot K_B \quad (13)$$

Dabei entspricht  $\zeta$  dem Zetapotential,  $\frac{dU}{dp}$  dem Strömungspotential;  $\eta$  der Elektrolytviskosität,  $\varepsilon$  dem dielektrischen Koeffizienten des Elektrolyten,  $\varepsilon_0$  der Dielektrizitätskonstante im Vakuum und  $K_B$  der Elektrolyt-Leitfähigkeit.

### Einfluss verschiedener Parameter

Das Zetapotential wird von den Eigenschaften der geladenen Oberfläche und der umgebenden Lösung beeinflusst, ein besonders starken Einfluss hat dabei, wie schon angesprochen, der pH-Wert der Lösung. Mit Hilfe einer pH-Titration kann der Isoelektrische Punkt (IEP, engl. *Isoelectric point*) einer Probe bestimmt werden. An diesem Punkt beträgt die Nettoladung 0 V und das Zetapotential ändert das Vorzeichen, die funktionellen Gruppen an der Oberfläche sind im Gleichgewicht. Neben dem pH-Wert spielt auch die Ionenstärke der Lösung eine wichtige Rolle. Bei 1:1 Elektrolyten, wie z.B. NaCl oder KCl, sinkt das Zetapotential (weniger negativ) mit steigender Elektrolytkonzentration durch die Kompression der Elektrischen Doppelschicht bei hoher Ionenstärke. Bei Salzen, die aus Ionen unterschiedlicher Ladung zusammengesetzt sind (z.B.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ ) nimmt in Lösung das Zetapotential im Vergleich zu 1:1 Ionen weniger regelmäßig ab, was durch die Komplexbildung bei der Adsorption von zwei- und dreiwertigen Ionen erklärt werden kann, die die Gesamtladung der Oberfläche verändern. Durch die Adsorption der Ionen bildet sich eine neue Grenzschicht, die die Oberflächenchemie des Festkörpers verändert. Wenn die Ionen schwach an die Oberfläche gebunden

sind, kommt es zur Desorption, was wiederum eine Veränderung der Oberflächenchemie zur Folge hat, dies kann dann mittels Zetapotential bestimmt werden. [19]

### 2.3.2 MWCO

Der *Molecular weight cut-off* ist eine gängige Methode zur Charakterisierung von Membranen und wird dazu verwendet, die Trenngröße einer Membran zu beschreiben. Auch lässt sich mit Hilfe des MWCO die durchschnittliche Porengröße von Porenmembranen bestimmen [26]. Definiert ist der MWCO als das Molekulargewicht einer Substanz, die von der Membran zu 90% zurückgehalten wird. Das heißt, Substanzen mit einem gleichen oder höheren Molekulargewicht weisen einen Rückhalt von mindestens 90% auf. Zur Bestimmung des MWCO werden Substanzen unterschiedlichen Molekulargewichts durch die Membran filtriert und die Konzentration im Feed und im Permeat gemessen. Der Rückhalt wird dann gegen das Molekulargewicht aufgetragen und man erhält typischerweise eine S-Kurve (Abbildung 10), aus der bei 90% dann der MWCO abgelesen werden kann. [15] Diese S-Kurve kann steiler oder flacher sein, je nach den Eigenschaften der Membran und den verwendeten Substanzen, ebenso wie den Filtrationsbedingungen, wie z.B. die Art der Filtrationszelle oder die Cross-Flow-Geschwindigkeit. [24]

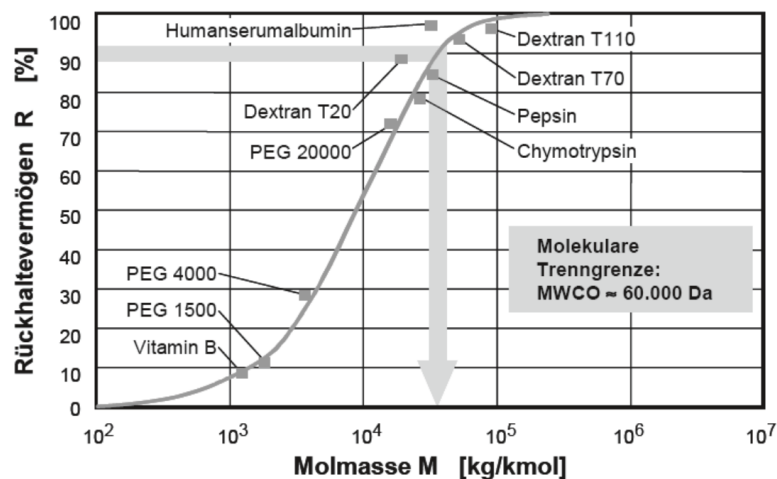


Abbildung 10: Rückhalte für Substanzen unterschiedlicher Molmassen und molekulare Trennkurve für eine UF-Membran zur Bestimmung des MWCO [15].

Nach Crittenden et al. (2012) [26] kann man mit Hilfe des MWCOs mit folgender Formel (Gleichung (14)) den Porendurchmesser für eine Membran berechnen:

$$d_{pore} = 0.11 \cdot M^{0.46} \quad (14)$$

Dabei ist  $d_{pore}$  der hydraulische Porendurchmesser, in nm und  $M$  das Molekulargewicht des MWCO in g/mol.

### 2.3.3 Kontaktwinkel

Die Kontaktwinkelbestimmung (Abbildung 11) dient dazu die Hydrophilie bzw. Hydrophobie einer Oberfläche zu bestimmen. Ist der Winkel zwischen der Oberfläche und dem verwendeten Fluid größer als  $90^\circ$ , ist die Oberfläche hydrophob, ist der Winkel kleiner als  $90^\circ$ , ist sie hydrophil. [15]

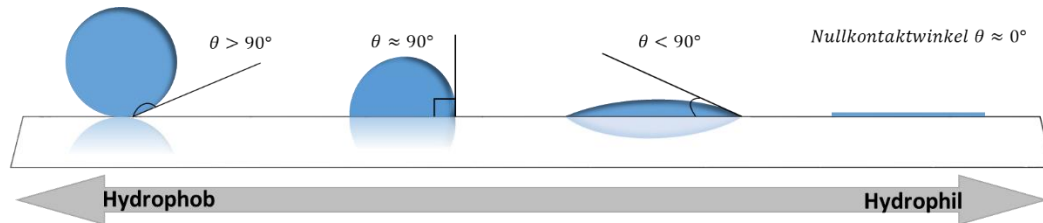


Abbildung 11: Schematische Darstellung verschiedener Kontaktwinkel auf einer Membran, abgeändert nach [27].

Der Kontaktwinkel kann mit der *Sessile Drop* Methode oder der *Captive Bubble* Methode bestimmt werden. Bei der *Sessile Drop* Methode wird ein Wassertropfen auf der trockenen Membran platziert, dies wird mit einem Bilderfassungsprogramm aufgezeichnet und ein Screenshot dient der Bestimmung des Kontaktwinkels mit Hilfe einer Software. Bei der *Captive Bubble* Methode wird die Membran auf einem Probenhalter befestigt und mit der aktiven Seite zuerst ins Wasser getaucht, dann wird auf der Membran eine Luftblase platziert. Auch bei dieser Methode wird das Experiment aufgezeichnet und mit Hilfe der Software der Kontaktwinkel berechnet. [28]

## 2.4 Layer-by-Layer Modifizierung von Membranen

Die Layer-by-Layer Technology ermöglicht die Herstellung von ultradünnen, defektfreien Polyelektrolytfilmen auf Oberflächen [5]. Die Technik wurde erstmals 1991 [29] angewandt und wird inzwischen in den verschiedensten Bereichen eingesetzt, u. a. in der Lebensmittelindustrie und der Arzneimittelherstellung [5]. Beispielsweise wird im biomedizinischen Bereich die gezielte Modifizierung von Nanokapseln dazu genutzt, um Wirkstoffe in bestimmte Bereiche des Körpers zu transportieren und erst an gewünschter Stelle freizusetzen [30]. Daneben gibt es einen verstärkten Einsatz der LbL-Modifizierung im Bereich der Membrantechnik, so werden z.B. in der Solartechnik LbL-Membranen verwendet, um Transportprozesse von Ionen und Molekülen zu beeinflussen [31].

Für die Membrantechnologie in der Wasseraufbereitung bietet die LbL-Beschichtung eine Möglichkeit Membranoberflächen zu modifizieren und die Trenncharakteristik der Membran zu beeinflussen. Ziel dabei kann z.B. sein, eine möglichst hohe Permeabilität zu erreichen und gleichzeitig hohe Rückhalte für bestimmte Zielsubstanzen zu bewirken.

Bei der LbL-Modifizierung werden Polyelektrolyte, langkettige Polymere mit sich wiederholenden funktionellen Gruppen, auf die Membran aufgebracht. Die Polyelektrolyte geben in Wasser gelöst Gegenionen in die Lösung ab, so dass ein geladenes Molekül in der Lösung verbleibt, das an der geladenen Membranoberfläche adsorbieren kann. [5] Membranen in der Trinkwasseraufbereitung sind i.d.R. negativ geladen, da viele natürliche Substanzen und Kolloide negativ geladen sind und durch die elektrostatische Abstoßung eine Anlagerung verhindert werden soll. Diese negative Ladung der Membranen wird bei der LbL-Modifizierung ausgenutzt und eine Beschichtung erfolgt zunächst mit einem Polykation. Dazu wird die Membran für eine bestimmte Zeit einer Polykationenlösung ausgesetzt, so dass die Polykationen an der Membranoberfläche adsorbieren können. Im nächsten Schritt werden überschüssige Polyelektrolyte abgespült. Da die Membran jetzt positiv geladen ist, kann der nächste Beschichtungsschritt mit dem Polyanion erfolgen. [5] Die Beschichtung ist beispielhaft mit dem Polykation PDADMAC und dem Polyanion PSS in Abbildung 12 dargestellt.

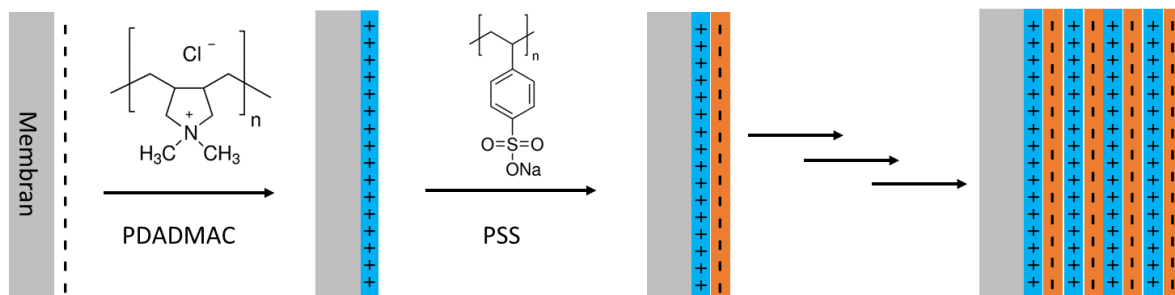


Abbildung 12: Schematische Darstellung der LbL-Beschichtung einer negativ geladenen Membran mit den Polyelektrolyten PDADMAC und PSS.

Mit jeder weiteren Schicht eines Polyelektrolyten wird die Ladung des darunterliegenden, entgegengesetzten PE ausgeglichen bzw. überkompensiert. Dadurch kommt es zum Wechsel des Ladungsvorzeichens der äußersten Filmschicht, wodurch eine Anlagerung der nächsten PE Schicht möglich ist. Die Beschichtung mit dem Polykation und dem Polyanion ist eine Doppelschicht, wobei der Beschichtungsvorgang beliebig oft wiederholt werden kann, bis die gewünschten Membraneigenschaften erreicht sind.

### 2.4.1 Mechanismen der PEM Bildung

Neben den elektrostatischen Kräften spielen bei der Anlagerung der Polyelektrolyte an eine geladene Oberfläche auch hydrophobe Wechselwirkungen eine Rolle, ebenso wie der Entropiegewinn durch die Umstrukturierung und Freisetzung von solvatisierenden Molekülen und Gegenionen. [5] Um die Elektroneutralität innerhalb des Polyelektrolytfilms aufrecht zu erhalten, kommt es während der Anlagerung und dem Schichtaufbau zur Überkompensation der Ladung [32]. Dabei wird zwischen intrinsischer und extrinsischer Ladungsüberkompensation unterschieden. Die intrinsische Ladungskompensation ist die Wechselwirkung zwischen zwei gegensätzlich geladenen Polyelektrolyten (z.B. PDADMAC und PSS), wogegen die extrinsische Ladungskompensation die Wechselwirkung zwischen dem Polyelektrolyten und dem geladenen Gegenionen (z.B.  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$ ) bezeichnet (Abbildung 13). [5,32,33]

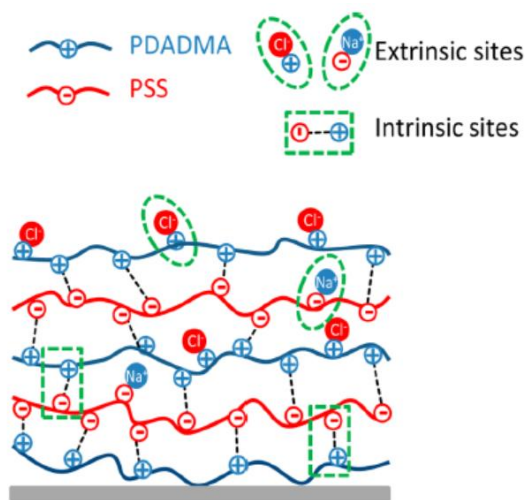


Abbildung 13: Schematische Darstellung des internen Ladungsausgleichs durch intrinsische und extrinsische Ladungskompensation [33].

Generell wird bei der Bildung der Polyelektrolytschichten (engl. *polyelectrolyte multilayers* (PEM)) zwischen zwei verschiedenen Mechanismen des Schichtwachstums unterschieden, dem linearen Wachstum, bei dem die Menge an angelagerten Polyelektrolyten und die Schichtdicke mit zunehmender Schichtzahl linear zunimmt, und dem exponentiellen Wachstum, bei dem das Wachstum exponentiell erfolgt. Dabei erfolgt das lineare Wachstum, wenn die Anziehungskräfte der PEs stark sind und hauptsächlich eine intrinsische Ladungskompensation vorliegt. Die Schichtdicken liegen dabei im Bereich einiger Nanometer. Wenn intrinsische und extrinsische Ladungskompensation vorliegen und die Anziehungskräfte zwischen den Polyelektrolyten weniger stark sind, entsteht der PEM Aufbau nach dem exponentiellen Wachstum und kann Dicken im Bereich weniger Mikrometer erreichen. [5]

Zur Erklärung des Schichtaufbaus dient das Drei-Zonen-Modell, das in Abbildung 14 dargestellt ist. In Zone I, den ersten Schichten der PEM, diffundieren die Polyelektrolyte nicht in die bereits aufgetragenen Schichten (Abbildung 14a), die Zunahme der Schichtdicke ist also nur auf die zusätzlich adsorbierten Polyelektrolyte zurückzuführen. Ab einer bestimmten Anzahl von PEM kommt es zum

exponentiellen Schichtwachstum (Abbildung 14b). Dabei dringen Polyelektrolyte aus der Beschichtungslösung auch in die Schicht der Zone III ein. Für einige Polyelektrolyte ändert sich das Wachstumsregime mit erhöhter Schichtzahl noch einmal, so dass für höhere Schichten wieder ein lineares Wachstum erfolgt (Abbildung 14c). Dabei wird angenommen, dass durch einen Umstrukturierungsprozess die Polyelektrolyte in Zone II die Diffusion in tiefere Schichten verhindern. Dabei wächst Zone III nicht weiter an, verschiebt sich allerdings nach oben, da Zone II weiter linear anwächst. [14]

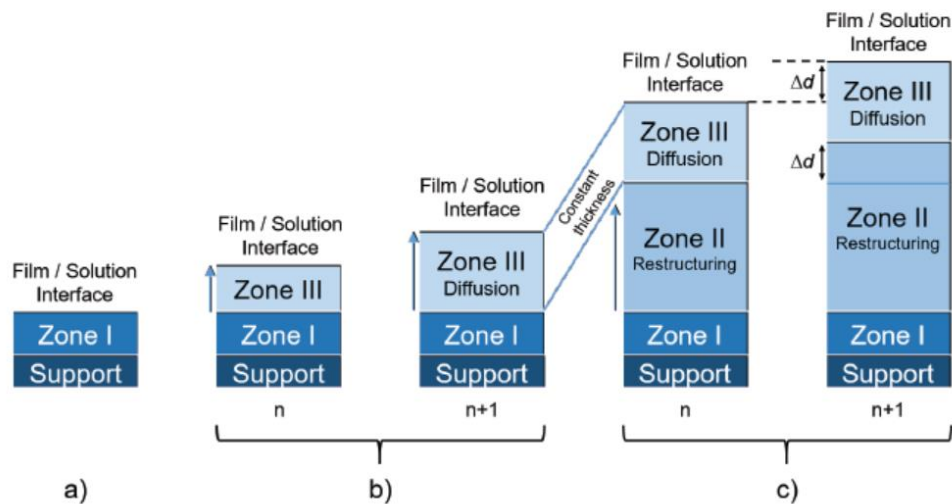


Abbildung 14: Drei-Zonen-Modell für lineares und exponentielles Wachstum von LbL-Schichten: Lineares Wachstum für niedrige Schichtzahlen (a), Exponentielles Wachstum (b), Lineares Wachstum für höhere Schichtzahlen (c) [14].

### 2.4.2 Vorteile der Layer-by-Layer modifizierten Membranen

LbL modifizierte Ultrafiltrationsmembranen haben verschiedene Vorteile, die den Betrieb der LbL-Membranen im Vergleich zu NF-Membranen attraktiv machen. Zum einen kann der Herstellungsprozess der LbL-Membranen mit nicht toxischen Polyelektrolyten und ohne den Einsatz schädlicher Lösemittel erfolgen, so dass eine umweltfreundliche Herstellung möglich ist, während bei der Herstellung von NF-Membranen häufig giftige Lösungsmittel eingesetzt werden [6]. Zum anderen können durch die kontrollierte Beschichtung Membranen mit spezifischen Eigenschaften hergestellt werden [8,9]. Ein weiterer Vorteil von kapillaren UF-Membranen ist der, dass die Rückspülbarkeit erhalten bleiben kann [10], was u.U. einen Aufbereitungsschritt einsparen kann, da eine vorherige Filtration zur Entfernung von Partikeln, wie sie bei NF-Membranen erforderlich ist, hier nicht nötig ist. Außerdem können LbL-Membranen im Vergleich zu kommerziellen NF-Membranen bei relativ geringen Drücken betrieben werden, was zu einem energie- und kostengünstigerem Betrieb führt [7]. Ein weiterer Vorteil ist, dass die LbL-Beschichtung durch hohe pH-Werte oder Konzentrationen abgelöst werden kann und durch eine erneute Beschichtung wieder aufgebracht werden kann. Zum einen können so beschädigte Beschichtungen einfach wiederhergestellt werden, zum anderen kann so die Lebensdauer der Membran verlängert werden. [34]

### 2.4.3 Beschichtungsverfahren

Um Membranen mit der LbL-Technik zu beschichten, können verschiedene Beschichtungstechniken eingesetzt werden. Neben dem *Dip-Coating* und dem *Spin-Coating*, ist auch das *Spray-Coating* eine Möglichkeit (Abbildung 15C). Dabei wird die Membran abwechselnd mit den Polyelektrolytlösungen besprüht, wobei dazwischen jeweils eine Spülung mit Reinstwasser erfolgt. Die *Spray-Coating* Methode führt zu gleichmäßigen Beschichtungen und hat den Vorteil, dass sie auch für größere Membranflächen angewendet werden kann. Zur Beschichtung mit der *Spin-Coating* Methode (Abbildung 15B) wird ein *Spin-Coater* verwendet, durch den die Polyelektrolytlösungen auf die Membranoberfläche geschleudert werden. Auch hierbei muss zwischen den Polyelektrolyten ein Spülzyklus mit Reinstwasser stattfinden. Für Laborversuche wird dagegen häufig das *Dip-Coating* verwendet (Abbildung 15A), bei dem die Membran abwechselnd in die Polyelektrolytlösungen bzw. Reinstwasser getaucht wird. Diese Methode ist sehr einfach durchzuführen und benötigt nur minimale Laborausrüstung. [35]

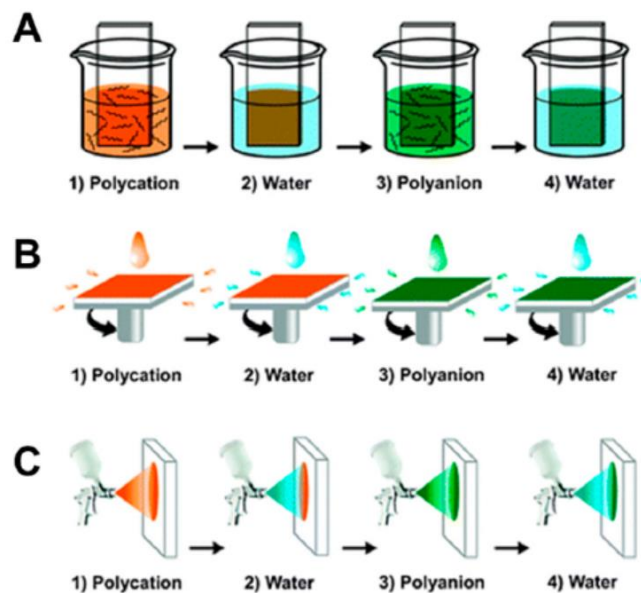


Abbildung 15: Möglichkeiten zur Beschichtung von Flachmembranen: *Dip-Coating* (A), *Spin-Coating* (B), *Spray-Coating* (C) [36].

### 2.4.4 Parameter zur Beeinflussung der Schichten

Die Randbedingungen des Beschichtungsprozesses sind sehr entscheidend für die Struktur und die Stabilität der Polyelektrolytschichten. Sie werden durch unterschiedliche Faktoren, wie der Anzahl der DL, dem Molekulargewicht der PE, dem pH-Wert, der Temperatur oder der zusätzlichen Ionenstärke in der PE Lösung beeinflusst.

#### Polyelektrolyte

Polyelektrolyte sind langkettige Moleküle sich wiederholender Monomere, die geladene oder aufladbare Gruppen besitzen, die in wässriger Lösung dissoziiert, als positiv oder als negativ geladene Polymerketten vorliegen können. Dabei werden sie als Polykationen (+), Polyanionen (-) bzw.

Polyzwitterionen (+ und -) bezeichnet. [37] Polyelektrolyte können auf Grund ihrer Dissoziation in schwache und starke Polyelektrolyte eingeteilt werden. Starke Polyelektrolyte liegen in wässriger Lösung vollständig dissoziiert vor, wogegen schwache PE abhängig vom pH-Wert teilweise oder vollständig dissoziiert vorliegen können. Dadurch kann die Ladungsdichte von schwachen PE gesteuert und die Struktur der PEM so beeinflusst werden, dass z.B. die Schichtdicke oder das Wachstumsverhalten verändert werden können. [38] Zu den starken Polyelektrolyten zählen beispielsweise PDADMAC und PSS, wogegen Polyallylamin-Hydrochlorid (PAH) und Polyacrylsäure (PAA) zu den schwachen PE zählen [37].

Die Auswahl der Polyelektrolyten ist der wichtigste Faktor für den Beschichtungsprozess. Die Eigenschaften der PE haben nicht nur Einfluss auf die Porosität, Rauheit, Dicke, Hydrophilie und das Schwellverhalten der PEM, sondern auch auf die mechanische Stabilität der Beschichtung. [39] So sind beispielsweise PEM aus PDADMAC/PSS sehr stabil über den gesamten pH-Bereich, ebenso wie gegenüber oxidativen Substanzen, wie NaOCl, welches häufig im Reinigungsprozess von UF-Membranen gegen Biofouling eingesetzt wird [40].

### **Molekulargewicht**

Das Molekulargewicht (MW) der Polyelektrolyten bestimmt die Länge des Moleküls und hat so einen Einfluss auf die Anlagerung an die Oberfläche. Kelly et al. (2018) zeigten, dass bei niedrigem MW von PSS der Polyelektrolyt schneller an den PEM adsorbierte, während die Adsorption von PSS mit höherem MW durch extrinsische positive Stellen von überschüssigem PDADMAC sowie dessen Diffusionsrate in der Lösung behindert wurde [41]. Auch das Verhältnis des Molekulargewichts des Polyelektrolyten gegenüber dem MWCO der Membran spielt bei der Beschichtung eine Rolle. So konnten Stumme et al. (2021) nachweisen, dass für PES-Hohlfasermembranen mit einer Beschichtung mit PDADMAC/PSS die Permeabilität geringer ist, wenn die PE ein Molekulargewicht haben, das kleiner ist als der MWCO der unbeschichteten Membran [42]. Im Vergleich zu anderen Faktoren, wie z.B. der Ladungsdichte, scheint das Molekulargewicht der PE für die Beschichtung jedoch eine untergeordnete Rolle zu spielen [43].

### **Anzahl der Doppelschichten**

Die Anzahl der aufgebrauchten Doppelschichten hängt maßgeblich vom Einsatzgebiet der LbL-Membran ab. Adusumilli and Bruening (2009) konnten mit einer Beschichtung von 4-6 DL PSS/PDADMAC einen hohen Sulfatrückhalt von ca. 90% erreichen [12], wogegen Ji et al. (2008) bis zu 60 Doppelschichten Polyethylenimin (PEI) / PAA auf PAN-UF-Membranen einsetzten, um die Trennung von Alkohol / Wasser Mischungen zu erreichen [44].

### **Ionenstärke**

Die zusätzliche Ionenstärke in der Beschichtungslösung spielt eine zentrale Rolle für den Beschichtungsprozess. Hat die Beschichtungslösung eine geringe zusätzliche Ionenstärke, liegen die Polyelektrolyte auf Grund der elektrostatischen Abstoßungskräfte der funktionellen Gruppen als langgestreckte Moleküle vor (Abbildung 16a). Bei einer erhöhten Ionenstärke ist die elektrostatische Abstoßung geringer und die Moleküle liegen in einer geknäulten Form vor (Abbildung 16b), was zu dickeren, dichteren und stabileren Schichten führt. [33,45]

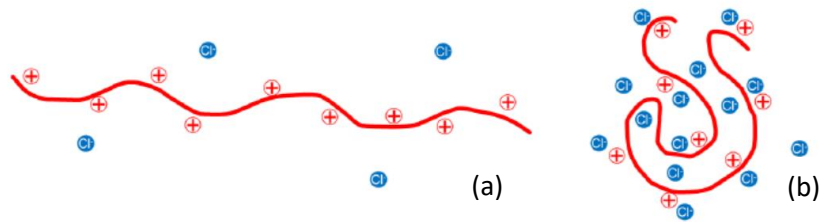


Abbildung 16: Schematische Darstellung der Polyelektrolyte bei einer niedrigen (a) und einer hohen (b) Ionenstärke [45].

Die Ionenstärke wird dabei i.d.R. durch die Zugabe von Salz, z.B. NaCl, in die Beschichtungslösung reguliert. Dabei interagieren die dissoziierten Gegenionen,  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$  mit den Polyelektrolyt-Molekülen. Die Anlagerung wird als extrinsische Ladungskompensation bezeichnet. Die Salzionen können die Wechselwirkungen zwischen den Polyelektrolyten, die intrinsische Ladungskompensation, behindern und sich an die Polyelektrolyte lagern, was zu dickeren und poröseren Schichten führt (Abbildung 17). [39]

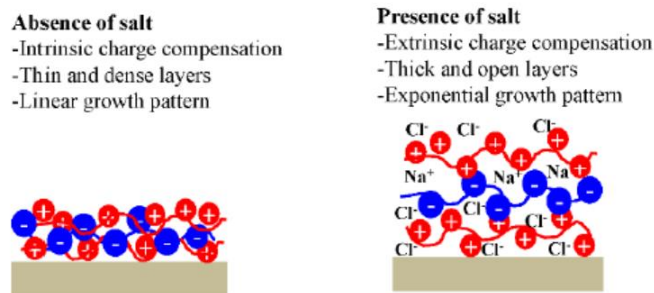


Abbildung 17: Effekt von NaCl auf die Dicke der PE Schichten in der LbL-Beschichtung [39].

Die dickeren, offeneren Schichten haben den Vorteil, dass sie poröser sind und somit die Wasserpermeabilität durch den Film höher ist. Gleichzeitig erhöhen sie aber auch den hydraulischen Widerstand, was wiederum zu einer Abnahme der Permeabilität führt. Daher lässt sich schlecht vorhersagen, ob die Permeabilität einer beschichteten Membran durch die Erhöhung der Ionenstärke in der PE Lösung steigt oder absinkt. [46]

### pH-Wert

Bei dem Einfluss des pH-Wertes muss zwischen schwachen und starken Polyelektrolyten unterschieden werden. Da schwache PE abhängig vom pH-Wert teilweise oder vollständig dissoziiert vorliegen, kann die Ladungsdichte der schwachen PE gesteuert und so die Struktur der PEM beeinflusst werden. Dabei werden beispielsweise die Schichtdicke, das Wachstumsverhalten oder der Grad der Schichtdurchdringung verändert. [38]

Shiratori und Rubner (2000) haben die pH-Abhängigkeit von zwei schwachen Polyelektrolyten, PAA und PAH genauer untersucht. Dabei haben sie festgestellt, dass die Polymeradsorption stark abhängig ist von der Ladungsdichte der Beschichtungslösung, wobei dünnere oder dickere Schichten adsorbiert wurden. Durch die Änderung des pH-Wertes konnte die Schichtdicke so beeinflusst werden, dass Polykation- bzw. Polyanionschichten zwischen 0,5 und 8 nm entstanden. [47]

## **Temperatur**

Auch die Temperatur während der Beschichtung kann einen Einfluss auf die entstehenden PEM haben. So sinkt bei einer erhöhten Temperatur die elektrostatische Anziehung durch eine erhöhte Mobilität. Diese erhöhte Kettenmobilität hat auch zur Folge, dass eine höhere Anzahl an Schleifen und Molekülen oberhalb der Beschichtung in die Lösung hineinragen. Da die erste Schicht hauptsächlich durch das Substrat bestimmt wird, ist das PEM-Wachstum zunächst unabhängig von der Temperatur. Nach Salomäki et al. (2005) kann aber eine erhöhte Temperatur den Beschichtungsmechanismus von linear zu teilweise exponentiell verändern. [48]

## **Druck**

Neben den schon genannten Faktoren, spielt auch der Druck eine Rolle bei der LbL-Beschichtung. Erfolgt die Beschichtung ohne extern angelegten Druck, wird sie als statische Adsorption bezeichnet. Die dynamische Adsorption erfolgt dagegen unter Überdruck auf der aktiven Seite der Membran, wodurch eine Permeation der Beschichtungslösung durch die Membran stattfindet. [49] Auch eine Kombination der beiden Verfahren in einer Beschichtung ist möglich, dabei werden einige PE Schichten unter Druck aufgebracht, andere hingegen mit der statischen Adsorption [11]. Generell zeigen verschiedene Studien, dass eine dynamische Adsorption die Filtrationseigenschaften der entstehenden Schichten verbessern kann [11,44,50]. Ji et al. (2008) beobachteten dabei mit Hilfe von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen, dass die Oberflächen von Membranen, die unter Druck beschichtet wurden gleichmäßiger waren [44].

### **2.4.5 Veränderung der Membraneigenschaften durch die LbL-Beschichtung**

Aus der Literatur [5,12,14,51] ist bekannt, dass die LbL-Modifizierung nicht nur die Filtrations- und Trenneigenschaften der Membran verändert, sondern auch die Membraneigenschaften. So können neben der Permeabilität und dem Trennverhalten auch die Porengröße bzw. der MWCO, die Oberflächenbeschaffenheit, die Oberflächenladung und die Hydrophilie durch die Beschichtung beeinflusst werden.

#### **Permeabilität und Rückhalt**

Die Permeabilität und der Rückhalt für bestimmte Substanzen eignen sich dafür, die Filtrations- und Trenneigenschaften einer modifizierten Membran zu überprüfen und den Einfluss der Beschichtung auf diese Parameter deutlich zu machen. Je nach Membran und Beschichtung kann die LbL-Modifizierung verschiedene Ziele haben, beispielsweise können UF-Membranen so modifiziert werden, dass sie einen möglichst hohen Rückhalt für zweiwertige Ionen aufweisen und sich ihr Trennverhalten somit in den Bereich von NF-Membranen verschiebt. Adusumilli und Bruening (2009) erreichten dabei mit einer Beschichtung mit 4-6 DL PSS/PDADMAC einer PES-Flachmembran einen Sulfatrückhalt von ca. 90% [12]. Huang et al. (2018) konnten ebenfalls bei der Beschichtung von PES-Membranen mit 1-6 DL PAA/Chitosan Glutaraldehyd einen Sulfatrückhalt von 90% und einen 60%igen Rückhalt für  $MgCl_2$  und NaCl nachweisen. Dabei zeigten sie auch, dass eine Behandlung mit Hitze oder ein chemisches Cross-Linking zu einer höheren Stabilität der Schichten führte. [52] Menne et al. (2016) konnten mit monolithischen Keramikmembranen mit einer Beschichtung von 1-3 DL PDADMAC/PSS ebenfalls einen hohen Sulfatrückhalt von 80-90% erreichen. Die keramischen Membranen haben dabei einen zusätzlichen Vorteil, da sie regenerierbar sind. Nach dem Abtrag der Beschichtung durch hoch

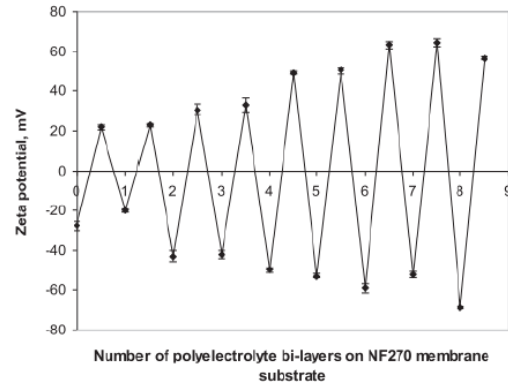
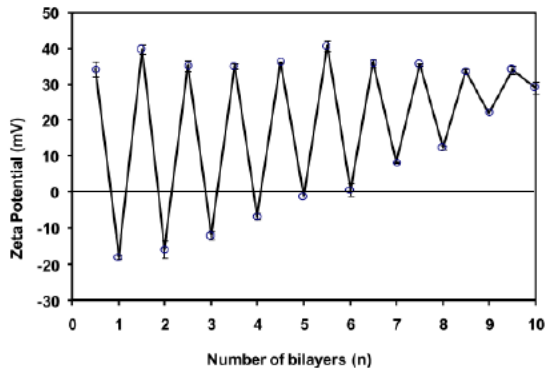
konzentrierte Salzlösungen und Hypochlorit konnte die Beschichtung erneut aufgebracht werden und erreichte danach eine vergleichbare Performance. [10] Auch auf der PES-UF-Membran der Firma Pentair X-Flow konnte Menne et al. (2016) einen Sulfatrückhalt von 80-90% feststellen, der je nach Beschichtungsflux bei 1-4 DL erreicht wurde. Gleichzeitig zeigte sich in den Versuchen auch, dass die Permeabilität durch die Beschichtung stark abnahm und von ca.  $120 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  vor der Beschichtung auf  $9-18 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  nach der Modifizierung sank. [49]

### **Porengröße**

Eine wichtige Größe zur Charakterisierung von Membranen ist die Porengröße bzw. der MWCO. UF-Membranen haben i.d.R. einen MWCO von 1-100 kDa, wohingegen NF-Membranen einen MWCO von  $>200 \text{ Da}$  haben [15]. Durch die LbL-Beschichtung von UF-Membranen verschiebt sich nicht nur das Trennverhalten der Membranen in Richtung NF-Membranen, sondern auch ihr MWCO. Menne (2017) wies nach, dass nach der Beschichtung von PES-UF-Kapillarmembranen mit 8 DL PDADMAC/PSS ein MWCO von  $250 \text{ Da}$  erreicht wurde [14]. Auch für keramische Aluminium-Hohlfasermembranen mit einem ursprünglichen Porendurchmesser von  $100 \text{ nm}$  reduzierte sich der MWCO durch die Beschichtung mit 6 DL PDADMAC/PSS stark und nahm nach der Modifizierung einen Wert von  $240 \text{ Da}$  an [10].

### **Oberflächenladung**

Die Oberflächenladung lässt sich wie zuvor beschrieben mit Hilfe des Zetapotentials messen, welches sich abhängig von der Beschichtung der Membran ändert. Dabei wird in der Literatur ein genereller Zickzack-Trend bei der Einzelbeschichtung beschrieben, abhängig von dem Polyelektrolyten, der die Beschichtung abschließt [12,13,53,54]. Dabei spielen das Membranmaterial, die für die Beschichtung verwendeten Polyelektrolyte und die Beschichtungsbedingungen eine entscheidende Rolle für das resultierende Zetapotential. Adusumilli und Bruening (2009) zeigten in ihrer Forschung, dass mit PDADMAC/PSS beschichtete PES-UF-Flachmembranen mit zunehmender Anzahl der Schichten eine Tendenz zu weniger negativen Zetapotentialen haben (Abbildung 18a). Ab 6 DL hatten die folgenden Schichten ein positives Zetapotential, unabhängig davon, ob ein Polykation oder -anion die abschließende Polyelektrolytschicht war [12]. Im Gegensatz dazu zeigte Malaisamy et al. (2011), dass die ebenfalls mit PDADMAC/PSS modifizierte Nanofiltrationsmembran NF 270, eine deutliche Verschiebung zwischen positivem und negativem Zetapotential aufwies, bei der das Zetapotential mit der elektrostatischen Orientierung des abschließenden Polyelektrolyten übereinstimmt (Abbildung 18b). Mit zunehmender Anzahl der Schichten vergrößert sich die Differenz zwischen den Werten, von etwa  $-50 \text{ mV}$  bei 4 DL auf etwa  $-70 \text{ mV}$  bei 8 DL. [13] Dieses Verhalten des Zetapotentials konnte auch von Mulyati et al. (2013) bei der Beschichtung von Anionenaustauschermembranen mit PSS/PAH beobachtet werden [51].



(a)

(b)

Abbildung 18: Variation des Zetapotentials abhängig von der Anzahl der aufgetragenen Schichten für eine 100 kDa PES-Membran beschichtet mit PDADMAC/PSS (a) [12] und der NF 270 Membran beschichtet mit PDADMAC/PSS (b) [13].

Su et al. (2012) konnten nachweisen, dass neben weiteren Faktoren auch das Beschichtungsverfahren eine Rolle für das resultierende Zetapotential spielt. Sie untersuchten verschiedene Methoden der LbL-Beschichtung auf Polysulfon UF-Membranen mit den Polyelektrolyten PSS/PDADMAC (bei 0,5 M NaCl). Dabei stellten sie fest, dass bei der statischen Adsorption von einer Schicht PDADMAC das Zetapotential weiterhin negativ war, was auf die stärkere negative Ladung der Membran zurückgeführt wurde, die einige der positiv geladenen Aminogruppen des abgeschiedenen PDADMAC abschirmt. Bei einer Deposition von PDADMAC unter dynamischer Cross-Flow Filtration wurde dagegen nach einer Schicht ein hohes positives Zetapotential von etwa +55 mV erreicht. [11]

### Oberflächenbeschaffenheit

Mit Hilfe von mikroskopischen Untersuchungen können Rückschlüsse auf die Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit durch die LbL-Modifizierung gezogen werden. Eine Möglichkeit dabei ist die Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic force microscopy, AFM), bei der eine sehr kleine, scharfe Spitze die Membranoberfläche mit konstanter Kraft abtastet. Aus dem Querschnitt der AFM Bilder können dann die Porosität, die Porengröße und die Oberflächenrauheit bestimmt werden. Eine andere Technik ist die Rasterelektronenmikroskopie (REM), die ebenfalls die Oberflächenbeschaffenheit einer Membran beschreiben kann. [24,26]

Su et al. (2012) untersuchten den Beschichtungsprozess mit PSS/PDADMAC modifizierten PS Membranen. Dabei zeigten sie in AFM Untersuchungen, dass Membranen, die mit der dynamisch-statischen Beschichtung modifiziert wurden, die geringste Oberflächenrauigkeit aufwiesen, und so bessere Antifouling Eigenschaften hatten als Membranen, die mit einer anderen Beschichtungsweise modifiziert wurden, da glattere Membranen weniger anfällig sind für Fouling. [11]

Auch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen können Informationen über die Veränderung der Oberflächenbeschaffenheit durch die LbL-Modifizierung liefern. Su et al. (2012) zeigten in ihrer Studie, dass die Beschichtung von PS Membranen mit PDADMAC/PSS zu einer Änderung der Oberfläche führt, die abhängig vom Beschichtungsverfahren leichte Unterschiede aufweist (Abbildung 19). Die unbeschichtete PS Membran hat Poren im Bereich 5-10 nm (Abbildung 19a). Nach der statischen Beschichtung mit 5 DL sind diese nicht mehr erkennbar (b), es hat sich eine gleichmäßige Oberfläche

gebildet. Die dynamische Beschichtung mit 4 DL zeigt dagegen eine weniger gleichmäßige Oberfläche mit einigen Unebenheiten (c). Diese könnten Gelformation der Polyelektrolyte sein, die durch die schnelle Ablagerung unter Druck während der dynamischen Beschichtung entstanden sind. Die Kombination, also die statisch-dynamische Beschichtung (d), weist eine glattere Oberfläche auf, erreicht allerdings nicht die Gleichmäßigkeit der statischen Beschichtung. [11]

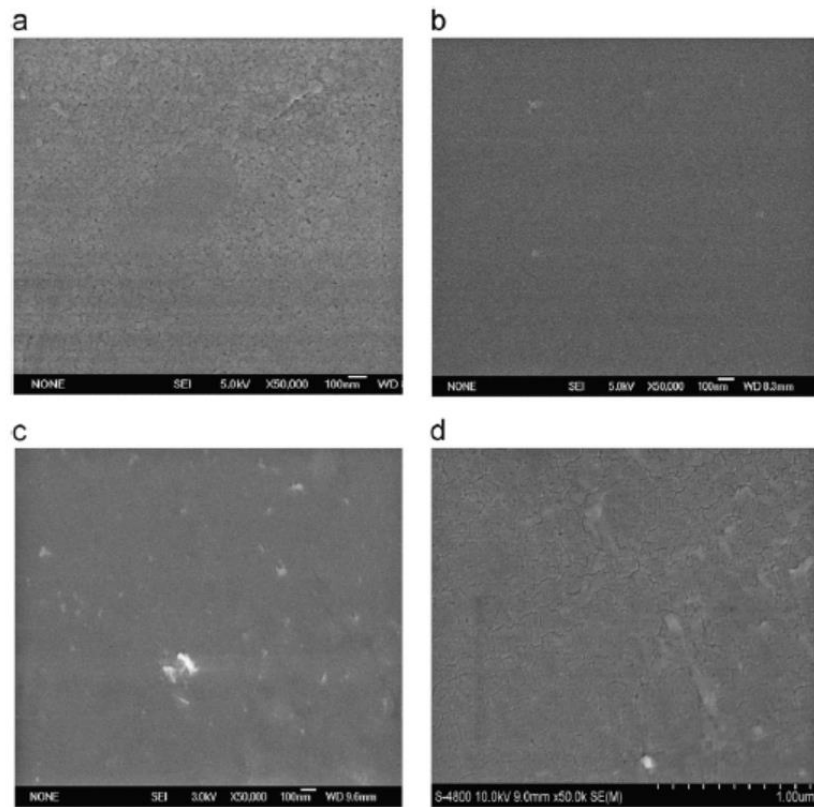
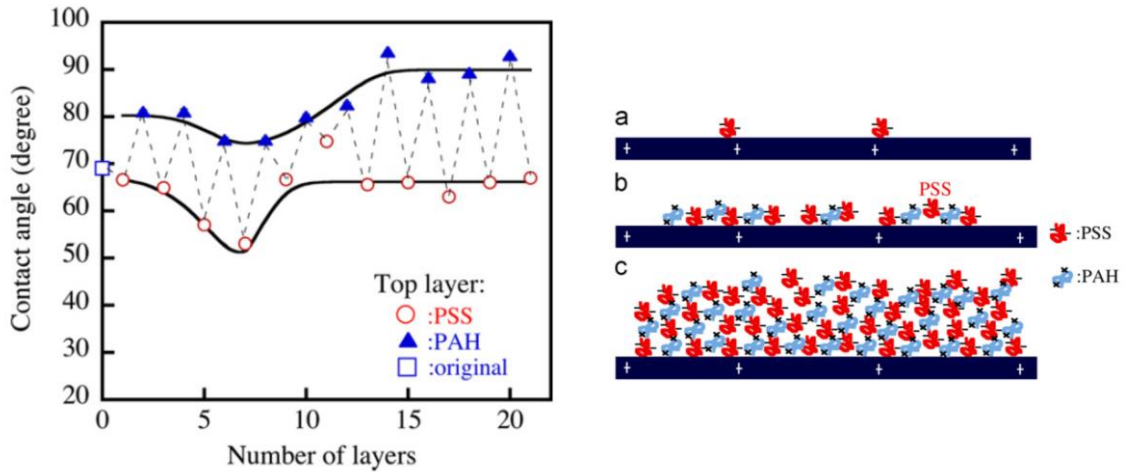


Abbildung 19: REM Bilder der unbeschichteten PS Membran (a) und der mit PSS/PADAMAC beschichteten PS Membranen, modifiziert mit der statische Beschichtung (b), der Cross-Flow dynamische Beschichtung (c) und der Cross-flow dynamisch-statische Beschichtung (d) [11].

### Hydrophilie/Hydrophobie

In der Wasseraufbereitung werden hydrophile Membranen eingesetzt, um einen möglichst hohen Wasserfluss zu garantieren. Durch die LbL-Modifizierung kann auch die Hydrophilie der Membran beeinflusst werden. Mulyati et al. (2013) bestimmten die Kontaktwinkel für Anionenaustauscher Membranen (AMX), die mit PSS/PAH beschichtet wurden, und stellten diese in Abhängigkeit der aufgetragenen Schichten dar (Abbildung 20a). Dabei lässt sich ein genereller Trend erkennen, die mit PAH abgeschlossenen Schichten haben, im Vergleich zu der unbeschichteten Membran und den mit PSS abgeschlossenen Schichten, einen 15-20° höheren Kontaktwinkel, sind also deutlich hydrophober als die mit PSS abgeschlossenen Membranen. Auch lässt sich eine Verringerung des Kontaktwinkels in den ersten Schichten (bis Schicht 7) erkennen, danach steigt der Kontaktwinkel etwas und verändert sich ab Schicht 13 nicht mehr signifikant. Mulyati et al. begründen dieses Verhalten mit dem Aufbringen der Schichten auf die Membran, schematisch dargestellt in Abbildung 20b. Während in den ersten Schichten die Membran noch nicht vollständig mit den Polyelektrolyten bedeckt ist, ändert sich

der Kontaktwinkel abhängig von dem Polyelektrolyten der obersten Schicht. Etwa ab Schicht 15 ist die Membranoberfläche vollständig mit Polyelektrolyten bedeckt und der Kontaktwinkel ändert sich auch bei weiterer Beschichtung nicht mehr. [51]



(a)

(b)

Abbildung 20: Kontaktwinkel für LbL modifizierte AMX Membranen, beschichtet mit PSS/PAH (a) und Schema der Multilayer Beschichtung (b), a: Repräsentation der ersten Schicht, b: Repräsentation von 7 Schichten, c: Repräsentation von mehr als 15 Schichten [51].

Su et al. (2012) belegten, dass bei mit PDADMAC/PSS modifizierten PS Membranen der Kontaktwinkel vom obersten Polyelektrolyten abhängig ist. Dabei wurden für die mit PDADMAC abgeschlossenen Schichten Kontaktwinkel von ca. 75° gemessen, wohin gegen die Kontaktwinkel für PSS abgeschlossene Schichten eine deutlich hydrophilere Membran zeigten und Werte von ca. 30° erreichten. Im Gegensatz zu den Ergebnissen von Mulyati et al. (2013) [51] blieb der Kontaktwinkel für die Beschichtung mit beiden Polyelektrolyten konstant und veränderte sich mit zunehmender Beschichtung bis 5 DL nicht signifikant. [11]

### 3 Material und Methoden

#### 3.1 Verwendete Materialien

In den folgenden Kapiteln werden die in dieser Arbeit verwendeten Materialien beschrieben. Dazu gehören neben den in den Versuchen angewandten Chemikalien alle Labor- und Analysegeräte, einschließlich der zugehörigen Software sowie die Spezifikationen der verwendeten Membranen.

##### 3.1.1 Chemikalien

Alle im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Chemikalien sind in Tabelle 3 angegeben, inklusive Molekulargewicht und Hersteller.

Tabelle 3: Liste der verwendeten Chemikalien.

| Chemikalie                                              | Molekulargewicht<br>[g/mol] | Hersteller                                   |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------|----------------------------------------------|
| Bariumchlorid Dihydrat<br>( $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ )      | 244,27                      | Riedel-de-Haen AG, D-30926 Seelze            |
| Calciumchlorid Dihydrat<br>( $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ )     | 147,02                      | Carl Roth GmbH & Co. KG, D-76185 Karlsruhe   |
| Citronensäure Monohydrat<br>( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ )  | 210,14                      | Carl Roth GmbH & Co. KG, D-76185 Karlsruhe   |
| Dextran from <i>Leuconostoc mesenteroides</i>           | 150.000                     | Sigma-Aldrich Chemie GmbH, D-89555 Steinheim |
| Hohlohsee Wasser                                        | -                           | Proben-ID HO29                               |
| Magnesiumsulfat Heptahydrat<br>( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) | 246,48                      | Carl Roth GmbH & Co. KG, D-76185 Karlsruhe   |
| Natriumnitrat ( $NaNO_3$ )                              | 84,99                       | Carl Roth GmbH & Co. KG, D-76185 Karlsruhe   |
| Natriumcarbonat ( $Na_2CO_3$ )                          | 105,99                      | Merck KGaA, D-64271 Darmstadt                |
| Natriumchlorid ( $NaCl$ )                               | 58,44                       | Carl Roth GmbH & Co. KG, D-76185 Karlsruhe   |
| Natriumhydrogencarbonat<br>( $NaHCO_3$ )                | 84,01                       | Carl Roth GmbH & Co. KG, D-76185 Karlsruhe   |
| Natriumhydroxid 2N ( $NaOH$ )                           | -                           | Carl Roth GmbH & Co. KG, D-76185 Karlsruhe   |
| Natriumsulfat ( $Na_2SO_4$ )                            | 142,04                      | Carl Roth GmbH & Co. KG, D-76185 Karlsruhe   |
| Poly(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC)          | ~400.000 – 500.000          | Sigma-Aldrich Chemie GmbH, D-89555 Steinheim |

|                                                     |                                           |                                              |
|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Poly-(natrium-4-styrolsulfonat) (PSS)               | ~1.000.000                                | Sigma-Aldrich Chemie GmbH, D-89555 Steinheim |
| Polyethylenglykol (PEG)                             | 200, 300, 400, 600, 1500, 70.000, 100.000 | Sigma-Aldrich Chemie GmbH, D-89555 Steinheim |
| Polyethylenglykol (PEG)                             | 1000, 2000, 6000, 10.000, 20.000, 35.000  | Merck KGaA, D-64271 Darmstadt                |
| Salzsäure 0,2 N (HCl)                               | -                                         | Merck KGaA, D-64271 Darmstadt                |
| Schwefelsäure 96% (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ) | -                                         | Carl Roth GmbH & Co. KG, D-76185 Karlsruhe   |
| Kaliumhydroxid (KOH)                                | 56.11                                     | Carl Roth GmbH & Co. KG, D-76185 Karlsruhe   |
| Kaliumchlorid (KCl)                                 | 74.56                                     | Carl Roth GmbH & Co. KG, D-76185 Karlsruhe   |

### 3.1.2 Hohlohsee Wasser

Für die DOC-Untersuchungen wurde Hohlohsee Wasser verwendet. Der Hohlohsee ist ein Moorsee, der im Schwarzwald in Deutschland in einem Schutzgebiet ca. 1000 m über dem Meeresspiegel liegt. Das hier verwendete Hohlohsee Wasser wurde von den Mitarbeitern des Engler-Bunte-Instituts Karlsruhe, Deutschland, am 17. Juni 2015 beprobt (Proben-ID HO29), sofort versandt und wird bei 4°C im Dunkeln gelagert. Die Zusammensetzung des Wassers ist in Tabelle 4 zusammengefasst, der TOC und DOC wurde durch Benecke (2018) [55] bestimmt, die Konzentrationen der anorganischen Substanzen wurden mit ICP-OES oder IC durch das Engler-Bunte-Institut, Karlsruhe bestimmt.

*Tabelle 4: Zusammensetzung des Hohlohsee Wassers, nach 0,45 µm Filtration (Proben-ID HO29); Bestimmung der anorganischen Substanzen durch das Engler-Bunte-Institut, Karlsruhe, Bestimmung des TOC/DOC durch Benecke (2018) [55].*

| TOC      | DOC      | EC    | Al              | Br              | Ca              | Cl    | F      | Fe              | K     |
|----------|----------|-------|-----------------|-----------------|-----------------|-------|--------|-----------------|-------|
| mg/L     | mg/L     | µS/cm | mg/L            | mg/L            | mg/L            | mg/L  | mg/L   | mg/L            | mg/L  |
| 23,5±0,7 | 21,8±2,6 | 34,0  | 0,105           | <0,25           | 0,791           | 2,0   | <0,1   | 0,250           | 0,007 |
| Mg       | Mn       | Na    | NO <sub>2</sub> | NO <sub>3</sub> | PO <sub>4</sub> | S     | Si     | SO <sub>4</sub> | Zn    |
| mg/L     | mg/L     | mg/L  | mg/L            | mg/L            | mg/L            | mg/L  | mg/L   | mg/L            | mg/L  |
| 0,145    | 0,084    | 0,500 | <0,1            | <0,1            | <0,25           | 0,402 | <0,040 | 0,4             | 0,043 |

Alle Lösungen und Proben wurden bis zur Verwendung bzw. Analyse im Dunkeln bei 4°C gelagert.

### 3.1.3 Polyelektrolyte

Die in dieser Arbeit verwendeten Polyelektrolyte sind das Polykation Poly-(diallyldimethylammoniumchlorid) (PDADMAC) und das Polyanionen Poly-(natrium-4-styrolsulfonat) (PSS) der Firma Sigma Aldrich (Abbildung 21). PDADMAC wurde mit einem Molekulargewicht von 400.000–500.000 g/mol, in einer 20 wt % Lösung verwendet, PSS lag als Pulver vor, mit einem Molekulargewicht von 1.000.000 g/mol.

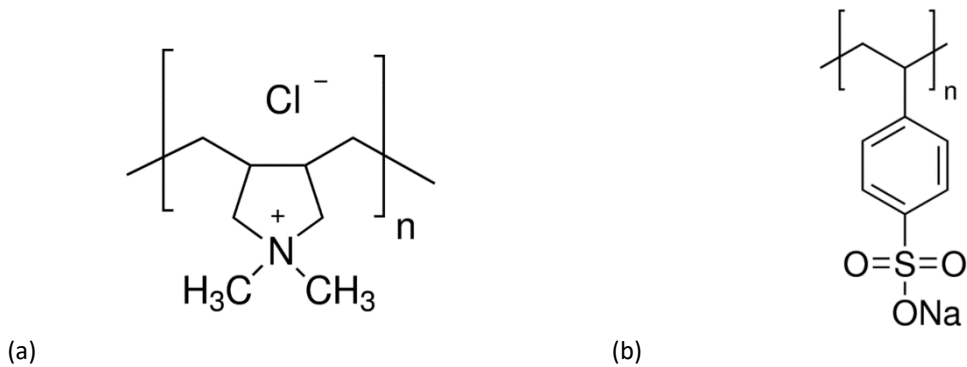


Abbildung 21: Chemische Struktur der verwendeten Polyelektrolyte PDADMAC (a) und PSS (b) [56].

### 3.1.4 Laborgeräte

Die verwendeten Labor- und Messgeräte sind in Tabelle 5 angegeben, alle weiteren verwendeten Geräte gehören zur gängigen Laborausstattung.

Tabelle 5: Liste der verwendeten Labor- und Messgeräte.

| Gerät                               | Hersteller                                              | Typ                                   | Toleranz / Messbereich |
|-------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------------|------------------------|
| Amicon-Zellen                       | Millipore Corporation, Billerica, USA                   | Stirred Cells 8200                    | -                      |
| Druckmessumformer                   | WIKA Alexander Wiegand SE & Co. KG, D-63911 Klingenberg | A-10                                  | ± 0,5 % der Spanne     |
| Filtrationszelle für Flachmembranen | Sterlitech, 22027 70th Avenue S, Kent, WA 98032-1911 US | Cross Flow Test Cell (CF042)          | -                      |
| GPC-Säule                           | Agilent Technologies, D-76337 Waldbronn                 | PL aquagel-OH MIXED-M 8 µm 300x7,5 mm | 1000 – 500.000 Da      |
|                                     |                                                         | PL aquagel-OH 20 5 µm 300x7,5 mm      | 100-20.000 Da          |

|                                 |                                                     |                                   |                |
|---------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------|----------------|
| Ionenchromatographie            | Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG, D-70794 Filderstadt | ECO IC                            | n.a.           |
| Küvette                         | Hach-Lange GmbH, D-40549 Düsseldorf                 | 1-Zoll-Küvette                    | n.a.           |
| LC-OCD                          | DOC-Labor GmbH, D-76229 Karlsruhe                   | -                                 | -              |
| Leitfähigkeitsmessgerät         | WTW GmbH, D-82362 Weilheim                          | Cond 340i                         | ± 0,5 %        |
| Nanocoater                      | Surflay Nanotec GmbH, D-12489 Berlin                | -                                 | n.a.           |
| pH-Meter                        | SI Analytics, D-55122 Mainz                         | Schott Instruments Handylab 1     | n.a.           |
| Pumpen                          | ProMinent GmbH, D-69123 Heidelberg                  | Magnetdosierpumpe gamma/ L        | -5 bis +10 %   |
| RI-Detektor                     | Agilent Technologies, D-76337 Waldbronn             | PL-GPC 50 differential refractive | n.a.           |
| Spektralphotometer              | Hach-Lange GmbH, D-40549 Düsseldorf                 | DR 5000 UV-VIS                    | ± 5 %          |
| SurPASS Electrokinetic Analyzer | Anton Paar GmbH, A-8054 Graz, Austria               | Version 1.0                       | -              |
| TOC Analyzer                    | Shimadzu Europa GmbH D-47269 Duisburg               | TOC-V CPH/CPN Version 2.00        | CV within 1.5% |
| Waage                           | KERN & Sohn GmbH, D-72336 Balingen                  | FCB 6K0.5                         | ± 0,5 g        |

### 3.1.5 Software

In Tabelle 6 sind die verwendeten Software Programme aufgelistet und die Funktion / das zugehörige Gerät genannt.

*Tabelle 6: Liste der verwendeten Software.*

| Software                   | Hersteller                            | Funktion                                                  |
|----------------------------|---------------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| Attract                    | Anton Paar GmbH, A-8054 Graz, Austria | Monitoring und Steuerung der Zetapotentialmessung         |
| BALANCE CONNECTION SCD 4.0 | KERN & Sohn GmbH, D-72336 Balingen    | Erfassung und Aufzeichnung der übermittelten Waagen-Daten |

|                      |                                                             |                                                                                  |
|----------------------|-------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| ChromCALC            | DOC-Labor GmbH, D-76229<br>Karlsruhe                        | Auswertung der LC-OCD Daten                                                      |
| MagICNet             | Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG,<br>D-70794 Filderstadt      | Erfassung und Auswertung der<br>Daten der Ionenchromatographie                   |
| MS Excel             | Microsoft Corporation, USA-WA<br>98052-6399                 | Tabellenkalkulationsprogramm                                                     |
| Surftens 4.5         | OEG GmbH                                                    | Auswertung der<br>Kontaktwinkelmessung                                           |
| TUHH Mess_4-13       | TUHH-Forschungswerkstatt<br>Elektrotechnik, D-21073 Hamburg | Erfassung und Visualisierung der<br>von den Drucksensoren<br>übermittelten Daten |
| Ventilsteuerprogramm | Surflay Nanotec GmbH,<br>D-12489 Berlin                     | Ventilsteuerung des Nanocoaters                                                  |
| WinTV 7              | Hauppauge Computer Works GmbH                               | Bilderfassung für<br>Kontaktwinkelbestimmung                                     |

### 3.1.6 Membranen

#### 3.1.6.1 Multibore Membranen

Die verwendeten Hohlfaser Membranen mit mehreren Kapillaren waren die Multibore® Membranen (Abbildung 22a) der Firma INGE GmbH/Dupont (Greifenberg, Germany). Die Multibore Membranen sind PES-Ultrafiltrationsmembranen mit einer Porengröße von ca. 20 nm bzw. einem MWCO von 100 kDa (Herstellerangaben), die inside-out betrieben werden. Die Membranen haben sieben Kapillaren je Membranfaser, jede mit einem Durchmesser von 1,5 mm (MB 1.5) oder 0,9 mm (MB 0.9). Dabei unterscheiden sich die Membranen nur im Kapillardurchmesser, alle anderen Membraneigenschaften sind gleich. In den Versuchen in Kapitel 4.3 wurde die MB 1.5 verwendet, in allen anderen Versuchen die MB 0.9. Die Kapillaren sind in einer Bienenwabenstruktur angeordnet, wodurch die Membran eine hohe mechanische Stabilität aufweist. Die pH-Toleranz liegt laut Herstellerangaben im Bereich von pH 1 bis pH 13.

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Versuche wurden Labormodule (Abbildung 22b) von 25-30 cm Länge verwendet, was einer Membranfläche von ca. 60 cm<sup>2</sup> entspricht.



Abbildung 22: Foto der Multibore Membranen der Firma Inge/Dupont (a) [57], Foto der verwendeten Labormodule der Multibore Membranen (b).

### 3.1.6.2 Flachmembranen

Die verwendeten Flachmembranen sind in Tabelle 7 aufgelistet, dabei sind weitere Informationen über den Membrantyp, die Ladung und den MWCO bzw. die Porengröße angegeben. In der Spalte „Bezeichnung“ ist die Abkürzung zu finden, mit der die Membranen im Folgenden bezeichnet werden.

Tabelle 7: Bezeichnung, Hersteller und Membraneigenschaften der verwendeten Flachmembranen.

| Membran                                           | Bezeichnung | Hersteller                                                               | Membrantyp<br>p | MWCO /<br>Porengröße | Ladung  |
|---------------------------------------------------|-------------|--------------------------------------------------------------------------|-----------------|----------------------|---------|
| NADIR UP 150<br>Polyethersulphone<br>(PES)        | UP150       | MICRODYN-<br>NADIR GmbH                                                  | UF              | 150 kDa              | negativ |
| PAN 15/013                                        | PAN         | Helmholtz-<br>Zentrum<br>Geesthacht,<br>Institute of<br>Polymer Research | UF              | 0.01 µm              | negativ |
| NADIR UV 150<br>Polyvinylidene<br>Fluoride (PVDF) | PVDF        | MICRODYN-<br>NADIR GmbH                                                  | UF              | 150 kDa              | negativ |
| ROTI Nylon Plus                                   | ROTI+       | Carl Roth GmbH +<br>Co. KG                                               | MF              | 0.45 µm              | positiv |
| ROCHE Nylon<br>Membranes                          | Roche+      | Roche Diagnostics<br>GmbH                                                | MF              | 0.45 µm              | positiv |

Die Membranfläche entsprach bei den Filtrationsversuchen in den Amicon-Zellen 29 cm<sup>2</sup>, in der Filtrationsanlage 42 cm<sup>2</sup>.

### 3.2 LbL-Beschichtung

#### 3.2.1 Beschichtung der Kapillarmembranen

Die Kapillarmembranen wurden vor der Beschichtung mit min. 1 L Reinstwasser gespült, um mögliche Rückstände von der Membran zu entfernen.

Für die Beschichtung der Multibore Membranen wurde der Nanocoater (Abbildung 23) verwendet, ein Beschichtungsgerät der Firma Surflay Nanotec GmbH (Berlin), das extra für die Beschichtung von Kapillarmembranen entwickelt wurde. Der Nanocoater verfügt über insgesamt 8 Ventile, wobei zwei für die Spülungen mit Wasser verwendet werden, die anderen sechs für Polyelektrolytlösungen verwendet werden können.

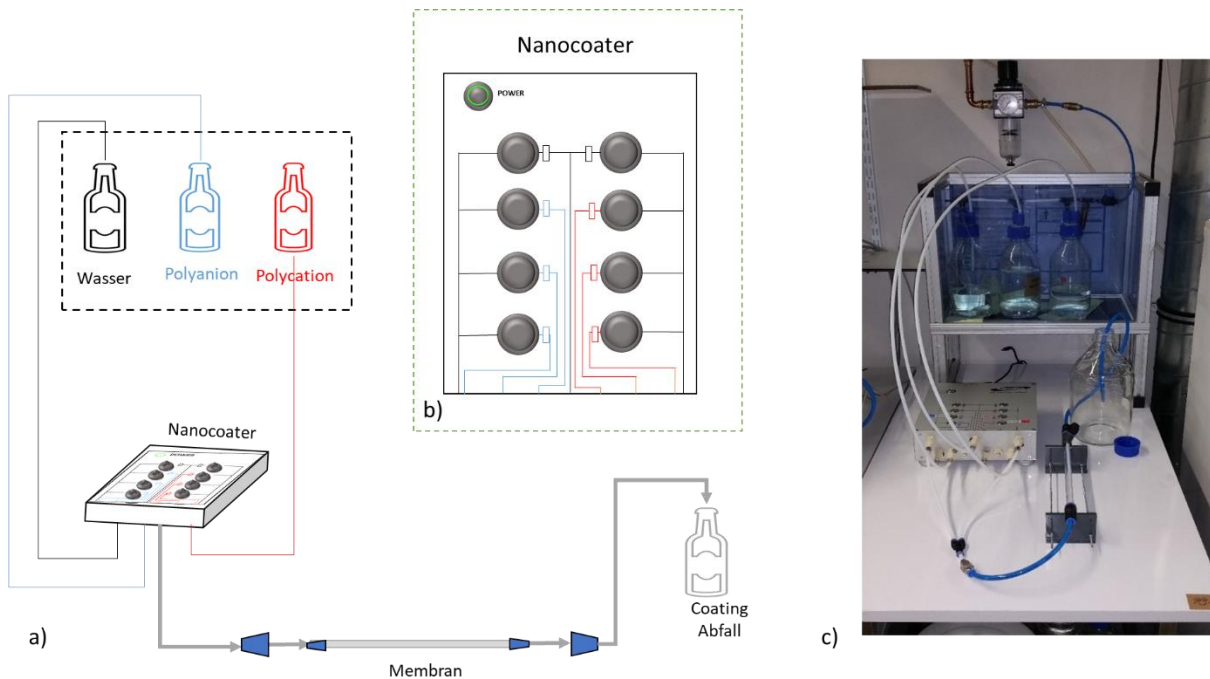


Abbildung 23: Schematische Darstellung des Beschichtungsaufbaus für Multibore Membranen (a), des Nanocoaters (b), Foto des gesamten Beschichtungsaufbaus (c).

Auf der einen Seite des Nanocoaters wurden die Flaschen mit den Polyelektrolytlösungen bzw. Reinstwasser angeschlossen, auf der anderen Seite das Membranmodul (Abbildung 23 a/c). Auf die Flaschen wurde ein Druck von 1 bar aufgebracht, so dass, wenn sich ein Ventil öffnet, die Lösung aus der Flasche durch den Nanocoater und anschließend durch die Membran fließen konnte. Über das Ventilsteuerprogramm des Nanocoaters konnten die einzelnen Ventile vom Computer aus angesteuert werden. Neben der Einzelansteuerung konnte auch eine Abfolge von Ventilöffnungen bzw. -schließungen zeitlich gesteuert werden, so dass eine festgelegte Reihenfolge und Zeitdauer für eine kontinuierliche und reproduzierbare Beschichtung sorgte.

Die Beschichtung wurde nach dem Schema in Abbildung 24 durchgeführt. Zunächst wurde die Membran 10 Sekunden lang mit der Polyelektrolytlösung durchströmt. Anschließend wurden alle Ventile geschlossen, so dass eine Kontaktzeit die Adsorption der Polyelektrolyten an der Membran ermöglichte. Nach der ersten Kontaktzeit wurde die Membran ein weiteres Mal mit demselben PE

durchströmt, um sicher zu stellen, dass die Membran an jeder Stelle vollständig mit dem Polyelektrolyten benetzt ist. Die anschließende, zweite Kontaktzeit war halb so lang wie die erste. Die Kontaktzeit wurde zunächst auf 10 + 5 Minuten festgelegt (Versuche Kapitel 4.3.1 - 4.3.4). Nach Versuchen mit einer reduzierten Kontaktzeit zeigte sich, dass vergleichbare, bzw. bessere Ergebnisse erreicht werden konnten wenn eine Kontaktzeit von 2 + 1 Minute verwendet wurde. Im Folgenden wurden dann nur noch die kürzeren Kontaktzeiten genutzt. Nach der zweiten Kontaktzeit wurde die Membran mit Reinstwasser gespült, um die überschüssige Polyelektrolytlösung aus der Membran zu entfernen. Dieser Cycle wurde anschließend für den anderen Polyelektrolyten wiederholt. Die Beschichtung mit beiden Polyelektrolyten entspricht einer Doppelschicht. Nach der abgeschlossenen Beschichtung wurden die Membranen in Reinstwasser im Dunkeln bei 4°C gelagert.

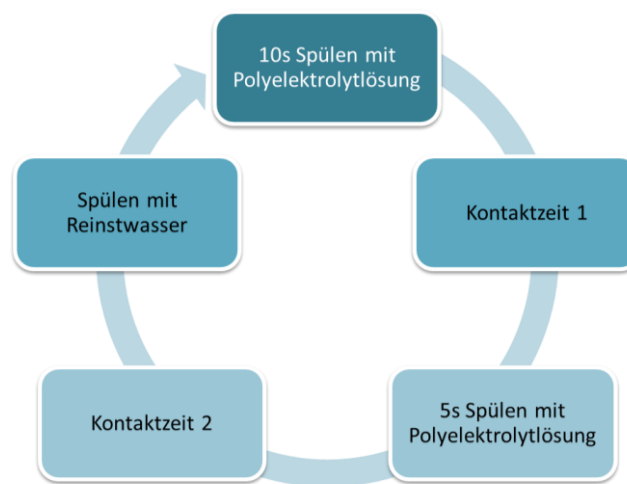


Abbildung 24: Beschichtungsverfahren für Multibore Membranen für eine Einzelschicht eines Polyelektrolyten.

### 3.2.2 Beschichtung der Flachmembranen

Die Flachmembranen wurden vor der Beschichtung mind. 24 h in Reinstwasser gelagert, um das Schwellverhalten der Membran zu berücksichtigen und mögliche Produktionsrückstände oder Kontaminationen von der Membranoberfläche zu entfernen.

Anschließend wurden die Flachmembranen mit Hilfe des *Dip-Coatings* beschichtet. Diese Methode ist aus der Literatur bekannt und wird neben dem *Spin-Coating* und dem *Spray-Coating* eingesetzt [5]. Dabei werden die Flachmembranen abwechselnd in die Polyelektrolytlösungen gedippt, wobei die positiv bzw. negativ geladenen Polyelektrolyte homogen an der Membranoberfläche angelagert werden. Die Beschichtung für eine Doppelschicht ist in Abbildung 25 dargestellt: Die hier verwendeten Membranen wurden zuerst 5 Minuten in die PDADMAC Lösung gegeben, danach für eine Minute in Reinstwasser und dann 5 Minuten in die PSS Lösung. Dies bildet eine Doppelschicht und wurde je nach Beschichtungsziel mehrfach wiederholt, bis die gewünschte Schichtanzahl aufgebracht war. Zwischen den einzelnen PE Lösungen erfolgte ein Spülschritt mit Reinstwasser, um überschüssige Polyelektrolyte von der Membran abzuwaschen. Für die positiv geladenen MF-Membranen wurde die Beschichtung

angepasst, und als erste Schicht wurde das negativ geladene PSS aufgebracht. Nach der Beschichtung wurden die Membranen bei 4°C im Dunkeln in Reinstwasser aufbewahrt.

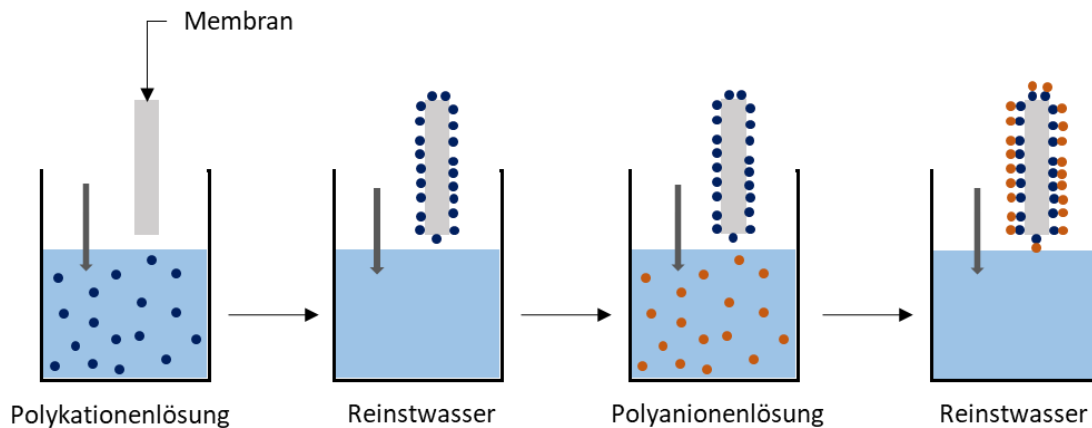


Abbildung 25: Schematische Darstellung des Beschichtungsvorgangs für Flachmembranen für eine Doppelschicht mit der Dip-Coating Methode.

### 3.3 Filtration

#### 3.3.1 Laboranlage Kapillarmembranen

Die Filtrationsanlage für die Multibore Membranen (Abbildung 26) ist eine selbst konstruierte Laboranlage für die in dieser Arbeit verwendeten 30 cm langen Labormodule. Die Anlage konnte sowohl im Dead-End als auch im Cross-Flow Modus betrieben werden. Dabei wurde von einem Feedtank (1) mit Hilfe einer Pumpe (2) das Feedwasser durch die Membran (4) gepumpt. Das Permeat wurde aufgefangen (5) und mittels einer elektronischen Laborwaage (6) in Abständen von 5s aufgezeichnet. Über die Gewichtszunahme pro Zeit konnte der Flux nach Formel (10) berechnet werden. Das Retentat wurde in den Feedtank rezirkuliert. Zur Bestimmung des TMPs wurde der Druck von drei Drucksensoren (3) aufgezeichnet, am Membraneingang, am Membranausgang und auf der Permeatseite. Der Druck konnte dabei über ein Feinreguliertventil (7) gesteuert werden. Für Rückspülversuche wurde eine zweite Pumpe installiert, die von der Permeatseite Wasser durch die Membran filtrieren konnte.

Die Versuche mit unbeschichteten Membranen wurden im Dead-End Modus durchgeführt, die Versuche für beschichtete Membranen im Cross-Flow, mit einer Ausbeute von 25%. Die Versuche in Kapitel 4.3 wurden bei einer Überströmgeschwindigkeit von 0,02 m/s durchgeführt. Um die Überströmgeschwindigkeit für die Rückhalteversuche in Kapitel 4.4 zu erhöhen, wurde ein größerer Pumpenkopf eingebaut, so dass für diese Versuche eine Überströmgeschwindigkeit von ca. 0,2-0,3 m/s erreicht wurde.

Die Rückspülversuche der Multibore Membran wurden ebenfalls in der Laboranlage durchgeführt. Dabei wurden die Membranen von der Permeatseite aus mit Reinstwasser beaufschlagt. Die Rückspülung wurde für eine Minute bei 2,5 bar Druck durchgeführt.

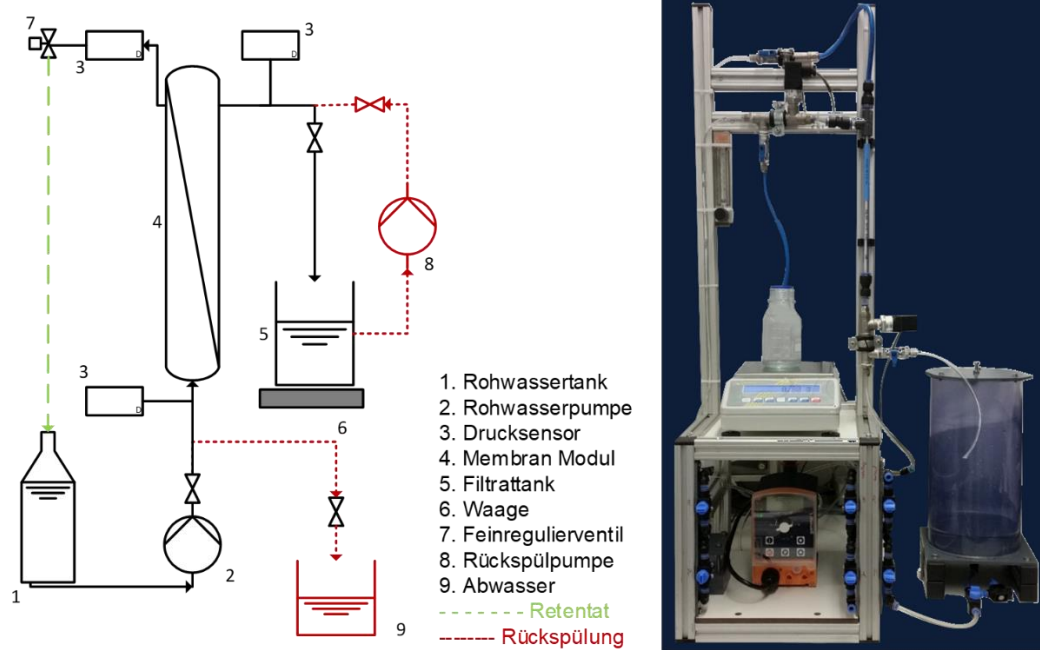


Abbildung 26: Schematische Darstellung (a) und Foto (b) der Filtrationsanlage für Multibore Membranen.

### 3.3.2 Filtration Flachmembranen

Versuche mit Flachmembranen wurden in zwei verschiedenen Setups durchgeführt: in einer Filtrationsanlage und in gerührten Filtrationszellen, den sogenannten Amicon-Zellen (Stirred Cells 8200, Millipore Corporation, Billerica, USA). Im Folgenden werden beide Aufbauten genauer beschrieben.

#### Amicon-Zellen

Die ersten Membranfiltrationsversuche (Ergebnisse in Kapitel 4.1) erfolgten in den Amicon® Filtrationszellen. Dies sind gerührte Filtrationszellen ( $V_{\max} = 0,2 \text{ L}$ ), die im Dead-End bei einem Druck von bis zu 5 bar betrieben werden können, die Membranfläche betrug  $29 \text{ cm}^2$ . Eine schematische Darstellung des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 27 dargestellt. Als Vorlagebehälter für die Filtrationszelle diente ein Druckkessel ( $V=5 \text{ L}$ ) aus Edelstahl, der an eine Druckluftleitung angeschlossen war. Mit einem regelbaren Druckminderer mit Manometer konnte der Druck eingestellt und eine konstante transmembrane Druckdifferenz erzeugt werden. Die zu filtrierende Lösung konnte wahlweise von dem Druckkessel oder der Amicon-Zelle durch den aufbrachten Druck durch die Membran filtriert werden. Für die Untersuchung der Reinstwasserpermeabilität wurde das Wasser im Druckkessel vorgelegt und durch die Membran filtriert. Für die Rückhalteversuche wurden 200 ml einer 100 mg/L Sulfatlösung in der Amicon-Zelle vorgelegt und filtriert. Dabei wurde ein magnetischer Rührer in die Zelle eingebaut, um die Akkumulation von Substanzen an der Membranoberfläche zu reduzieren und einen Cross-Flow Betrieb zu simulieren. Die Filtrationen in den Amicon-Zellen wurden für die unbeschichteten Membranen bei 0,2 bar durchgeführt, für die mit 8 DL beschichteten Membranen bei 2,5 bar. Das Permeat wurde aufgefangen und mittels einer elektronischen Laborwaage in Abständen von 5s aufgezeichnet, über deren Datenaufzeichnung konnte der Flux und die Permeabilität berechnet werden.

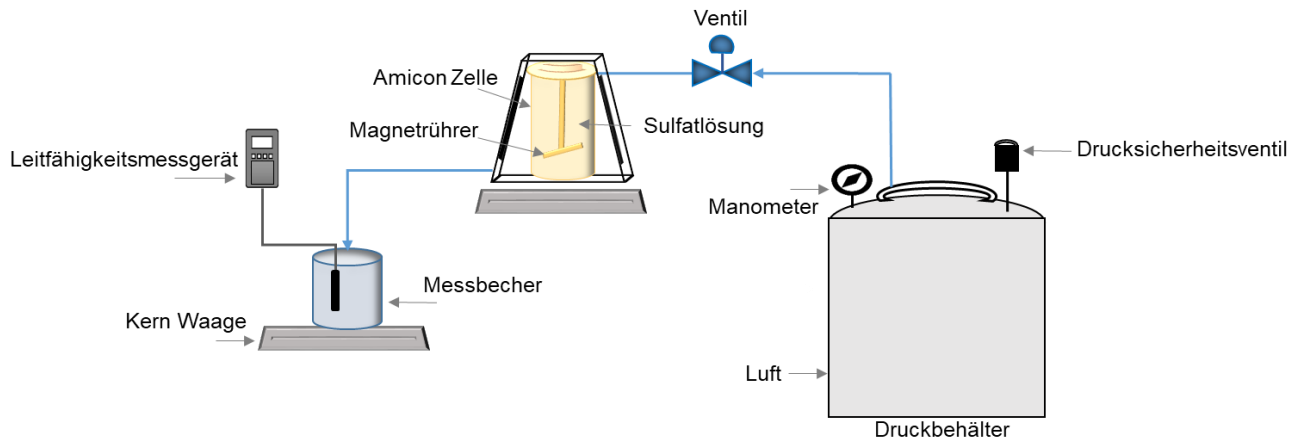


Abbildung 27: Schematische Darstellung des Versuchsaufbaus der Filtration mit Amicon-Zellen.

### Filtrationsanlage Flachmembran

Die weiteren Filtrationsversuche der Flachmembranen wurden in der Filtrationsanlage durchgeführt, die in Kapitel 3.3.1 beschrieben ist. Dabei wurde anstelle der Kapillarmembran eine Filtrationszelle für Flachmembranen, die Cross Flow Test Cell (CF042) von Sterlitech, mit einer Membranfläche von 42 cm<sup>2</sup> eingebaut. Die Betriebsbedingungen wurden dabei ähnlich gewählt wie die der Kapillarmembran, was zu einer Überströmgeschwindigkeit von ca. 0,01 m/s führte. Der Betrieb erfolgte im Cross-Flow, bei einer Ausbeute von 25%. Auch hier wurde der TMP entsprechend Tabelle 8 an die Beschichtung angepasst.

### 3.3.3 Filtrationsversuche

#### 3.3.3.1 Bestimmung des normierten Fluxes

Für die unbeschichteten Membranen wurde der normierte Flux im Dead-End Modus aufgezeichnet, dieser entspricht der Reinstwasserpermeabilität der Membranen. Nach der Beschichtung wurde jede Membran zunächst mit 1L Reinstwasser gespült, um mögliche Beschichtungsrückstände zu entfernen. Danach wurde der Filtrationsversuch begonnen, bei dem die Reinstwasserpermeabilität bestimmt wurde bzw. Ionen- oder DOC-Rückhalt bestimmt wurden. Dabei konnte über die Aufzeichnung der Permeatmenge über die Waage und mit Hilfe des aufgezeichneten Drucks der TMP nach Formel (9), der Flux nach Formel (10) und die Permeabilität bzw. der normierte Flux nach Formel (11) bestimmt werden. Der normierte Flux ist für alle Versuche auf 1 bar normiert.

Der normierte Flux wurde bei den Versuchen zu verschiedenen Beschichtungsparametern (Kapitel 4.3) während der Filtration der Sulfatlösung aufgezeichnet. Bei den Versuchen mit der Flachmembran sowie den Versuchen zum Ionen- und DOC-Rückhalt der Multibore Membran (Kapitel 4.4) wurde der normierte Flux während der Filtration von Reinstwasser aufgezeichnet und entspricht somit der Reinstwasserpermeabilität.

Mit zunehmender Anzahl an PE-Schichten erhöhte sich der hydraulische Widerstand der modifizierten Membran, so dass für die Einzelbeschichtungen der TMP mit steigender Schichtzahl erhöht werden musste. In Tabelle 8 sind die Werte für die verwendeten Drücke angegeben.

Tabelle 8: Verwendete TMP für die Einzelbeschichtung der Membranen.

| Anzahl der DL [-] | Druck [bar] |
|-------------------|-------------|
| 0 – 1,5           | 0,2 - 0,5   |
| 2                 | 1           |
| 2,5               | 1,5         |
| 3 – 4,5           | 2           |
| 5 – 8,5           | 2,5         |

Generell wurden die Filtrationen bei so geringen Drücken wie möglich durchgeführt, da der Betrieb bei geringem TMP einen der wichtigsten Vorteile der LbL modifizierten Membranen darstellt. Während für die ersten Schichten noch ein ähnlicher Druck verwendet werden konnte wie bei der unbeschichteten Membran, musste der Druck ab 2 Schichten erhöht werden, um einen annähernd konstanten Flux beizubehalten. Dieser lag bei den mit PSS abgeschlossenen Schichten bei ca.  $35 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ , bei den mit PDADMAC abgeschlossenen Schichten durchschnittlich etwas höher bei ca.  $50 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$ .

### 3.3.3.2 Untersuchung von Ionenrückhalt und DOC-Rückhalt

Die durchgeführten Versuchsreihen zum Rückhalt verschiedener Ionen und DOC hatten das Ziel, den spezifischen Rückhalt der LbL modifizierten Membranen zu untersuchen. Die Rückhalte-Untersuchungen für die Ionen- und DOC-Rückhalte wurden außer in den ersten Versuchen (Kapitel 4.1) in der zuvor beschriebenen Filtrationsanlage mit den Multibore Membranen bzw. Flachmembranen durchgeführt. Dabei wurde für alle Filtrationen ein Feed von 400 ml vorgelegt und eine 100 ml Permeatprobe genommen, was einer Ausbeute von 25% entspricht. Um sicherzustellen, dass in der Anlage nur die zu untersuchende Lösung war und die Ergebnisse nicht durch Reinstwasser oder einer vorher verwendeten Lösung verfälscht wurden, wurde die Anlage jeweils mit der zu filtrierenden Lösung durchgespült. Durch die Bestimmung der Konzentration der zu untersuchenden Substanz im Feed und im Permeat konnte mit Formel (12) der Rückhalt berechnet werden. Soweit nicht anders angegeben, wurden die Filtrationsversuche drei Mal durchgeführt.

#### Bestimmung des Sulfatrückhaltes

Die Filtration für die Untersuchung des Rückhaltes eines zweiwertigen Anions erfolgte mit einer 100 mg/L Sulfat Lösung aus Magnesiumsulfat Heptahydrat in Reinstwasser. Sulfat, als zweiwertiges Anion, wird von NF-Membranen i.d.R. sehr gut zurückgehalten, von UF-Membranen dagegen so gut wie gar nicht. Der Sulfatrückhalt der LbL modifizierten Membranen diente somit als Orientierungswert im Vergleich zum Rückhalt in NF-Membranen. Die Filtration wurde für jede Membran durchgeführt und zeigte nach den ersten Erfahrungen auch, ob der für eine bestimmte Beschichtung typische Sulfatrückhalt erreicht werden konnte, oder ob eine Beschichtung nicht funktioniert hatte oder die Membran beschädigt war.

### Bestimmung von Ionenrückhalten

Für die Untersuchungen der Ionenrückhalte wurden verschiedene Salze verwendet, um den Einfluss der Ladung des Co- und des Gegenions auf den Rückhalt zu untersuchen. Diese Versuche wurden ausschließlich mit den Multibore Membranen durchgeführt. Die verwendeten Salze sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Die Lösungen wurden jeweils mit einer Ionenstärke von 4,16 mmol/L angesetzt, was der Ionenstärke einer 100 mg/L Magnesiumsulfatlösung entspricht.

Tabelle 9: Liste der verwendeten Einzellösungen.

| Salzverbindung  | Chemisches Symbol               | Dimensionslose Charakteristik |
|-----------------|---------------------------------|-------------------------------|
| Magnesiumsulfat | MgSO <sub>4</sub>               | (2:2)                         |
| Natriumsulfat   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | (1:2)                         |
| Calciumchlorid  | CaCl <sub>2</sub>               | (2:1)                         |
| Natriumchlorid  | NaCl                            | (1:1)                         |
| Natriumnitrat   | NaNO <sub>3</sub>               | (1:1)                         |

Zusätzlich zu den Einzellösungen wurden auch Mischungen aus zwei Salzen verwendet, sog. binäre Lösungen. Die verwendeten binären Lösungen sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Die Lösungen wurden ebenfalls mit einer Ionenstärke von 4,16 mmol/L angesetzt.

Tabelle 10: Liste der verwendeten binären Lösungen.

| Salzverbindungen                 | Chemische Symbole                                   | Dimensionslose Charakteristik |
|----------------------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------|
| Magnesiumsulfat + Natriumchlorid | MgSO <sub>4</sub> + NaCl                            | (2:2) + (1:1)                 |
| Natriumsulfat + Natriumchlorid   | Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + NaCl              | (1:2) + (1:1)                 |
| Magnesiumsulfat + Natriumsulfat  | MgSO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | (2.2) + (1:2)                 |
| Calciumchlorid + Natriumchlorid  | CaCl <sub>2</sub> + NaCl                            | (2:1) + (1:1)                 |
| Natriumchlorid + Natriumnitrat   | NaCl + NaNO <sub>3</sub>                            | (1:1) + (1:1)                 |

### Bestimmung des DOC-Rückhaltes

Die Untersuchungen zum DOC-Rückhalt wurden sowohl für die Flachmembranen, als auch für die Multibore Membranen durchgeführt. Um ein natürliches Wasser zu untersuchen, wurde als Feed Hohlohsee Wasser verwendet. Da der Moorsee sehr hohe DOC-Konzentrationen von  $21,8 \pm 2,6$  mg/L aufweist, wird das Wasser häufig für experimentelle Untersuchung von Membranen als natürliche Quelle von aquatischem NOM verwendet [55]. Die Feed Lösung, die in den Versuchen verwendet

wurde, war eine 1:4 Verdünnung des Hohlohsee Wassers. Die Verdünnung wurde mit Reinstwasser vorgenommen. Die Filtration wurde wie oben beschrieben durchgeführt und die Feed- und Permeatproben mittels UV-Vis Absorptionsspektroskopie und LC-OCD analysiert.

### 3.3.3.3 Ionen Analytik

#### Sulfat Analytik

Die Bestimmung der Sulfatkonzentration im Feed und in den Permeatproben erfolgte für die Sulfatlösungen mit Hilfe der Leitfähigkeitsmessung mit dem Gerät Condi 340i der Firma WTW GmbH. Die Sulfat Konzentration steht bis zu einer Konzentration von 1000 mg/L Sulfat in einem linearen Zusammenhang mit der Leitfähigkeit, so dass die Konzentration direkt aus den Leitfähigkeitsmessungen bestimmt werden konnte. Zusätzlich wurde Sulfat photometrisch mit dem DR 5000 UV-VIS der Firma Hach-Lange GmbH gemessen. Die photometrische Bestimmung basiert dabei auf der Fällungsreaktion des Sulfates mit Barium gemäß Gleichung (15).



Dabei fällt das sich bildende Bariumsulfat als weißer Feststoff aus und kann photometrisch erfasst und mit Hilfe einer hinterlegten Kalibriergeraden in eine Sulfatkonzentration umgerechnet werden. Zur Verhinderung der Bildung von Bariumcarbonat ( $BaCO_3$ ), wurde der pH-Wert der Probe durch die Zugabe von Zitronensäure auf einen Wert von ca. 2 herabgesetzt. Die anschließende Messung im Photometer erfolgte in einer 1-Zoll-Küvette und wurde zweifach reproduziert.

#### Ionen Analytik

Die Analyse der Mischlösungen wurde für die Anionen mit einer Ionenchromatographie der Deutsche Metrohm GmbH & Co. KG durchgeführt. Der ECO IC detektierte dabei die in der Trennsäule fraktionierten Ionen mittels eines Leitfähigkeits- und eines UV/VIS-Detektors. Die Kationen Analytik wurde im Zentrallabor der Technischen Universität Hamburg mittels ICP-MS durchgeführt.

### 3.3.3.4 DOC-Analytik

Die DOC-Konzentration wurde jeweils mit UV-Vis Absorptionsspektroskopie und LC-OCD analysiert. Im Folgenden werden nun die beiden Analysemethoden genauer beschrieben.

#### SAK-Messungen

Die Analyse mittels UV-Vis Absorptionsspektroskopie erfolgte bei einer Wellenlänge von 254 nm und 436 nm, es wird der Spektrale Absorptionskoeffizient (SAK) bestimmt, im Folgenden als SAK 254 und SAK 436 bezeichnet. Dabei fällt die Wellenlänge des SAK 436 in den Bereich des sichtbaren Lichtspektrums, bei dem Huminstoffe das Licht absorbieren, was zu einer gelb-braunen Farbe führt, die in natürlichen Gewässern beobachtet werden kann. Die Wellenlänge des SAK 254 fällt hingegen in den ultravioletten Bereich. Bei dieser Wellenlänge absorbieren die  $\pi$ -Elektronen Licht, was auf das Vorhandensein von aromatischen, carbonylischen und carboxylischen Elektronensystemen hinweist. [58] Für beide Wellenlängen wurde eine Kalibriergerade erstellt, mit der die Verringerung des SAK 245 und des SAK 436 in den Proben berechnet werden konnte. Die Kalibrierungen wurden mit fünf Proben mit Verdünnungsfaktoren von 5, 10, 20, 50 und 100 erstellt.

### LC-OCD Analytik

Die LC-OCD-UVD dient der Fraktionierung von NOM mit Hilfe der Größenausschlusschromatographie, ein Schema der LC-OCD-UVD ist in Abbildung 28 dargestellt. Eine Wasserprobe wird mit der mobilen Phase in die schwache Kationenaustauschersäule injiziert und die NOM-Fractionen werden mit dem UV-Detektor (UVD) nachgewiesen. Anschließend wird die Probe im Grätzel-Dünnschichtreaktor durch UV-Bestrahlung oxidiert, was den DOC-Nachweis im Detektor für organischen Kohlenstoff (OCD) ermöglicht. Ein Teil der Probe wird in einem Bypass zum organischen Stickstoffdetektor (OND) geleitet. Die Trennprozesse, die in der LC-OCD-UVD eine Rolle spielen, sind neben dem Größenausschluss auch die Ionenwechselwirkung und hydrophobe Wechselwirkungen [59].

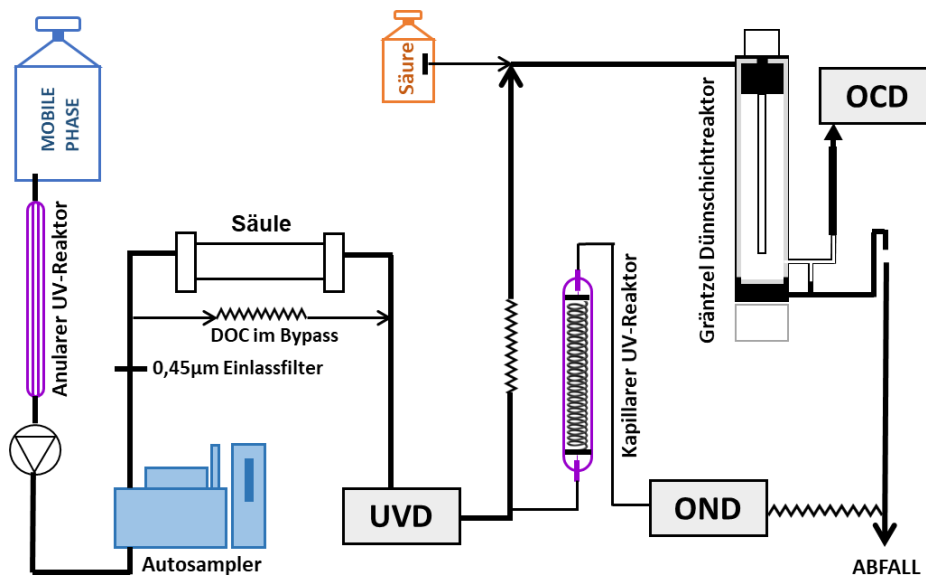


Abbildung 28: Schematische Darstellung der LC-OCD-UVD, abgeändert nach [60].

In Abbildung 29 ist ein typisches NOM Chromatogramm für ein Oberflächenwasser dargestellt. Dabei zeigen die verschiedenen, farbcodierten Fraktionen eine Annäherung an die Retentionszeit der verschiedenen NOM Bestandteile und können zur Identifizierung dieser in der analysierten Probe verwendet werden.

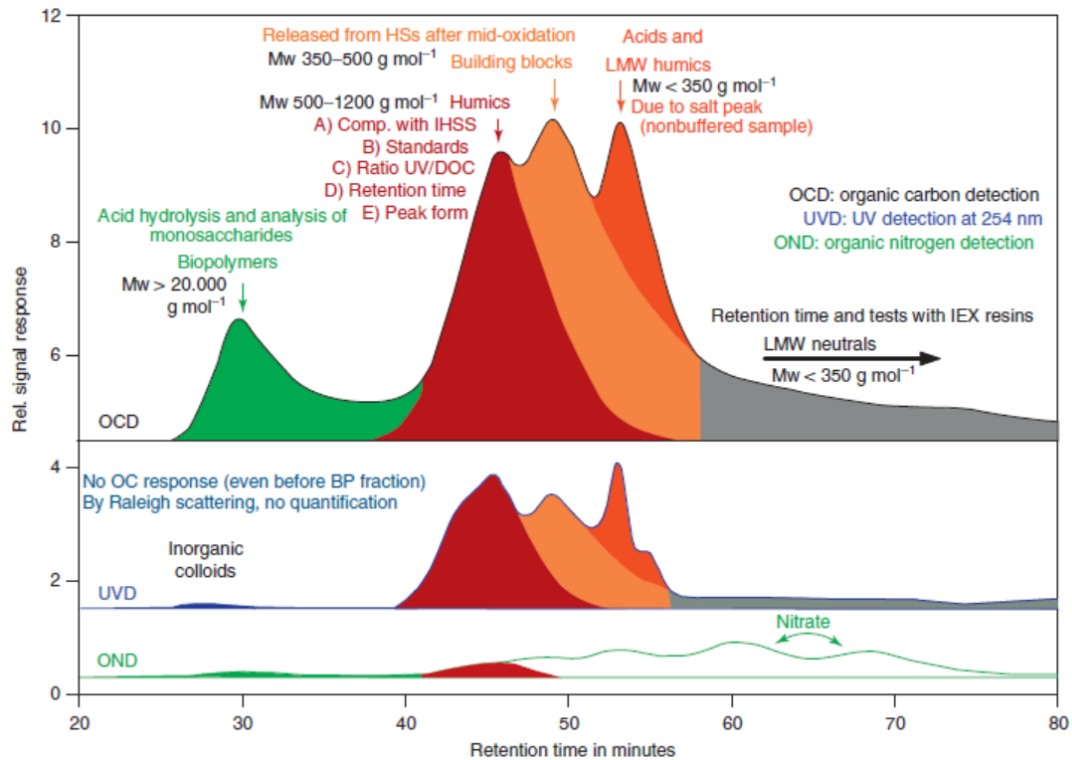


Abbildung 29: Typisches NOM Chromatogramm eines Oberflächenwassers [61].

Die größeren Moleküle mit Molekulargewichten  $>20.000 \text{ g/mol}$ , wie z.B. die Biopolymere haben die kürzeste Retentionszeit und werden schon nach etwa 30 Minuten eluiert (grüner Bereich). Der rote Bereich zeigt die Substanzen mit Molekulargewichten von  $500 - 1200 \text{ g/mol}$  an, wie die Huminstoffe, die eine Retentionszeit zwischen 40 – 50 Minuten aufweisen. Dabei können verschiedene Huminstoffe unterschiedliche Elutionszeiten haben, beispielsweise werden Huminsäuren bei 43,4 Minuten eluiert, während Fulvinsäuren bei 46,7 Minuten eluiert werden. Substanzen mit Molekulargewichten von  $350 - 500 \text{ g/mol}$  werden durch den hellorange Bereich dargestellt. Sie werden nach den Huminstoffen und vor den niedermolekularen Säuren (LMW) eluiert. Die niedermolekularen Säuren, durch den kleinen dunkelorange Peak dargestellt, umfassen anionische Verbindungen mit Molekulargewichten unter  $350 \text{ g/mol}$ . Die längste Retentionszeit haben die LMW-Neutralstoffe mit einem Molekulargewicht  $<350 \text{ g/mol}$ . Dazu gehören die LMW-Alkohole, Aldehyde, Ketone, Zucker und Aminosäuren, die bei etwa 60 Minuten oder später nachgewiesen werden. [60]

### 3.4 Membrancharakterisierung

#### 3.4.1 Zetapotentialmessungen

Die Zetapotentialmessungen wurden mit dem SurPASS Electrokinetic Analyzer der Fa. Anton Paar durchgeführt. Für die Multibore Membranen musste dafür eine Messmethode entwickelt werden, da es vom Hersteller keine geeignete Messkammer gibt. Die Methodenentwicklung wird in Kapitel 4.2.1.1 detailliert beschrieben.

### 3.4.1.1 Messung von Flachmembranen

Damit die Ergebnisse der Multibore und Flachmembranen vergleichbar sind, wurden beide Messmethoden mit der Streaming Potential Methode durchgeführt. Die Flachmembran wurde vor der Messung mind. 24h in Wasser eingelegt, um das Schwellverhalten der Membranen zu berücksichtigen. Für die Messung wurde die Flachmembran auf den Probenhaltern fixiert und an die Messelektroden des Geräts angeschlossen. Der Spalt zwischen den beiden Membranoberflächen wurde auf einen Abstand zwischen 100  $\mu\text{m}$  und 110  $\mu\text{m}$  eingestellt, um den benötigten Druckgradienten während der Messung zu erreichen. Der pH-Wert der Testlösung wurde mit KOH auf 9,0 und die Leitfähigkeit mit KCl auf 15 mS/cm eingestellt. Nach der Spülung der Messzelle mit dem Elektrolyten, wurden die Titrationschritte mit HCl zwischen 0 und 3 ml gewählt, sodass der pH-Bereich zwischen 9 und 3 geprüft werden konnte. Die Messung des Streaming Potentials erfolgte an den zuvor eingestellten pH-Werten, dabei wurde die Messung zweimal bei der Durchströmung von rechts und zweimal bei der Durchströmung von links aufgezeichnet. Das Zetapotential wurde dann mit der Software Attract (Fa. Anton Paar), basierend auf der Helmholtz-Smoluchowski-Gleichung berechnet. In den Ergebnissen sind die Mittelwerte der vier Messungen mit der Standardabweichung gezeigt. Jede Messung wurde mindestens einmal repliziert, in den Ergebnissen ist beispielhaft eine Messung dargestellt, die anderen Messungen sind im Anhang zu finden.

### 3.4.2 Bestimmung des MWCO

Für die Bestimmung des MWCO wurden Polyethylenglykol (PEG) und Dextran Standards unterschiedlichen Molekulargewichts verwendet, der Einfachheit halber werden sie im Folgenden als PEGs bezeichnet. Diese wurden mit Hilfe zwei verschiedener Analysegeräte analysiert, der Gelpermeationschromatographie (GPC) und der LC-OCD, für die im Rahmen dieser Arbeit eine Methode zur Bestimmung des MWCO entwickelt wurde.

#### GPC Methode

Der Trennungsmechanismus der GPC beruht auf der Technik der Substanztrennung auf Grund ihrer Größe. Die GPC Säulen sind mit Polystyren Gel gefüllt, durch die die Lösung mit den zu trennenden Substanzen mit Hilfe eines Lösungsmittels geleitet wird. Für die Trennung der hier verwendeten PEGs wurde Reinstwasser verwendet. Nach der Auftrennung der Substanzen in den GPC Säulen werden diese mit einem Brechungsindex (engl. *refractive index* (RI)) Detektor detektiert und als Peak dargestellt.

Für die MWCO Bestimmung wurden Mischungen aus mehreren PEGs hergestellt, mit je 1 g/L PEG. Bei der Herstellung der Mischungen wurde beachtet, dass die Peaks der einzelnen PEGs sich nicht überschneiden. Die Mischungen wurden als Feed verwendet und im Cross-Flow über die Multibore Membranen filtriert. Die ersten ml wurden verworfen, danach eine Probe von 20 ml genommen und mit der GPC analysiert. Nach der Analyse wurde die Fläche unter den PEG Kurven bestimmt und der Rückhalt für jeden PEG berechnet.

Für PEGs mit höherem Molekulargewicht (>20.000 Da) war die Messung in einer Mischung nicht möglich, da die Peaks sich überlappten und nicht klar getrennt werden konnten. Die PEGs wurden einzeln über die Multibore Membranen filtriert (beginnend mit dem kleinsten Molekulargewicht) und danach einzeln in der GPC gemessen.

### LC-OCD Methode

Für die Messung der PEGs mit der LC-OCD Methode wurden zunächst die einzelnen PEGs in einer Konzentration von 5 mg/L mit der LC-OCD analysiert. Die PEGs >20.000 Da konnten nicht detektiert werden, daher wurden in den folgenden Versuchen nur die PEGs 200-20.000 Da verwendet. Für folgende Versuche wurde eine Mischung aus allen 10 PEGs (200, 300, 400, 600, 1.000, 1.500, 2.000, 6.000, 10.000 und 20.000 Da) mit einer Konzentration von je 5 mg/L der PEGs hergestellt. Die Lösung wurde unter den zuvor beschriebenen Bedingungen im Cross-Flow über die Flachmembranen filtriert, die ersten ml verworfen und 20 ml des Permeats aufgefangen. Die Feed und Permeatproben wurden anschließend 1:10 verdünnt und in der LC-OCD gemessen. Um die Fluktuation möglichst gering zu halten, wurden die LC-OCD Kurven mit der Gauss Funktion gemäß Gleichung (16) gefittet.

$$f(x) = A_G \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (16)$$

Die Signalantwortwerte  $f(x)$  wurden mit den Variablen  $A_G$  für die Amplitude,  $\mu$  für den Erwartungswert,  $\sigma$  für die Varianz und  $x$  für die Retentionszeiten berechnet [62]. Diese wurden mit dem Problemlöser-Tool in Microsoft Office Excel angepasst.

### 3.4.3 Kontaktwinkelmessungen

Mit der Kontaktwinkelmessung kann die Hydrophilie bzw. Hydrophobie einer Oberfläche bestimmt werden. In dieser Arbeit wurde dazu die *Captive bubble* Methode verwendet, bei der eine Luftblase auf die in Wasser getauchte Membran platziert, gefilmt und anschließend vermessen wird. Die *Sessile Drop* Methode, bei der ein Wassertropfen auf der trockenen Membran platziert und der Kontaktwinkel zwischen Wassertropfen und Membranoberfläche gemessen wird, wurde für die LbL modifizierten Membranen als nicht geeignet erachtet. Für diese Methode muss die Membran getrocknet werden, dieser Vorgang zieht unweigerlich eine Veränderung der LbL-Schichten nach sich. Bei der Vermessung des Kontaktwinkels mit der *Sessile Drop* Methode könnte dann keine Aussage darüber getroffen werden, ob eine Veränderung des Kontaktwinkels durch die LbL-Beschichtung selbst hervorgerufen würde oder durch die Veränderung der Schichten durch die Trocknung.

Ein Schema des Versuchsaufbaus für die hier verwendete *Captive bubble* Methode ist in Abbildung 30 dargestellt. Das zu untersuchende Membranstück wurde mit doppelseitigem Klebeband auf den Probenhalter aufgeklebt, dabei wurden die Membranen nur mit Handschuhen angefasst, um jegliche Kontamination zu verhindern. Um alle Luftblasen zu entfernen, wurde das Reinstwasser in dem Probenbehälter 30 Minuten gerührt, danach wurde die Probe angebracht und ins Wasser getaucht. Die Lampe und die Kamera wurden so ausgerichtet, dass keine Schatten oder Spiegelungen entstanden. Dann wurden mit einer 10  $\mu\text{m}$  Spritze Luftblasen auf die Membran gesetzt. Ein weißes Papier hinter dem Probenbehälter sorgte dafür, dass die Luftblasen gut sichtbar waren. Das Programm WinTV 7 zeichnete einen Live Stream auf, aus dem im Anschluss die Bilder für die Auswertung geschnitten wurden (Abbildung 31).

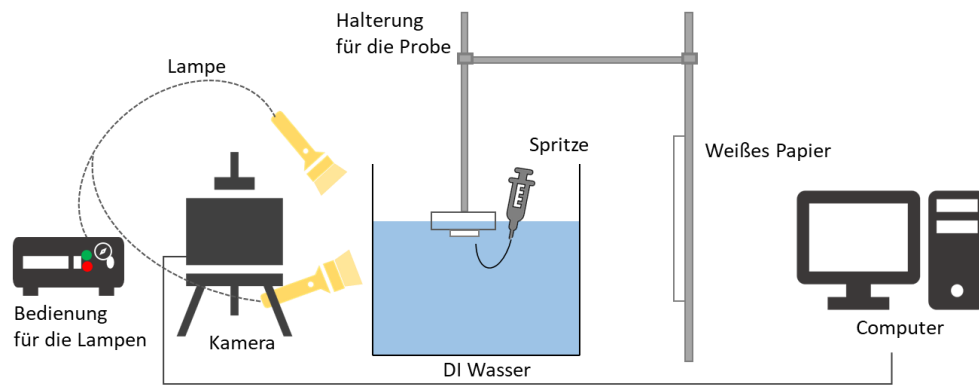


Abbildung 30: Schematische Darstellung des Aufbaus zur Kontaktwinkelmessung.

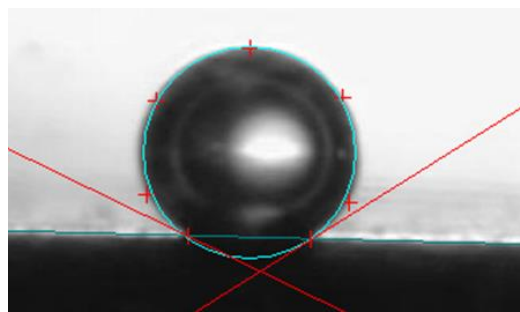


Abbildung 31: Kontaktwinkelbestimmung mittels Bildanalyse-Software.

Mit Hilfe der Software Surftrans 4.5 wurden die Bilder analysiert. Sieben Punkte wurden in gleichmäßigen Abständen von der linken zur rechten Grenzfläche von Luftblase und Membran gesetzt, woraus das Programm den linken und den rechten Kontaktwinkel berechnet hat. Dabei musste die Membran die Basislinie bilden. In allen Versuchen wurden mindestens drei Luftblasen pro Membran vermessen, so dass ein Mittelwert aus insgesamt sechs Werten gebildet werden konnte.

### 3.4.4 REM Analyse

Die Aufnahmen der Rasterelektronenmikroskopie wurden bei der Betriebseinheit Elektronenmikroskopie der Technischen Universität Hamburg durchgeführt. Die Membranproben wurden mit einer 5 nm Goldschicht besputtert und anschließend mit dem Rasterelektronenmikroskop *Zeiss Supra 55 VP FEG-SEM* analysiert. Auflösung, Spannung und Blende sind jeweils in den Aufnahmen aufgeführt.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

In den folgenden Unterkapiteln werden nun die Ergebnisse der durchgeführten Versuche dargestellt und diskutiert. Dabei wird zunächst die LbL-Beschichtung von polymeren Membranen betrachtet. Anschließend werden die modifizierten Membranen genauer charakterisiert, der Einfluss verschiedener Beschichtungsparameter auf die Membranperformance untersucht, sowie die Rückhaltemechanismen in den LbL modifizierten Membranen. Schlussendlich wird ein Vergleich zwischen den hier verwendeten LbL-Membranen und kommerziellen NF-Membranen gezogen.

### 4.1 Layer-by-Layer Beschichtung von Polymermembranen

#### 4.1.1 Einfluss der LbL-Beschichtung auf Permeabilität und Sulfatrückhalt

Für die Untersuchung verschiedener Membranen wurde eine negativ geladene PES-Multikapillar-Ultrafiltrationsmembran mit einem MWCO von 100 kDa ausgewählt, im Folgenden als Multibore Membran bezeichnet. Daneben wurden drei, ebenfalls negativ geladene UF-Flachmembranen mit einem ähnlichen MWCO (150 kDa) aus unterschiedlichen Materialien verwendet, eine PAN-, eine PVDF- und eine PES-Membran; die PES-Flachmembran wird im Folgenden als UP150 bezeichnet. Zusätzlich wurden zwei positiv geladene Polyamid-Mikrofiltrationsmembranen mit einem Porendurchmesser von 0,45  $\mu\text{m}$  verwendet, die als Roti+ und Roche+ bezeichnet werden.

Die Filtrationen wurden für die Flachmembranen in den Amicon-Zellen durchgeführt, für die Multibore Membran in der Filtrationsanlage. Die Filtrationen der unbeschichteten Membranen wurden im Dead-End Modus bei einem Druck von 0,2 bar durchgeführt. Zunächst wurde die Reinstwasserpermeabilität der unbeschichteten Membranen getestet, die Mittelwerte dreier Membranen sowie die Standardabweichung sind in Abbildung 32 dargestellt.

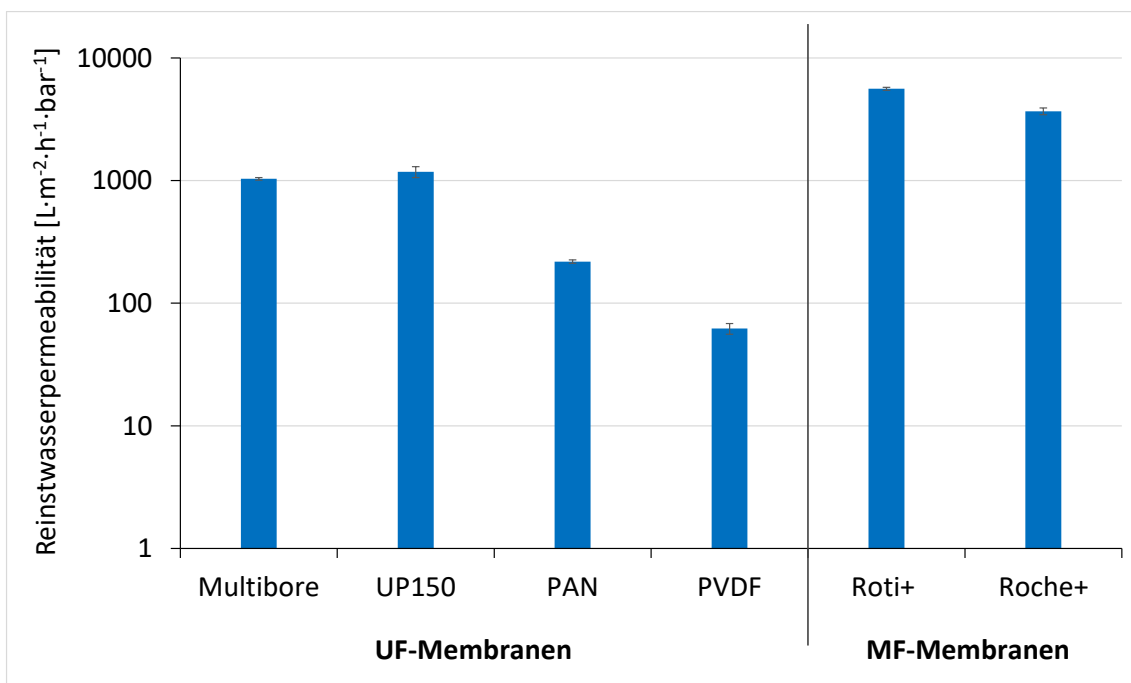


Abbildung 32: Reinstwasserpermeabilitäten der unbeschichteten polymeren UF- und MF-Membranen. Die Filtration erfolgte in Amicon-Zellen (Flachmembranen) bzw. der Laboranlage (Multibore Membran) im Dead-End Modus bei einem TMP von 0,2 bar.

Obwohl die Porengrößen nach Herstellerangaben ähnlich sind, unterschieden sich die UF-Membranen deutlich in ihren Reinstwasserpermeabilitäten. Die beiden PES-Membranen, Multibore und UP 150, wiesen Permeabilitäten im Bereich von 1030 bzw. 1200  $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  auf, wogegen die PAN-Membran mit 220  $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  schon deutlich niedriger und die PVDF-Membran mit nur 60  $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  die niedrigste Permeabilität zeigte. Die Permeabilität der Multibore Membran entspricht der Herstellerangabe, der eine Permeabilität von ca. 1000  $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  angibt [63]. Für die PES-Flachmembran UP150 und die PVDF-Membran UV150 ist vom Hersteller Microdyn-Nadir eine Permeabilität  $\geq 285 \text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  angegeben [64,65]. Diese konnte für die PVDF-Membran nicht erreicht werden, wohingegen sie für die UP150 deutlich höher lag. Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass die Filtrationsbedingungen, die hier verwendet wurden, von denen des Herstellers abwichen. Da die Filtrationsbedingungen bei den Flachmembranen in den hier durchgeführten Filtrationen gleich waren, wäre allerdings zu erwarten gewesen, dass sich auch die Permeabilität für die beiden Membranen vergleichbar ändert. Die MF-Membranen ROTI+ und Roche+ zeigten erwartungsgemäß im Vergleich zu den UF-Membranen sehr viel höhere Permeabilitäten von 5600 bzw. 3600  $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ .

Um den Einfluss der LbL-Beschichtung auf das Trennverhalten der Membranen zu überprüfen, wurde für alle modifizierten und unmodifizierten Membranen auch der Rückhalt einer Lösung aus zweiwertigen Ionen (Magnesiumsulfat) getestet. Bei keiner der unbeschichteten Membranen konnte unter den hier verwendeten Bedingungen ein signifikanter Rückhalt beobachtet werden.

Nach ersten Versuchen zur LbL-Beschichtung dieser Membranen wurde die *Standard coated membrane* mit den folgenden Beschichtungsparametern definiert: Polyelektrolyte: PDADMAC/PSS, 8 DL; pH-Wert: 5,8; zusätzliche Ionenstärke: 0,1 mol/L NaCl; atmosphärischer Druck; Beschichtungszeit: 3 Minuten für die Multibore Membranen, 5 Minuten für die Flachmembranen. In Kapitel 4.3 werden die Beschichtungsparameter noch genauer diskutiert. Alle UF- und MF-Membranen wurden nach den Parametern der *Standard coated membrane* beschichtet und anschließend mit Reinstwasser gespült. Die Flachmembranen wurden mit dem *Dip-Coating-Verfahren* beschichtet, die Multibore Membranen wurden, wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben, automatisiert mit dem Nanocoater beschichtet. Nach der Beschichtung wurde erneut die Reinstwasserpermeabilität gemessen (Abbildung 33), dabei wurde der Druck auf 2,5 bar erhöht.

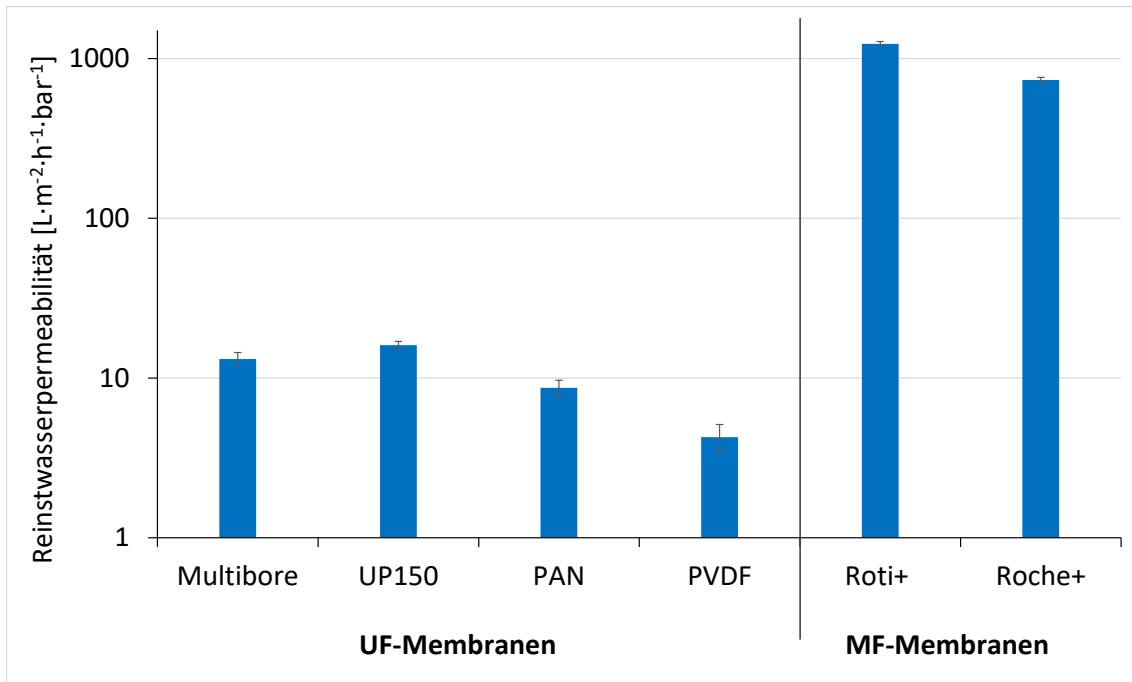


Abbildung 33: Reinstwasserpermeabilitäten der mit 8 DL PDADMAC/PSS beschichteten polymeren UF- und MF-Membranen. Die Filtration erfolgte in Amicon-Zellen (Flachmembranen) bzw. der Laboranlage (Multibore Membran) im Dead-End Modus bei einem TMP von 2,5 bar.

Generell lässt sich bei allen UF-Membranen feststellen, dass das Aufbringen der PEM eine deutliche Verringerung der Permeabilität zur Folge hatte. Die Polyelektrolyte adsorbieren aufgrund elektrostatischer Wechselwirkungen an der Membranoberfläche und der zusätzliche hydraulische Widerstand der Schichten führt zu einer starken Abnahme der Permeabilität. Die Multibore Membran sowie die UP150 und die PAN-Membran hatten dabei vergleichbare Permeabilitäten von ca. 13, 16 bzw. 9  $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ . Die Permeabilität der PVDF-Membran dagegen lag nur bei 4,3  $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$  und ist damit mehr als 50% niedriger als bei den PES-Membranen. Trotz teilweise erheblicher Unterschiede in den Permeabilitäten der unbeschichteten Membranen ( $PES \gg PAN > PVDF$ ) nähern sich die Permeabilitäten aller UF-Membranen nach der LbL-Modifizierung mit 8 DL PDADMAC/PSS an und erreichen überwiegend ähnliche Werte, wobei die Reihenfolge der Permeabilitäten weiter denen der unbeschichteten Membranen entspricht ( $PES > PAN > PVDF$ ). Die Polyelektrolytschichten könnten zunehmend die Membrancharakteristik beeinflussen und einen dominierenden Effekt auf die resultierenden modifizierten Membranen haben, bei denen es durch die Beschichtung zu einer gewissen Angleichung der Filtrationseigenschaften kommen kann. Die für die PES- und PAN-Membranen erreichten Ergebnisse stimmen hierbei mit Werten aus der Literatur überein [49]. Die Permeabilitäten der modifizierten UF-Membranen liegen nach der LbL-Beschichtung alle im Bereich von Nanofiltrationsmembranen [16].

Auch bei den MF-Membranen Roti+ und Roche+ sank die Permeabilität nach der Beschichtung im Vergleich zu den unbeschichteten Membranen deutlich, bleibt aber auf hohem Niveau mit Werten von über 1200 bzw. 700  $L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ . Die Struktur der Membran scheint nach der Beschichtung mit 8 DL weiterhin porös zu sein, so dass der Effekt der Beschichtung hier einen weniger starken Einfluss auf den Permeabilitätsrückgang hat und die Permeabilität immer noch im Bereich von MF- bzw. UF-Membranen liegt.

Neben der Permeabilität wurde zur Untersuchung des Trennverhaltens der modifizierten Membranen auch der Sulfatrückhalt bestimmt (Abbildung 34).

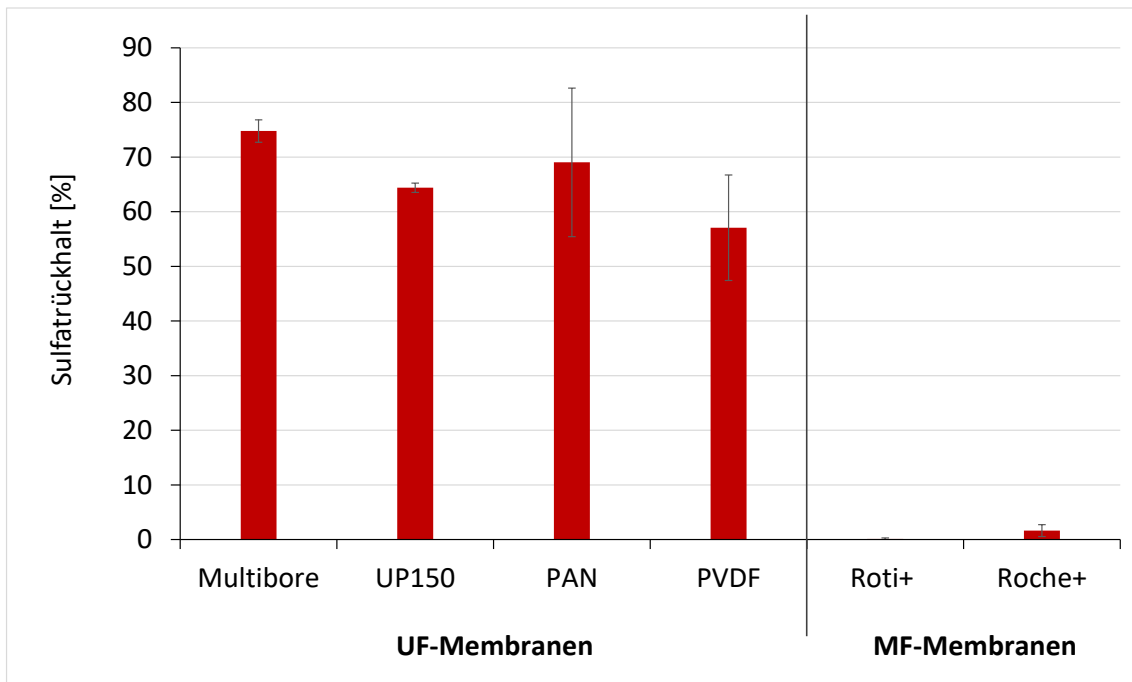


Abbildung 34: Sulfatrückhalt der mit 8 DL PDADMAC/PSS beschichteten polymeren UF- und MF-Membranen. Die Filtration erfolgte in gerührten Amicon-Zellen unter simulierten Cross-Flow Bedingungen (Flachmembranen) bzw. in der Laboranlage unter Cross-Flow Bedingungen (Multibore Membran) bei einem TMP von 2,5 bar und einer Ausbeute von 25%.

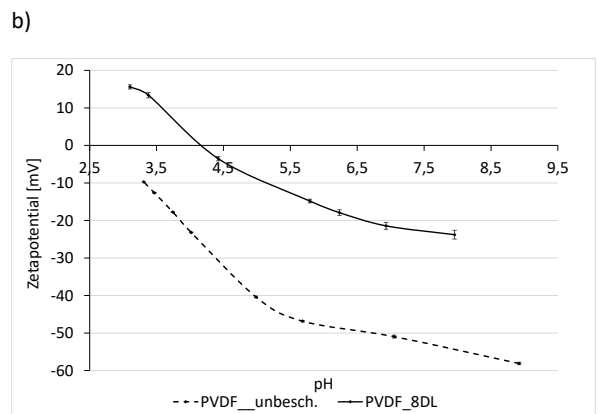
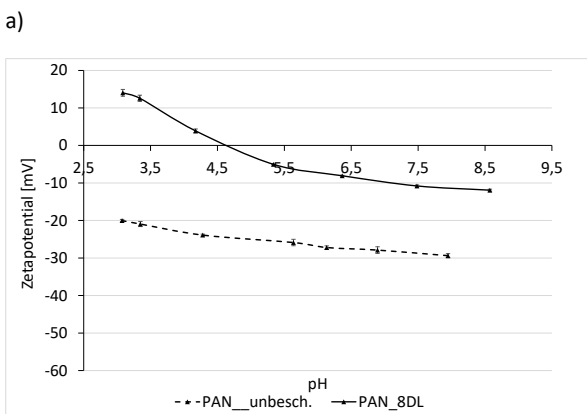
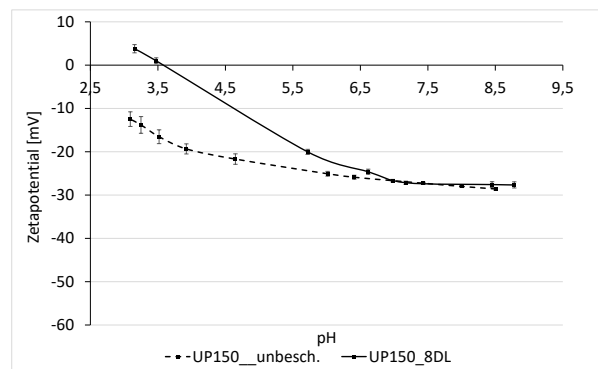
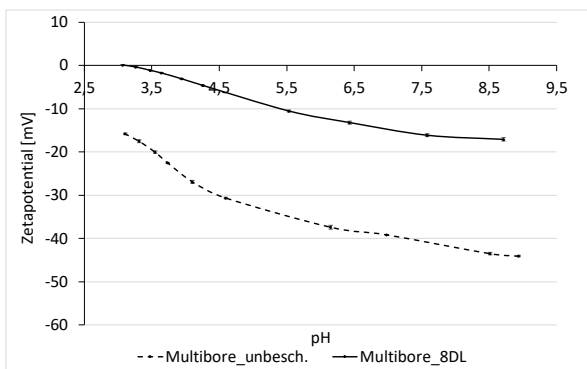
Für alle vier UF-Membranen konnte nach der Modifizierung ein Rückhalt von ca. 60 – 75% erreicht werden. Dabei lag der Rückhalt der PES- und der PAN-Membran 5 – 10% höher als der der PVDF-Membran. Die Beobachtung des erhöhten Rückhaltes für Sulfat gegenüber den unbeschichteten Membranen stimmt mit Literaturdaten von LbL modifizierten Flach- und Hohlfasermembranen überein, bei denen je nach Beschichtungsbedingungen ca. 75% [66], 96% [67] bzw. 80-90% [49] Sulfatrückhalt erreicht werden konnte. Neben der Porenverkleinerung durch die aufgebrachtene PEM ist anzunehmen, dass auch die Oberflächenladung der Membran eine entscheidende Rolle spielt. Mehrere Studien haben gezeigt, dass sich durch die Beschichtung mit PDADMAC/PSS das Zetapotential ändert und das Rückhalteverhalten entsprechend beeinflusst wird [12,14,67]. Inwiefern dies auch auf die hier vorliegenden Membransysteme zutrifft, wird im folgenden Kapitel genauer diskutiert.

Bei den beiden MF-Membranen lag der Sulfatrückhalt bei <2%. Die LbL-Modifizierung der MF-Membranen mit 8 DL ist also nicht ausreichend, um die Porengröße soweit zu verkleinern, dass ein signifikanter Rückhalt erreicht werden könnte. In einem weiteren Versuch mit der Roti+ Membran wurde die Anzahl an Doppelschichten erhöht, allerdings führte auch die Beschichtung mit 16 DL nur zu einem Rückhalt von <2% bei einer Permeabilität von  $1107 \pm 36 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ . Um eine Verkleinerung des Porendurchmessers zu erreichen, müsste die Modifizierung vermutlich mit sehr viel mehr Schichten erfolgen, bzw. die Übersichtung der Poren stattfinden, damit ein Sulfatrückhalt erreicht werden kann [42].

An dieser Stelle sei noch auf den möglichen Einfluss der Oberflächenladung auf das Rückhalteverhalten der Anionen hingewiesen. Die MF-Membranen haben als abschließende Schicht der LbL-Modifizierung das positiv geladene PDADMAC, so dass von einer positiven Oberflächenladung ausgegangen werden kann. Diese würde eine geringere elektrostatische Repulsion auf das Anion bewirken, wie es vermutlich bei den mit PSS abgeschlossenen Beschichtungen passiert. Wie in Kapitel 4.4.1 gezeigt wird, spielt die Oberflächenladung allerdings erst eine Rolle für den Sulfatrückhalt, wenn der Porendurchmesser durch die LbL-Beschichtung soweit verkleinert wurde, dass schon ein gewisser Rückhalt für Sulfat erreicht werden kann. Da dies hier nicht der Fall ist, ist davon auszugehen, dass der Einfluss der Ladung bei den hier betrachteten MF-Membranen eine untergeordnete Rolle spielt und vernachlässigt werden kann.

#### 4.1.2 Einfluss der LbL-Beschichtung auf die Oberflächenladung – Zetapotentialmessungen der verschiedenen Polymermembranen

Die Beschichtung der Membranen mit positiv und negativ geladenen Polyelektrolyten beeinflusst nicht nur die Filtrationsparameter und das Trennverhalten der Membranen, sondern auch die Membraneigenschaften [5]. An dieser Stelle soll nun der Einfluss der Beschichtung auf die Oberflächenladung der Membran genauer betrachtet werden. Dazu wurde das Zetapotential der vier UF- und der beiden MF-Membranen in Abhängigkeit des pH-Wertes gemessen. In den folgenden Graphiken (Abbildung 35) sind die Ergebnisse der unbeschichteten (gestrichelte Linie) und der mit 8 DL beschichteten (durchgezogene Linie) Membranen gezeigt.



c)

d)

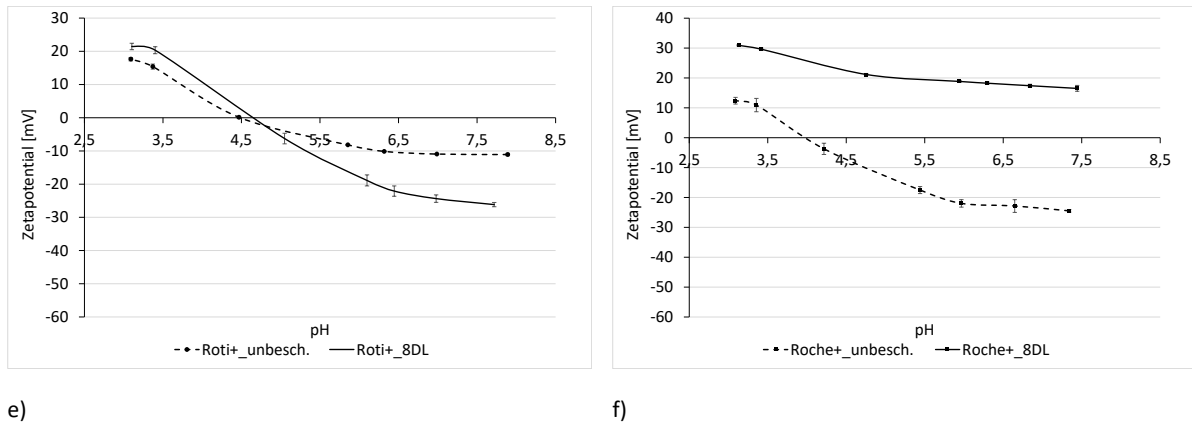


Abbildung 35: Zetapotentialmessungen der unbeschichteten (gestrichelte Linie) und mit 8 DL PDADMAC/PSS beschichteten (durchgezogene Linie) Membranen: Multibore Membran (a), UP150, PES-Flachmembran (b), PAN-Flachmembran (c), PVDF-Flachmembran (d), Roti+ Flachmembran (e), Roche+ Flachmembran (f).

Für die vier unbeschichteten UF-Membranen lag das Zetapotential unabhängig vom pH-Wert im negativen Bereich und es wurde kein Isoelektrischer Punkt erreicht. Dabei konnte für alle Membranen ein genereller Verlauf der Kurven festgestellt werden: mit abnehmendem pH-Wert wird das Zetapotential zunehmend weniger negativ. Dies geschieht auf Grund der Dissoziation von sauren funktionellen Gruppen auf der Membranoberfläche, wodurch die Konzentration der  $H_3O^+$  Ionen dominanter wird und die Oberfläche positiver [19]. Für die beiden PES- und die PAN-Membranen (Abbildung 35a-c) wurde bei einem pH-Wert von ca. 8 – 8,5 ein Zetapotential von etwa -30 bis -40 mV gemessen, bei einem pH-Wert von 3,5 lag das Zetapotential bei -12 bis -20 mV. Diese Werte stimmen mit Zetapotentialmessungen von Mantel et al. (2021) und Salinas-Rodriguez et al. (2015) überein, die in ihren Studien ebenfalls die UP150 PES-Membran untersucht haben [68], bzw. eine 100 kDa PES-Membran [69]. Auch für die PAN-Membran konnte von Kaminska et al. (2015) ein ähnlicher Verlauf beobachtet werden [70]. Bei der unbeschichteten PVDF-Membran (Abbildung 35d) zeigte sich ein steilerer Verlauf des Zetapotentials und eine stärkere Abhängigkeit vom pH-Wert. So konnte bei einem pH-Wert von 9 ein Zetapotential von fast -60 mV gemessen werden, bei pH 3,5 von -10 mV. Auch dieser Kurvenverlauf des Zetapotentials stimmt mit Literaturdaten von Chew et al. (2017) überein, bei deren Messungen von PVDF-Hohlfasermembranen ein Zetapotential von -75 mV bei pH 9,5 gemessen wurde und der IEP bei einem pH-Wert von ca. 3 lag [71]. Die hier vorliegende Messung endete bei pH 3,2, wie sich aber aus dem Kurvenverlauf in Abbildung 35d schließen lässt, würde auch hier der IEP bei einem pH-Wert von 2,5 – 3 erreicht werden.

Nach der Beschichtung der UF-Membranen mit 8 DL PDADMAC/PSS konnte eine Verschiebung des Zetapotentials in einen weniger negativen Bereich bzw. teilweise hin zu positiven Werten beobachtet werden. Bei pH-Werten von 8 – 9 wurden nur noch Zetapotentiale von -15 mV (PES-Multibore Membran) bis maximal -30 mV (PVDF-Membran) erreicht. Auch wiesen alle Membranen einen IEP bei pH 3,5 – 4,5 auf und erreichten so bei niedrigen pH-Werten ein positives Zetapotential. Wie schon zuvor bei den Ergebnissen der Permeabilität erwähnt, scheinen die Eigenschaften der modifizierten Membranen zunehmend von den angelagerten Polyelektrolyten dominiert zu werden, so dass sich auch das Zetapotential der modifizierten UF-Membranen angleicht. Die Verschiebung des Zetapotentials zu weniger negativen bzw. positiven Werten ist eine Folge der erhöhten Anzahl an Polyelektrolytschichten und ist ein aus der Literatur bekannter Effekt [12,54]. Adusumilli und Bruening

(2009) zeigten, dass ab einer Beschichtung mit 6 DL PDADMAC/PSS auf PES-Membranen auch die mit PSS abgeschlossenen Schichten einen positiven Wert haben. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass PDADMAC im Vergleich zu PSS in höheren Mengen auch in unterhalb liegende Schichten eindringen bzw. an die Oberfläche diffundieren kann, was zu einem positiveren Zetapotential führt. [12] Bei den von Adusumilli und Bruening beschriebenen Versuchen gibt es keine Informationen über den pH-Wert bei dem das positive Zetapotential gemessen wurde, die Verschiebung des Zetapotentials zu positiveren Werten lässt sich aber generell feststellen. Bei Zetapotentialmessungen einer mit PDADMAC/PSS beschichteten NF-Membran wurden von Malyisamy et al. (2011) eine gegenteilige Beobachtung gemacht. Mit steigender Anzahl an Doppelschichten wurden für die mit PSS abgeschlossenen Schichten zunehmend negative Werte gemessen, so dass bei einer Beschichtung mit 8 DL ein Zetapotential von ca. -70 mV erreicht wurde, wohingegen für die unbeschichtete Membran ein Wert von ca. -30 mV gemessen wurde. [13]

Der Verlauf des Zetapotentials in Abhängigkeit des pH-Wertes der beiden unbeschichteten MF-Membranen unterschied sich von den UF-Membranen (Abbildung 35e/f). Für beide Membranen wird von den Herstellern eine stark positive Oberflächenladung angegeben, daher war für die unbeschichteten Membranen sowohl für die Roche+ als auch für die Roti+ ein positives Zetapotential zu erwarten. Während die Roti+ Membran bei einem pH-Wert von 7,5 ein Zetapotential von -10 mV aufwies, lag es bei der Roche+ Membran bei ca. -25 mV. Für beide Polyamid (PA)-Membranen stieg das Zetapotential mit absinkendem pH-Wert an und erreichte den IEP bei pH 4,5 bzw. 4. Bei pH 3 wurde ein Zetapotential von 12 bzw. 18 mV erreicht. Der Kurvenverlauf der Messungen ähnelt den Messungen von Khan et al. (2020) für eine Polyamid-Membran mit Porendurchmesser von 0,45  $\mu\text{m}$ . Dabei wurde ein deutlich negativeres Zetapotential von ca. -50 mV bei pH 9,5 gemessen, welches dann mit sinkendem pH-Wert anstieg und den IEP bei pH 5 erreichte [72]. Die Ergebnisse der hier verwendeten Messmethode stimmen allerdings nicht mit den Herstellerangaben überein. Dabei wird vom Hersteller keine Informationen über die Messmethode gegeben, so dass es möglich ist, dass eine andere Messmethode, beispielsweise durch die Membranporen hindurch, andere Ergebnisse liefern könnte. Ein Vergleich der Oberflächenladung vor und nach der Beschichtung zeigte, dass nach der Beschichtung mit 8 DL das Zetapotential der Roche+ Membran vollständig in den positiven Bereich verschoben war. Es lag bei +10 mV bei pH 7,5 und +30 mV bei pH 3 (Abbildung 35f), was erwartet wurde, da die abschließende Schicht der Beschichtung das positiv geladene PDADMAC war. Im Gegensatz dazu lag bei der Roti+ Membran das Zetapotential im pH-Bereich zwischen 4,5 und 7,5 deutlich niedriger als das der unbeschichteten Membran (Abbildung 35e). Der Anstieg des Zetapotentials mit sinkendem pH-Wert ist steiler, so dass der IEP trotzdem bei pH 4,5 erreicht wurde und die Membran bei pH-Werten <4,5 deutlich positiver wird als die unbeschichtete Membran. Wie die Roche+ Membran wird auch bei der Roti+ ein Zetapotential von +30 mV erreicht. Da beide MF-Membranen einen großen durchschnittlichen Porendurchmesser von 0,45  $\mu\text{m}$  haben, ist es möglich, dass sich die Polyelektrolyte in erster Linie innerhalb der Poren angelagert haben und die Membranoberfläche so nur teilweise bzw. nicht gleichmäßig beschichtet wurde. Die Modifizierung mit 8 DL PSS/PDADMAC könnte hier nicht ausreichend gewesen sein, um eine homogene Beschichtung oberhalb der Poren der MF-Membranen zu erreichen. Dies könnte zu dem eher unerwarteten Zetapotential geführt haben, da dieses an der Oberfläche der Membranen gemessen wurde und nicht in den Poren.

### 4.1.3 Auswahl geeigneter Polymermembranen

Nach den ersten Untersuchungen der verschiedenen Polymermembranen sollten für weitere Versuche geeignete Membranen ausgewählt werden. Die Membranen sollten dabei eine möglichst hohe Permeabilität haben und gleichzeitig einen hohen Rückhalt für Sulfat aufweisen. Die MF-Membranen wiesen gegenüber den UF-Membranen zwar eine deutlich höhere Permeabilität auf, eignen sich aber für den hier gewünschten Effekt eines erhöhten Rückhalts von zweiwertigen Ionen nicht, da Rückhalte für Magnesiumsulfat praktisch nicht nachweisbar waren. Die hier verwendeten Beschichtungsbedingungen erwiesen sich nicht als erfolgreich für die MF-Membranen, andere Studien zeigen aber, dass die LbL-Beschichtung von MF-Membranen unter anderen Beschichtungsbedingungen möglich ist [73].

Für die UF-Membranen zeigten alle Membranen eine erfolgreiche Modifizierung durch die LbL-Technik. Die Permeabilität sank, wie zu erwarten, sehr stark bei allen vier Membranen, während der Rückhalt für Magnesiumsulfat für alle Membranen anstieg und vergleichbare Werte zwischen 60-75% erreichte. Auch die gemessenen Zetapotentiale ähneln sich für alle Membranen, so dass davon ausgegangen werden kann, dass die Oberflächenladung für alle beschichteten UF-Membranen ähnlich ist.

Generell sind die beiden PES- und die PAN-Membranen alle drei gleichermaßen für die hier durchgeführte LbL-Modifizierung geeignet, die PVDF-Membran hatte eine deutlich geringere Permeabilität und auch einen etwas geringeren Sulfatrückhalt, so dass diese Membran als nicht geeignet erachtet wurde. Weitere Untersuchungen der anderen Membraneigenschaften, neben dem Membranmaterial, müssten allerdings klären, ob das Material generell oder nur diese spezielle Membran für die Modifizierung ungeeignet ist. Für weitergehende Versuche wurde zum einen die PES-Flachmembran UP150 ausgewählt, da sie für die hier gewählte Beschichtung das beste Verhältnis von Permeabilität und Sulfatrückhalt lieferte. Außerdem war sie, im Gegensatz zu der PAN-Membran, die am HZG für Forschungszwecke hergestellt wurde, kommerziell verfügbar. Aufgrund der unterschiedlichen Geometrie und einem ähnlich guten Verhältnis von Permeabilität und Sulfatrückhalt wurden zusätzlich die PES-Multibore Membranen ausgewählt. Die Kapillarstruktur erlaubt auch die Untersuchung der Rückspülung der LbL-modifizierten Membranen.

## **4.2 Membrancharakterisierung von LbL modifizierten PES-UF-Membranen**

Nach der Auswahl zweier geeigneter PES-Membranen wurden diese nun hinsichtlich der veränderten Membraneigenschaften durch die LbL-Modifizierung genauer charakterisiert. Dazu zählen neben Untersuchungen zum Zetapotential auch die Bestimmung des MWCO sowie Untersuchungen zum Kontaktwinkel und der Oberflächenbeschaffenheit. Teile der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse bzw. Abbildungen wurden vorab schon in einer Publikation veröffentlicht [74].

### **4.2.1 Zetapotential**

Die Bestimmung des Zetapotentials dient der Untersuchung der Oberflächenladung von Membranen. Dabei sollte im Folgenden betrachtet werden, inwiefern sich die Oberflächenladung durch die Beschichtung mit PDADMAC/PSS verändert. Zur Abschätzung der Unterschiede zwischen verschiedenen Membrantypen sollten die Multibore Membranen mit den Ergebnissen der PES-Flachmembranen verglichen werden.

#### **4.2.1.1 Entwicklung einer Messmethode für Multibore Membranen**

Die Messung des Zetapotentials von Hohlfasermembranen mit mehreren Kapillaren erwies sich als schwierig, da das Messgerät (Surpass, Fa. Anton Paar) für die Bestimmung von einzelnen Hohlfasern mit begrenztem Außendurchmesser ausgelegt ist [75]. Dabei war die größte Herausforderung für das Multibore-System das Erreichen des Druckgradienten, der für eine Messung nötig ist. Während bei Flachmembranen die beiden Membranstücke auf einen Abstand von 100  $\mu\text{m}$  gebracht werden müssen, um diesen Druckgradienten zu erreichen, dürfen Hohlfasermembranen einen Außendurchmesser von 2 mm nicht überschreiten. Andernfalls kann der benötigte Druckgradient nicht erreicht werden, und die Messung wird abgebrochen. Bei der Multibore Membran MB 0.9, die einen Außendurchmesser von 4 mm hat, wurde ein ausreichender Druckgradient über alle sieben Kapillaren der Membran benötigt. Daher war es erforderlich, die Messzelle für Singlebore Membranen in Länge und Durchmesser anzupassen. Mehrere Versuche zeigten einen Abbruch der Messung bei einem zu kurzen bzw. zu langen Membranstück. Nur bei einer Länge von 8 cm konnte ein Druck von 200 mbar in gleichmäßigen Schritten erreicht und die Messung vollständig durchgeführt werden.

Eine weitere Problematik ergab sich für die unbeschichteten und die mit 1-2 DL beschichteten Multibore Membranen. Der aufgebrachte Druck von 200 mbar führte zu einer Permeation der Messlösung durch die Membran. Dadurch sank mit der Zeit der Druck im System, was zu einem Druckverlust und in der Folge zum Abbruch der gesamten Messung führte. Um diese Herausforderung zu bewältigen, wurden verschiedene Möglichkeiten der Abdichtung der Außenseite der Membran geprüft. Die Verwendung verschiedener Klebstoffe und Schrumpfschläuche wurde verworfen, da die Messung entweder abgebrochen wurde oder kein konstantes und zuverlässiges Ergebnis zeigte. Letztendlich wurde ein Schlauch verwendet, dessen Innendurchmesser dem Außendurchmesser der Multibore Membran entspricht. Mit zwei weiteren flexiblen Schläuchen wurde die Membran mit den Elektroden verbunden. Diese Anpassungen verhinderten Undichtigkeiten im System und es konnte eine stabile und plausible Messung erreicht werden. Ein Schema (a) sowie ein Foto (b) des geänderten Aufbaus sind in Abbildung 36 dargestellt.

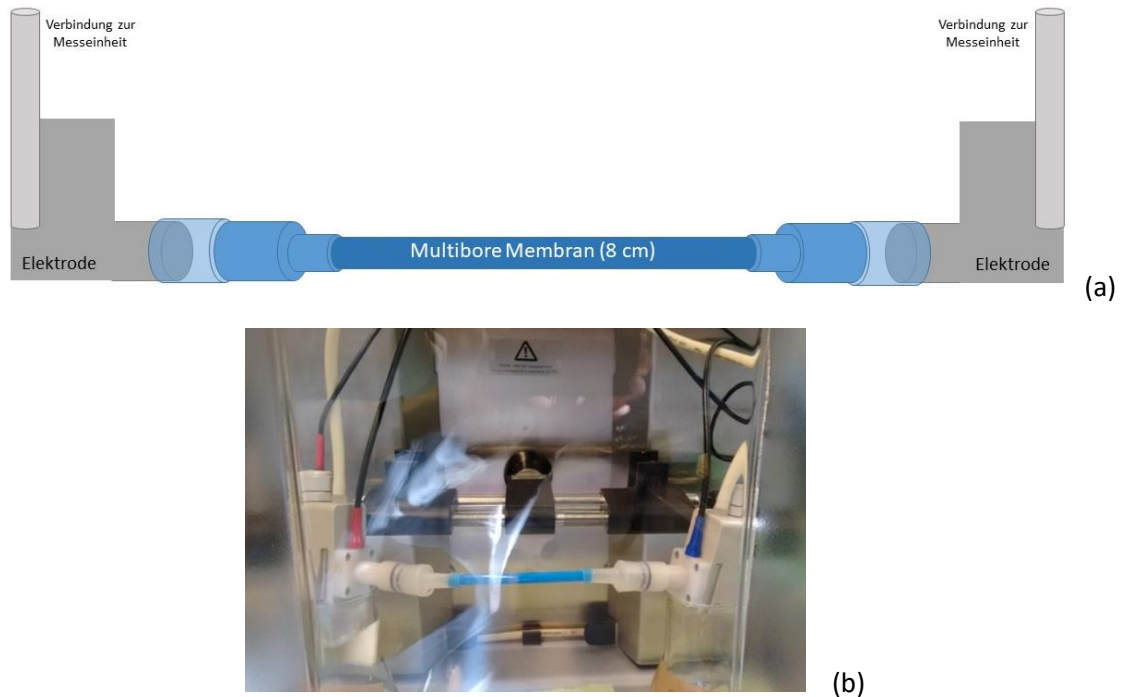
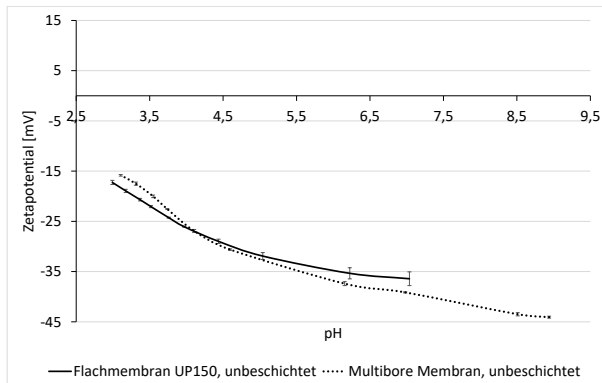


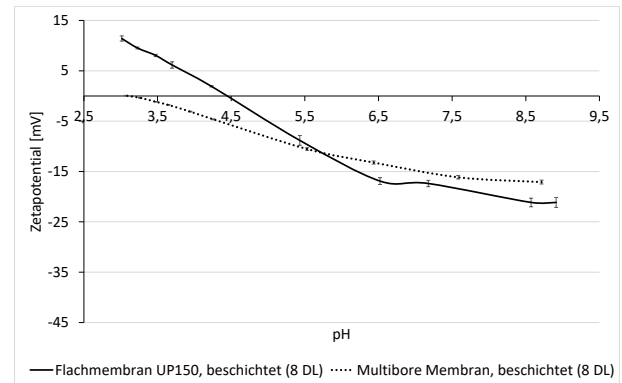
Abbildung 36: Schematische Darstellung (a) und Foto (b) der Zetapotential Messzelle für Multibore Membranen für das Analysegerät Surpass der Fa. Anton Paar.

Mit diesen Anpassungen an das Messsystem konnten Zetapotentialmessungen in Multibore Membranen erfolgreich durchgeführt werden. Dabei erfolgte, wie bei den Flachmembranen, die Messung des Streaming Potentials an den zuvor eingestellten pH-Werten. Das Streaming Potential wurde ebenfalls zweimal bei der Durchströmung von rechts und zweimal bei der Durchströmung von links gemessen und ist im Folgenden als Mittelwert der vier Messungen mit der Standardabweichung dargestellt. Jede Messung wurde mindestens einmal repliziert, in den Ergebnissen ist beispielhaft eine Messung dargestellt, die anderen Messungen sind im Anhang zu finden.

Zur Überprüfung der Methode, wurden die Messungen der Multibore Membranen mit der Flachmembran UP 150 verglichen. Da diese UF-Membran aus demselben Material (PES) besteht und einen ähnlichen MWCO von ca. 150 kDa hat, wurde für beide Membranen ein vergleichbares Zetapotential erwartet. Die Ergebnisse für die Messungen der unbeschichteten und beschichteten Membranen sind in Abbildung 37 dargestellt.



(a)



(b)

Abbildung 37: Zetapotentiale der unbeschichteten (a) und mit 8 DL PDADMAC/PSS beschichteten (b) PES-Multibore Membranen und PES-Flachmembranen UP 150 abhängig vom pH-Wert.

Die Kurve der unbeschichteten Multibore Membran stimmt sehr gut mit der der Flachmembran überein. Beide Membranen haben bei einem pH-Wert von 3 ein Zetapotential von ca. -18 mV, das mit steigendem pH-Wert kontinuierlich abnimmt. Die Ergebnisse der Zetapotentialmessungen der mit 8 DL beschichteten Membranen, die in Abbildung 37b dargestellt sind, stimmen ebenfalls gut überein. Bei pH 8,5 haben sowohl die Flach- als auch die Multibore Membran ein negatives Zetapotential von ca. -18 mV, das mit sinkendem pH-Wert absinkt und weniger negativ wird. Bei den Multibore Membranen wird der Isoelektrische Punkt bei pH 3 erreicht, bei den Flachmembranen bei pH 4,5. Die Werte des Zetapotentials der Multibore Membranen weisen sehr kleine Standardabweichungen auf, was auf eine stabile Messung schließen lässt. Die Ergebnisse konnten reproduziert werden, was den Schluss zulässt, dass die Methode zur Messung des Zetapotentials von Hohlfasermembranen mit mehreren Kapillaren erfolgreich angepasst werden konnte und weitere Messungen Rückschlüsse hinsichtlich der Membranladung der LbL modifizierten Multibore Membranen erlauben.

#### 4.2.1.2 Zetapotentialmessungen der Multibore Membranen

Nach der erfolgreichen Anpassung der Messmethode wurde die Veränderung des Zetapotentials der Multibore Membran durch die Beschichtung genauer betrachtet (Abbildung 38).

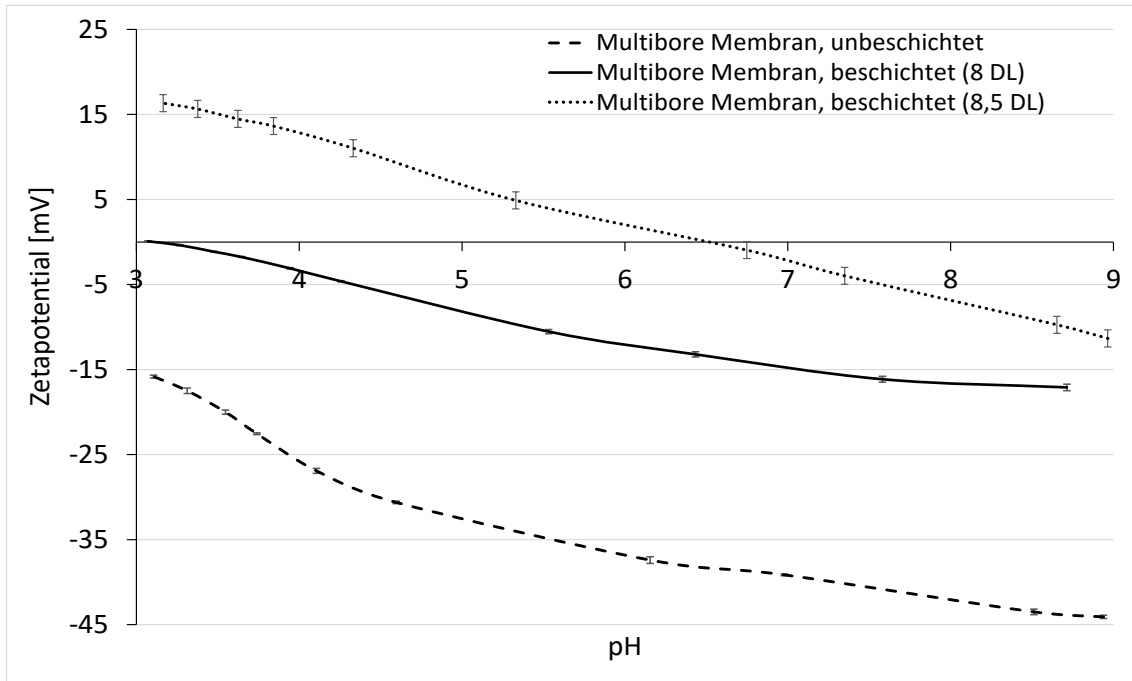


Abbildung 38: Zetapotentiale der unbeschichteten und mit 8 DL bzw. 8,5 DL PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen abhängig vom pH-Wert.

Aufgrund der negativen Ladung des PES verlief das Zetapotential der unbeschichteten Membran über den gesamten pH-Bereich negativ, von -43 mV bei pH 9 bis -16 mV bei pH 3. Mit einer Beschichtung mit 8 DL PDADMAC/PSS verschob sich das Zetapotential in einen weniger negativen Bereich, bei pH 9 betrug es -17 mV und wurde mit sinkendem pH-Wert weniger negativ, wobei der IEP bei pH 3,1 erreicht wurde. Hier wurde erwartet, dass das Zetapotential auf Grund der negativen Ladung der abschließenden PSS Schicht negativer ist. Bei der mit 8,5 DL beschichtete Membran schließt die Beschichtung mit dem Polykation, PDADMAC ab, daher wurde ein positives Zetapotential über den gesamten pH-Bereich erwartet. Wie in Abbildung 38 jedoch zu sehen ist, startet der Verlauf des Zetapotentials bei pH 9 bei -11 mV, erreicht den IEP bei pH 6,7 und steigt dann weiter an bis +16 mV bei pH 3. Obwohl das Zetapotential bei einem pH kleiner 6,7 positiv ist, ist es möglich, dass bei höherem pH-Wert der Einfluss der negativen Ladung der Membran stärker ist und daher die positiv geladenen funktionellen Gruppen von PDADMAC teilweise abschirmt [11].

#### 4.2.1.3 Vergleich der Zetapotentialmessungen von Multibore Membranen und Flachmembranen

Um die Veränderung der Membranladung durch die Beschichtung genauer zu untersuchen und festzustellen, welchen Einfluss die Polyelektrolytanlagerung hat, wurde das Zetapotential für jede PE-Schicht untersucht. Dabei wurde erwartet, dass die Oberflächenladung generell der Ladung des

obersten Polyelektrolyten entspricht, also bei PSS abgeschlossenen Beschichtungen eine negative Ladung, bei PDADMAC als oberster Schicht eine positive Ladung zeigt. In Abbildung 39 sind die Zetapotentiale der Multibore Membranen bei einem pH-Wert von ca. 3 bzw. 7 für jede einzelne Schicht dargestellt.

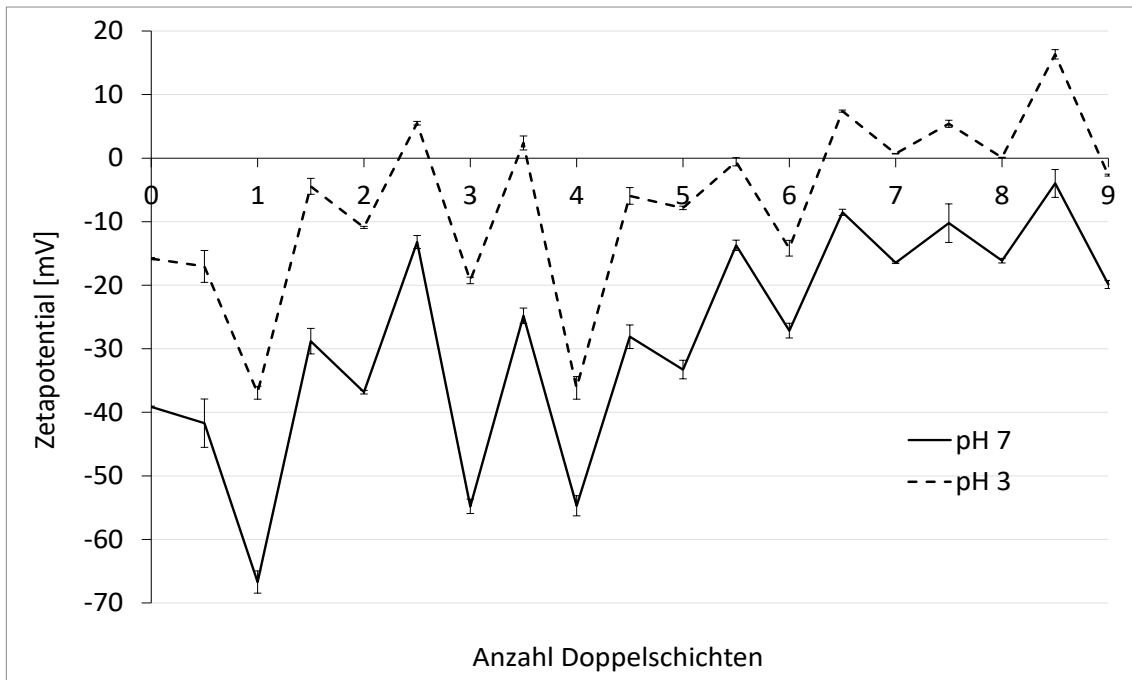


Abbildung 39: Zetapotentiale der mit PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen in Abhängigkeit der Anzahl der Schichten, gemessen bei einem pH-Wert von ca. 3 bzw. 7.

Die Werte des Zetapotentials zeigten einen Zickzack-Verlauf, abhängig von dem abschließenden Polyelektrolyten, dies ist ein aus der Literatur bekannter Effekt [12,13,53]. Bei einem pH-Wert von ca. 7 hatten die mit PSS abgeschlossenen Schichten einen negativeren Wert als die mit PDADMAC abgeschlossenen Schichten, wobei diese trotzdem über den gesamten pH-Bereich ein negatives Vorzeichen aufwiesen. Bei den Schichten 1-4 lag das Zetapotential der mit PSS abgeschlossenen Beschichtungen im Bereich der unbeschichteten Membran bzw. in einem noch negativeren Bereich (z.B. -36 mV bei 2 DL und -54 mV bei 3 DL). Dies kann darauf zurückzuführen sein, dass die negative Ladung des Polyelektrolyten einen verstärkenden Effekt hat. Ab der 5. Schicht war der mehr positive/weniger negative Trend ausgeprägter und bei 8 DL erreichte das Zetapotential einen Wert von -16 mV. Generell zeigte sich, trotz der durchweg negativen Werte bei pH 7, ein zunehmender Trend im Zetapotential. Dieses verschiebt sich mit zunehmender Schichtzahl in einen weniger negativen Bereich, von -67 mV bei 1 DL auf -16 mV bei 8 DL.

Im Vergleich zu den mit PSS abgeschlossenen Schichten wurde erwartet, dass die mit PDADMAC abgeschlossenen Schichten auf Grund der positiv geladenen obersten Schicht ein positives Zetapotential aufweisen. Allerdings zeigte sich im neutralen Bereich (pH ca. 7) für alle mit PDADMAC abgeschlossenen Schichten ein negatives Zetapotential. Dieser Effekt kann dadurch erklärt werden, dass die negative Ladung der Membran und das negativ geladene PSS die positiv geladenen Aminogruppen der PDADMAC teilweise abschirmen, was zu einem insgesamt negativen Zetapotential

führt [11]. Im sauren Bereich, bei einem pH-Wert von ca. 3, wurde das Zetapotential ab 5,5 Schichten positiv und zeigte für die folgenden Schichten zunehmend positive Potenziale.

Der Zickzack-Effekt wurde u.a. von Reurink et al. (2018) [54] bei Hohlfasermembranen beschrieben, sowie von Adusumilli und Bruening (2009) [12], in deren Forschung PES-Flachmembranen mit PSS und PDADMAC beschichtet wurden. Dabei war das Zetapotential der Membranen für alle mit PDADMAC abgeschlossenen Schichten positiv und nahm ab der 6. DL auch für PSS abgeschlossenen Schichten einen positiven Wert an. Mit weitergehenden experimentellen Methoden fanden Adusumilli und Bruening, dass im Vergleich zu PSS eine höhere Menge an PDADMAC in die darunter liegenden Schichten eintritt und an die Oberfläche gelangen kann. Dabei bildet mit zunehmender Schichtanzahl das PDADMAC Komplexe mit dem PSS, was zu einem positiveren Zetapotential führt [12]. Der gegenteilige Effekt wurde von Malaisamy et al. (2011) für PDADMAC/PSS-modifizierte NF 270 Membranen beobachtet, wobei der Zickzack-Effekt mit zunehmender Schichtanzahl ausgeprägter wurde, also mit steigender Anzahl an DL die mit PSS abgeschlossenen Membranen negativer und die mit PDADMAC abgeschlossenen Membranen positiver wurden [13].

Neben der Verwendung verschiedener Membranen, könnten hier auch die Unterschiede in den Beschichtungsverfahren und der Membrangeometrie eine Rolle für die Ergebnisse der Zetapotentialmessung spielen. Su et al. (2012) zeigten, dass unterschiedliche Methoden der Beschichtung einer PS Membran zu sehr unterschiedlichen Zetapotentialen führen können. Bei der Beschichtung mit dem dynamischen Verfahren, also der Filtration der Polyelektrolytlösung durch die Membran, wurde ein Zetapotential von +55 mV erreicht. Wurde die Membran in einem statischen Verfahren beschichtet, wurde bei einer Schicht PDADMAC noch ein negatives Zetapotential gemessen, was auf den starken Einfluss der darunter liegenden aktiven Schicht, dem negativ geladenen PS zurückgeführt wurde, das die positiv geladenen Aminogruppen des PDADMAC abschirmt. [11] In den hier durchgeführten Untersuchungen ist es möglich, dass die Ladung der Trägerstruktur der Multibore Membranen ebenfalls einen Einfluss auf das Zetapotential hat, da diese vergleichsweise größer ist als die Oberfläche der aktiven Schicht. Durch die Geometrie der Multibore Membran wird das Zetapotential nicht nur durch die Stützschiicht einer Kapillare beeinflusst, sondern durch die gesamte Struktur um alle sieben Kapillaren. Es ist also möglich, dass die neagtive Ladung der Stützstruktur, die ebenfalls aus PES besteht, die Messung insofern beeinflusst, dass zwar ein ähnliches Zickzack-Muster, wie aus der Literatur bekannt, erreicht wird, jedoch mit einer Verschiebung in den negativen Bereich.

Dies passt auch zu eigenen Messungen des Zetapotentials der Flachmembranen UP150, die wie zuvor beschrieben mit dem *Dip-Coating* beschichtet wurden. Bei dieser Methode wird zwangsläufig auch die Stützschiicht der Flachmembranen beschichtet, da die Membranstücke vollständig in die Beschichtungslösung gegeben werden. Ein Vergleich der Zetapotentialmessungen bei pH 7 für die Flachmembranen und die Multibore Membranen ist in Abbildung 40 dargestellt.

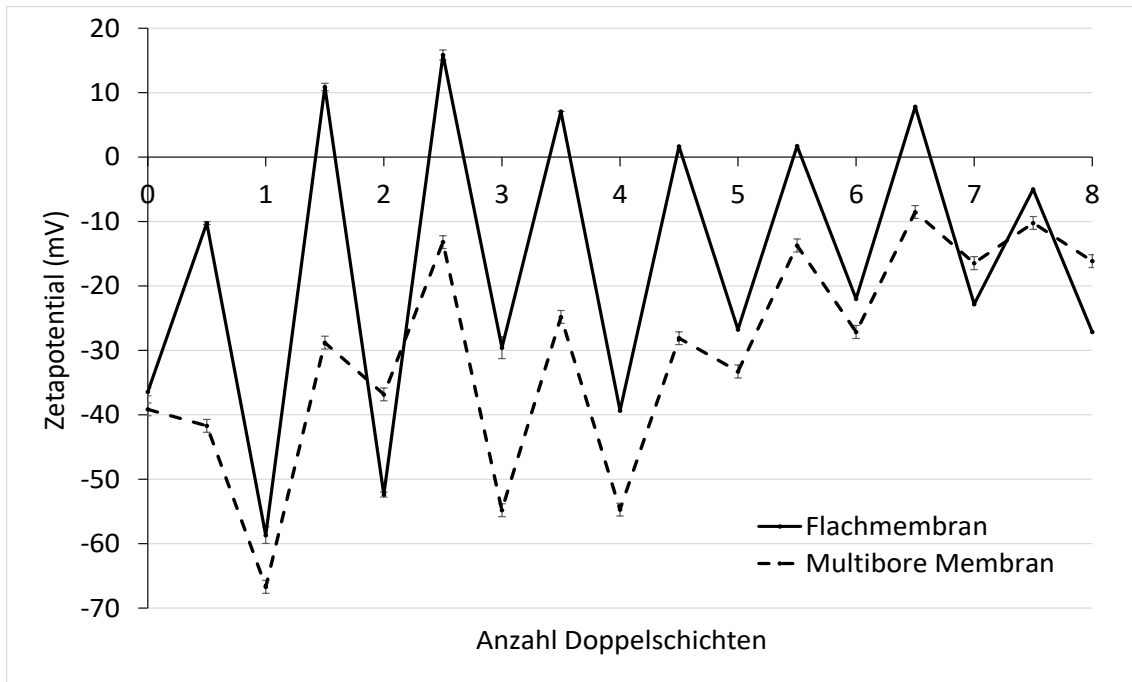


Abbildung 40: Vergleich der Zetapotentiale der mit PDADMAC/PSS beschichteten PES-Multibore Membranen und PES-Flachmembranen UP150 in Abhängigkeit der Anzahl der Schichten; gemessen bei einem pH-Wert von ca. 7.

Dabei lässt sich auch für die Flachmembranen ein ansteigendes Zetapotential mit zunehmender Anzahl an Doppelschichten erkennen, ebenso wie der Zickzack-Trend abhängig von der abschließenden Schicht. Die mit PDADMAC abgeschlossenen Schichten wiesen schon ab 1,5 DL ein positives Zetapotential von ca. +10 mV auf, welches bei 2,5 DL auf ca. +15 mV anstieg. Ab DL 3,5 schwankte das Zetapotential der mit PDADMAC abgeschlossenen Schichten zwischen +2 und +8 mV, stieg aber nicht mehr weiter an. Gleichzeitig lagen die Zetapotentiale der mit PSS abgeschlossenen Schichten alle im negativen Bereich. Sie verschoben sich von ca. -58 mV bei 1 DL zu -25 mV bei 8 DL. Der Verlauf des Zetapotentials abhängig von der Schichtanzahl ist also für die Flachmembranen ähnlich wie für die Multibore Membranen. Es scheint allerdings so, dass die Beschichtung der Stützschrift zu einem ausgeprägteren Ladungsverhalten führt, bei dem die Ladung der mit PDADMAC abgeschlossenen Schichten ein positives Zetapotential aufweisen.

#### 4.2.2 MWCO-Bestimmung

Für die Bestimmung des MWCO wurden, wie in Kapitel 3.4.2 beschrieben, zwei verschiedene Analysemethoden eingesetzt. Bei beiden Methoden wurden zunächst PEGs und Dextrane von definiertem Molekulargewicht durch die Membran filtriert und die Feed- und Permeatproben analysiert. Im Folgenden ist nun zunächst ein Vergleich der unbeschichteten Multibore Membran und der mit 8 DL beschichteten Multibore Membran dargestellt. Weiter wurde dann eine Analyse des MWCO der Einzelschichten der Flachmembranen durchgeführt. Dazu gehörte auch die Entwicklung einer passenden Auswerte-Methode, die in Kapitel 4.2.2.2 erklärt wird.

#### 4.2.2.1 MWCO-Bestimmung mittels GPC – Unbeschichtete Membran vs 8 DL Membran

Bei den Multibore Membranen erfolgte die Analyse der Proben über die GPC. Durch die Rückhaltberechnung der einzelnen Substanzen konnten MWCO Kurven für die unbeschichtete und die mit 8 DL beschichtete Multibore Membran erstellt werden.

Für die unbeschichteten Membranen wird vom Hersteller (Inge GmbH/Dupont) ein MWCO von 100.000 Da angegeben. In Abbildung 41 sind die MWCO Kurven für drei verschiedene, unbeschichtete Multibore Membranen dargestellt. Der Mittelwert der drei Membranen liegt bei 101.000 Da und bestätigt somit den vom Hersteller angegebenen Wert.

Bei den Einzelmessungen zeigten sich dagegen auch deutliche Unterschiede, der MWCO der einzelnen Membranen liegt bei 92.000, 96.000 und 116.000 Da. Dies ist wahrscheinlich auf die sehr kleinen Labormodule zurückzuführen, die in den Versuchen verwendet wurden, und nur eine Fläche von ca. 60 cm<sup>2</sup> hatten. Im Gegensatz dazu werden in den kommerziell verwendeten Membranmodulen i.d.R. mehrere Quadratmeter Membranfläche verwendet.

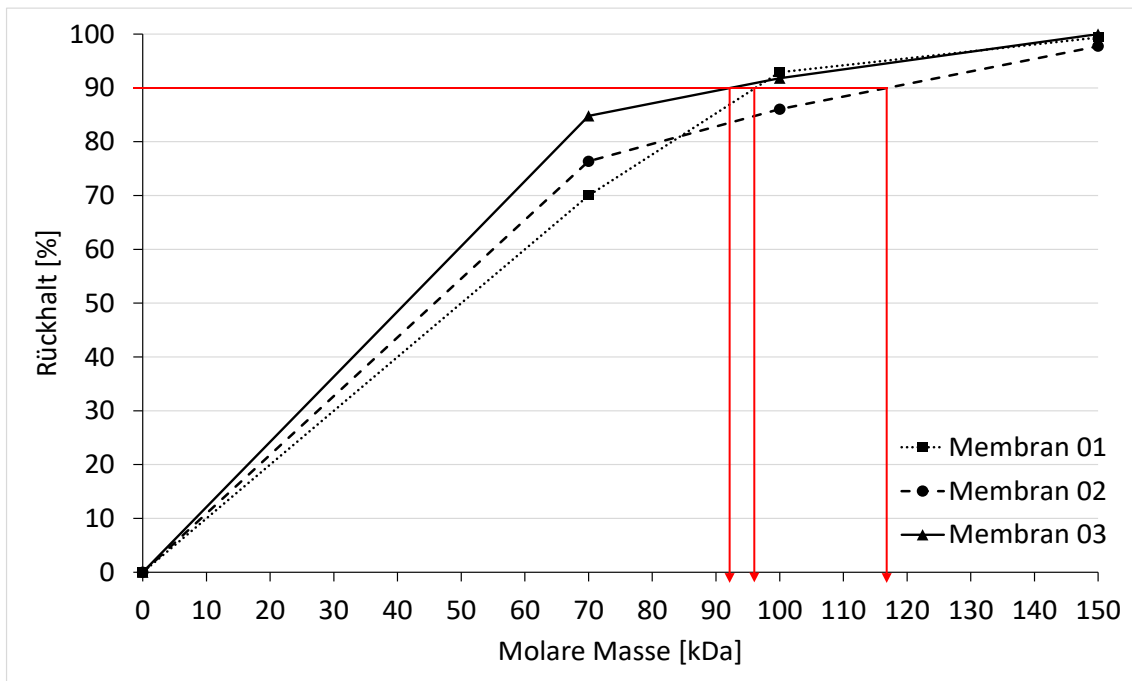


Abbildung 41: MWCO Kurven für drei unbeschichtete Multibore Membranen. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage bei einem TMP von 0,2 bar; die Analyse der PEGs erfolgte mit der GPC.

Nach der Beschichtung mit 8 DL PDADMAC/PSS lagen die Einzelwerte der drei Membranen bei 250, 300 und 335 Da (Abbildung 42). Der Mittelwert liegt bei 295 Da, was zeigt, dass die Beschichtung mit 8 DL PDADMAC/PSS zu einer Reduzierung des MWCO um mehr als 99% führt. Diese Werte stimmen mit den Ergebnissen von Menne (2017) überein, der ebenfalls den MWCO von modifizierten Kapillarmembranen untersuchte und einen Wert von 250 Da für eine 8 DL Beschichtung mit PDADMAC/PSS erreichte [14]. Auch Reurink et al. (2019) konnten bei UF-Hohlfasermembranen, die mit 8 DL PAH/PSS beschichtet waren, einen MWCO von 301±5 Da nachweisen [76], der in der gleichen Größenordnung liegt wie die hier ermittelten Werte.

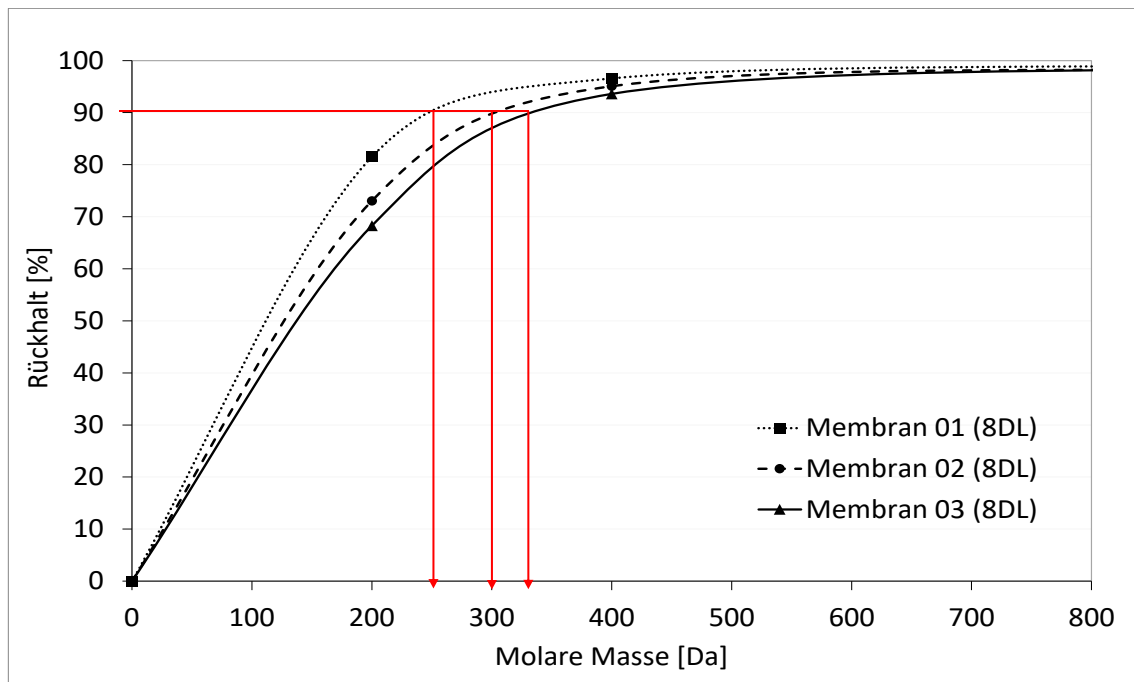


Abbildung 42: MWCO Kurven für drei mit 8 DL PDADMAAC/PSS beschichtete Multibore Membranen. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage bei einem TMP von 2,5 bar; die Analyse der PEGs erfolgte mit der GPC.

Der Porendurchmesser der beschichteten Membran lässt sich nun mit Hilfe des Molekulargewichts des MWCO nach Crittenden et al. (2012) berechnen [26]. Für die mit 8 DL modifizierten Membranen beträgt er 1,5 nm, was einem Porendurchmesser von Nanofiltrationsmembranen entspricht [24]. Auch die Permeabilität der mit 8 DL modifizierten Membran stimmt mit diesen Ergebnissen überein, sie liegt mit ca.  $12 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  im Bereich von NF-Membranen [16]. Die Ergebnisse des Sulfatrückhaltes zeigen im Vergleich zu kommerziellen NF-Membranen, die einen Rückhalt von >95% aufweisen, allerdings deutlich schlechtere Ergebnisse [24].

#### 4.2.2.2 MWCO-Bestimmung der Einzelschichten mittels LC-OCD – Methodenentwicklung und Messung

Eine weitere Betrachtung der LbL-Modifizierung der einzelnen Schichten der Membran sollte zusätzlich Aufschluss darüber geben, inwiefern sich der MWCO mit jeder Schicht verändert. Dazu sollte eine neue Methode für die Analyse mit der LC-OCD entwickelt werden, die ebenfalls eine Größenausschlusschromatographie ist und somit auf dem gleichen Prinzip beruht wie die GPC-Analytik. Für die Entwicklung der Analysemethode wurden zunächst die PEGs 200 – 20.000 Da in Einzellösungen mit einer Konzentration von 5 mg/L PEG (ca. 2,75 mg/L Kohlenstoff) mit der LC-OCD gemessen. Der Kurvenverlauf der einzelnen PEGs ist in Abbildung 43 dargestellt (Mittelwerte zweier Messungen).

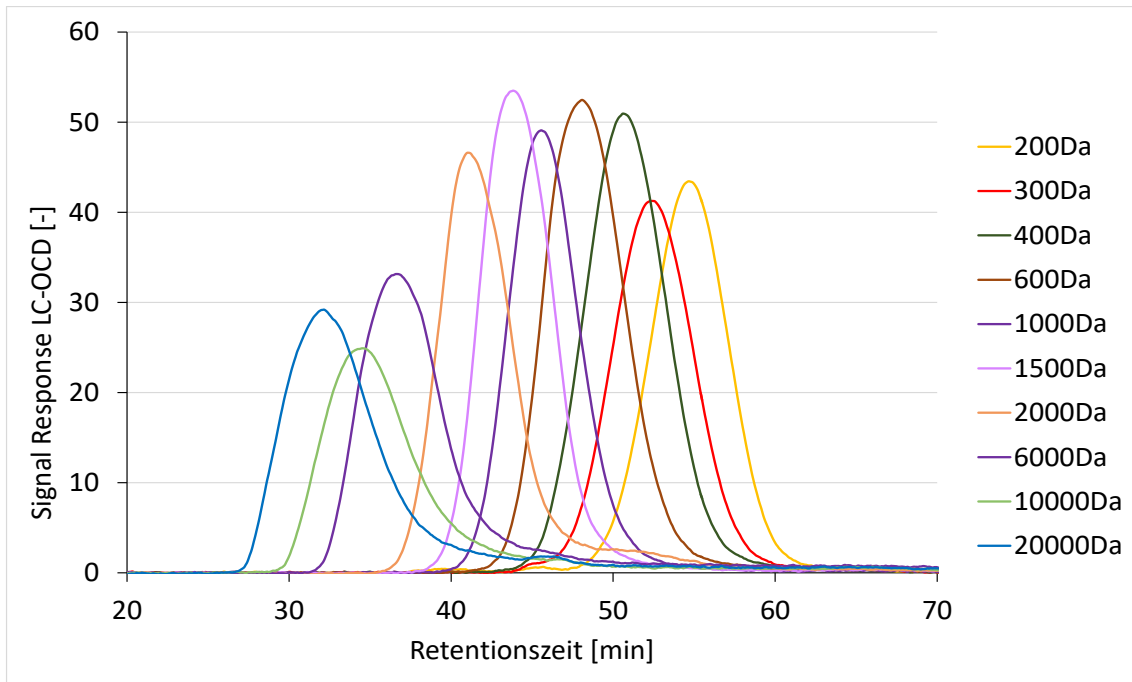


Abbildung 43: LC-OCD Chromatogramme der einzelnen PEGs (5 mg/L Lösung) mit einem Molekulargewicht von 200 bis 20.000 Da.

Die Einzelpeaks der PEGs zeigen einen gaußschen Kurvenverlauf. Die größeren PEGs haben eine kurze Retentionszeit und sind im Diagramm als erstes sichtbar, die kleineren PEGs werden erst später eluiert. Alle Peaks weisen eine starke Überlappung auf, so dass es nicht möglich war, Mischungen von mehreren PEGs herzustellen, deren Peaks getrennt gewesen wären. Trotz der hohen Verteilung und der Überlappung der Kurven, wurde keine Überlappung der maximalen Intensitäten jeder PEG-Substanz beobachtet. Daher wurden die maximalen Intensitäten verwendet, um die Retentionszeit der einzelnen PEG-Substanzen zu erhalten (Tabelle 11).

Tabelle 11: Retentionszeiten der maximalen Intensität der PEGs in den Einzelmessungen.

| PEG   | Retentionszeit [min] |
|-------|----------------------|
| 200   | 53,8                 |
| 300   | 51,3                 |
| 400   | 49,5                 |
| 600   | 46,6                 |
| 1000  | 43,6                 |
| 1.500 | 41,6                 |
| 2.000 | 38,7                 |
| 6.000 | 33,9                 |

|        |      |
|--------|------|
| 10.000 | 31,4 |
| 20.000 | 29,1 |

Zusätzlich wurde eine logarithmische Kalibrierkurve unter Verwendung der in Tabelle 11 zusammengefassten Retentionszeiten und Molekulargewichte der einzelnen PEGs erstellt und in Abbildung 44 dargestellt.

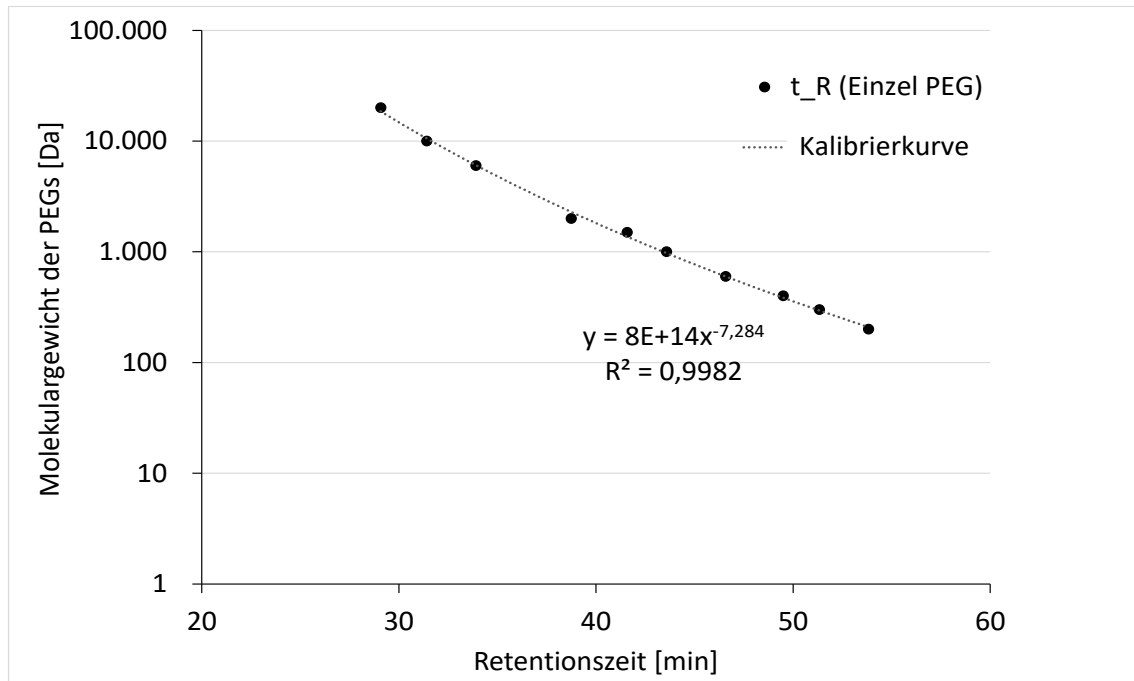


Abbildung 44: Kalibrierkurve für die Bestimmung des MWCO mittels LC-OCD; Molekulargewichte der PEGs aufgetragen gegen die Retentionszeit der maximalen Intensität der PEGs.

Für die quantitative Analyse des MWCO wurde die Kalibrierkurve gemäß Gleichung (17) verwendet. Gemäß der Gleichung kann das Molekulargewicht,  $M_w$ , durch eine Potenzfunktion der Retentionszeit,  $t_R$ , berechnet werden. Die Regression der aus den Werten erhaltenen Kalibrierkurve lag annähernd bei eins.

$$M_w = 8E + 14 \cdot t_R^{-7,284} \quad (17)$$

Für die Analyse wurde nun eine Feedmischung mit allen PEGs (Gesamtkonzentration 50 mg/L PEG) verwendet. Diese wurde vor der Analyse 1:10 verdünnt und anschließend in der LC-OCD analysiert. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in Abbildung 45 abgebildet. Zusätzlich sind in dem Kurvenverlauf die maximalen Retentionszeiten der PEG Peaks der Einzelmessung (Werte aus Tabelle 11) dargestellt.

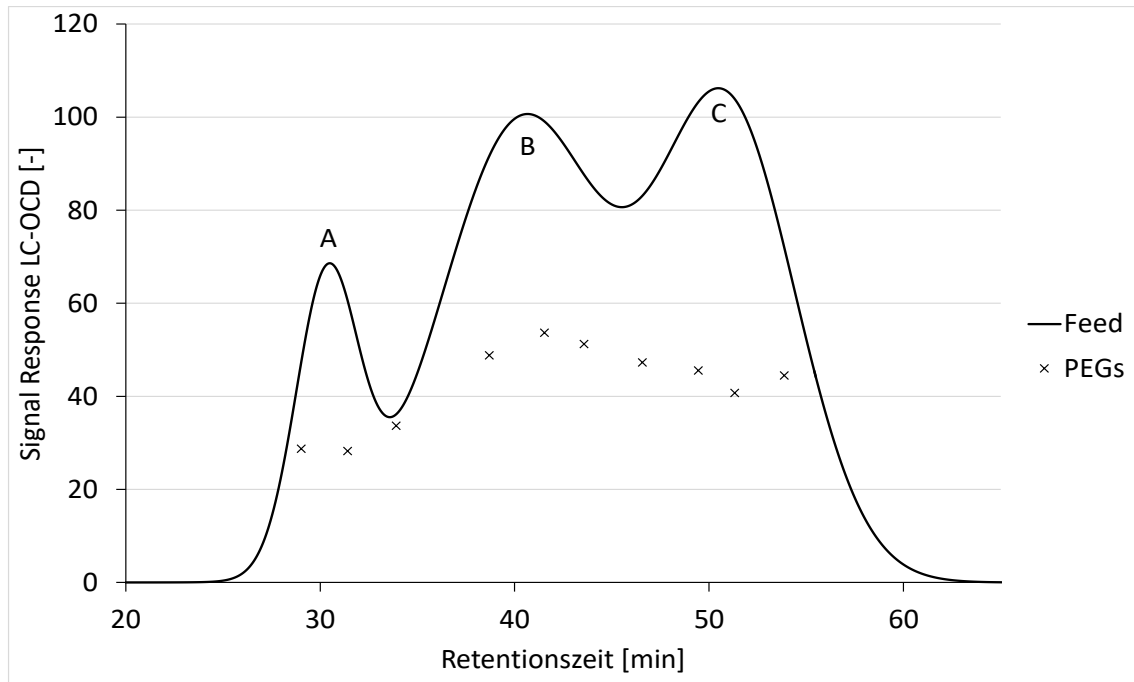


Abbildung 45: LC-OCD Chromatogramm der Feed Mischung der PEGs 200 - 20.000 Da. Das Kreuz x markiert die maximalen Retentionszeiten der PEGs der Einzelmessungen.

Der Kurvenverlauf der PEG-Mischung zeigt, wie erwartet, keine Trennung der zehn Einzelpeaks der PEGs. Stattdessen lassen sich drei Peaks erkennen, die aus der Überlappung der Einzelpeaks resultieren. Diese sind ebenfalls nicht klar voneinander getrennt und es ist wahrscheinlich, dass es über den gesamten Kurvenverlauf zu Überlappungen der Einzel-PEGs gekommen ist. Trotzdem lassen sich die Einzelpeaks den drei hier entstandenen Peaks zuordnen. In Peak A ist die Summe der hochmolekularen PEGs mit 20, 10 und 6 kDa zusammengefasst, in Peak B die PEGs mit den Molekulargewichten 2.000, 1.500 und 1.000 Da und in Peak C die PEGs mit niedrigerem Molekulargewicht, 600, 400, 300, 200 Da.

Die Feedmischung (50 mg/L PEG) wurde über die einzelbeschichteten Flachmembranen filtriert, die Permeatproben 1:10 verdünnt und ebenfalls mit der LC-OCD analysiert. Dies ließ eine qualitative Analyse der Daten zu, bei der durch die Abnahme der Peaks A, B und C eine erste Abschätzung des PEG-Rückhalteverhaltens der Einzelschichten der Flachmembranen erfolgen konnte. Dabei war dies nur für Membranen mit mehr als 3 DL möglich, alle Beschichtungen von 0,5-3 DL zeigten keinen signifikanten Rückhalt der PEG Mischung. Die Kurvenverläufe der Permeate der Einzelschichten 3 – 8,5 sind zusammen mit der Feedkurve in Abbildung 46 dargestellt.

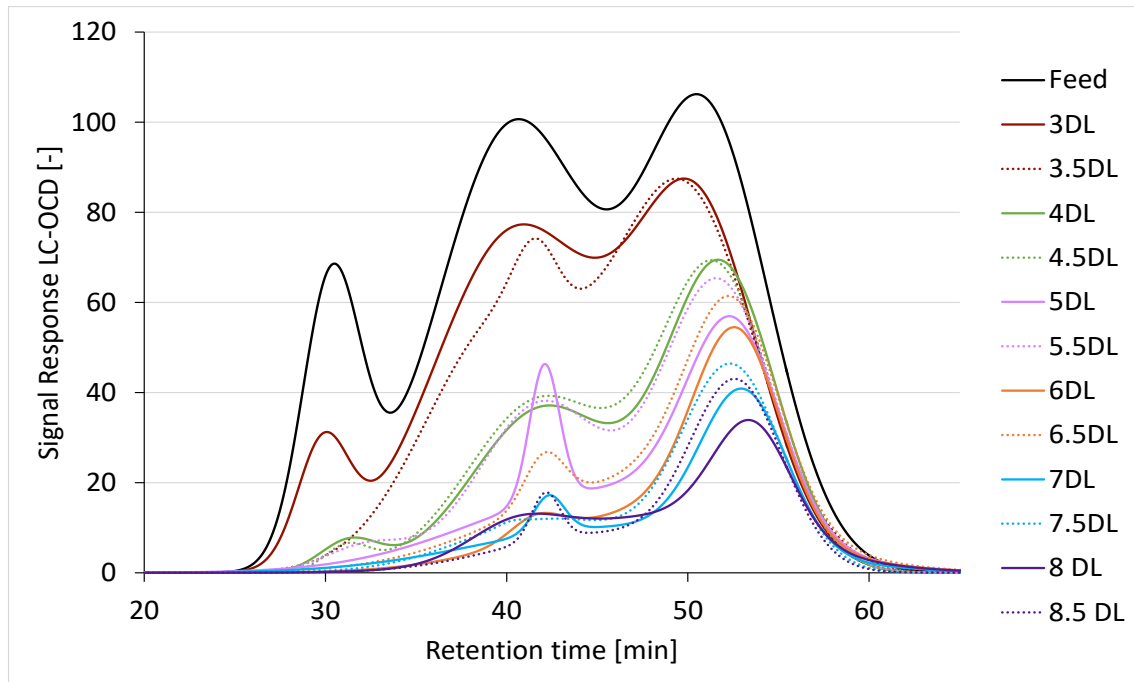


Abbildung 46: LC-OCD Chromatogramme des Feeds und der Permeate der PEG-Mischung (50 mg/L) für jede Einzelschicht der PES-Flachmembran UP150. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage mit der Sterlitech Filtrationszelle für Flachmembranen; der TMP stieg abhängig von der Anzahl der DL von 0,2 bis auf 2,5 bar (s. Tabelle 8), die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,01 m/s.

Neben dem Feed (schwarze Kurve) stellen die gestrichelten Kurven die mit PDADMAC abgeschlossenen Schichten dar, die durchgezogenen Linien die mit PSS abgeschlossenen Schichten. Betrachtet man die drei Peaks des Feeds, lässt sich ein Trend für alle Schichten feststellen. Peak A war bei der 3 DL Membran noch relativ hoch, für die Membranen 3,5 – 4,5 DL schon deutlich niedriger und ab 5 DL nicht mehr detektierbar. Dies lässt darauf schließen, dass in den ersten Schichten bis 5 DL die hochmolekularen PEGs nur teilweise zurückgehalten wurden, in den folgenden Schichten, also ab 5 DL werden die größeren PEGs fast vollständig zurückgehalten.

Auch in Peak B nimmt die Peakhöhe mit steigender Schichtzahl ab, was auf einen höheren Rückhalt der PEGs 1.000 – 2.000 Da mit zunehmender Schichtanzahl schließen lässt. Bei einer Beschichtung ab 6 DL lassen sich nur noch geringe Unterschiede zwischen den Schichten feststellen. Eine Ausnahme ist die Schicht 6,5, bei der eine etwas höhere Konzentration der PEGs nachgewiesen werden konnte.

Im dritten Peak, Peak C, lässt sich ein ähnlicher Kurvenverlauf feststellen. Dabei nimmt die Peakhöhe kontinuierlich mit steigender Beschichtungszahl ab. Im Gegensatz zu Peak A und B konnte hier eine unregelmäßige Abnahme bei den Schichten mit >4 DL festgestellt werden. Generell lässt sich dabei feststellen, dass die Peaks der mit PDADMAC abgeschlossenen Schichten etwas höher sind. Dieses Rückhalteverhalten könnte auf das Schwellverhalten von PDADMAC zurückzuführen sein, was für weniger dichte Schichten und somit einen geringeren Rückhalt sorgt [32,33,77].

Im folgenden Abschnitt soll der MWCO nun auch quantitativ analysiert werden. Zur Berechnung des MWCO wurde die Fläche unter der Feedkurve und unter der Permeat Kurve verglichen, rot markiert am Beispiel von 7 DL in Abbildung 47 dargestellt.

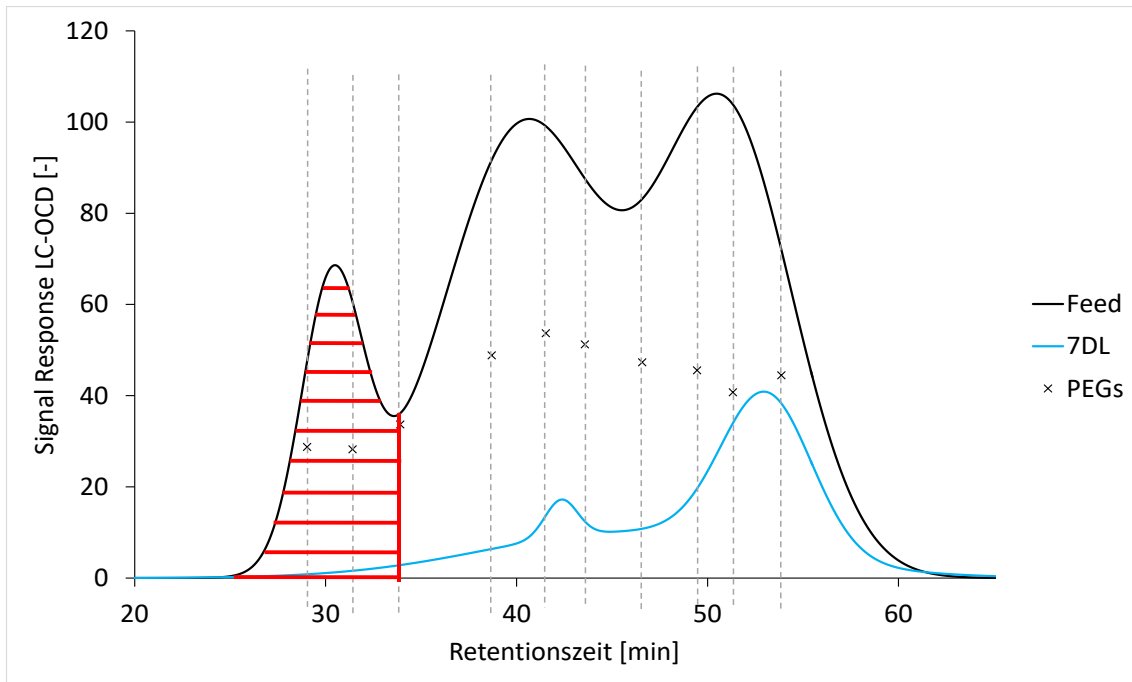


Abbildung 47: LC-OCD Chromatogramme des Feeds und des Permeats der mit 7 DL beschichteten Flachmembran UP150, die gestrichelten Linien markieren die maximalen Retentionszeiten der PEGs der Einzelmessungen. Die rot markierte Fläche kennzeichnet den Teil der Feed- bzw. Permeatkurve, der zur Berechnung der Differenz der Fläche unter den beiden Kurven dient.

Das Zeitintervall, das für die Flächenberechnung verwendet wurde, war das Intervall zwischen dem Beginn der Feedkurve und der Retentionszeit der einzelnen PEG-Substanzen. Die Fläche unter jeder Kurve wurde durch numerische Integration berechnet und anschließend der Rückhalt für jeden PEG gemäß Gleichung (18) bestimmt.

$$R = \left(1 - \frac{\text{FlächePermeat}}{\text{FlächeFeed}}\right) * 100 \quad (18)$$

Da diese Methode die Überlappung der Einzelpeaks nicht weiter berücksichtigt, können die hier ermittelten Werte keine exakten Daten liefern. Die Methode dient somit der Abschätzung der Größenordnung für jeden PEG. Da alle Daten auf die gleiche Art ausgewertet wurden, ist ferner davon auszugehen, dass die Vergleichbarkeit der Daten untereinander und damit auch zwischen den hier verwendeten Membranen gegeben ist.

Nach der Berechnung des Rückhaltes lässt sich der MWCO bei 90% Rückhalt ablesen. Die Werte der einzelnen Schichten sind in Abbildung 48 dargestellt. Für die mit 3 DL beschichteten Membranen konnten auch für die großen PEGs (>6000 Da) nur Rückhalte bis maximal 60% ermittelt werden, daher konnte für diese Membranen kein MWCO bestimmt werden.

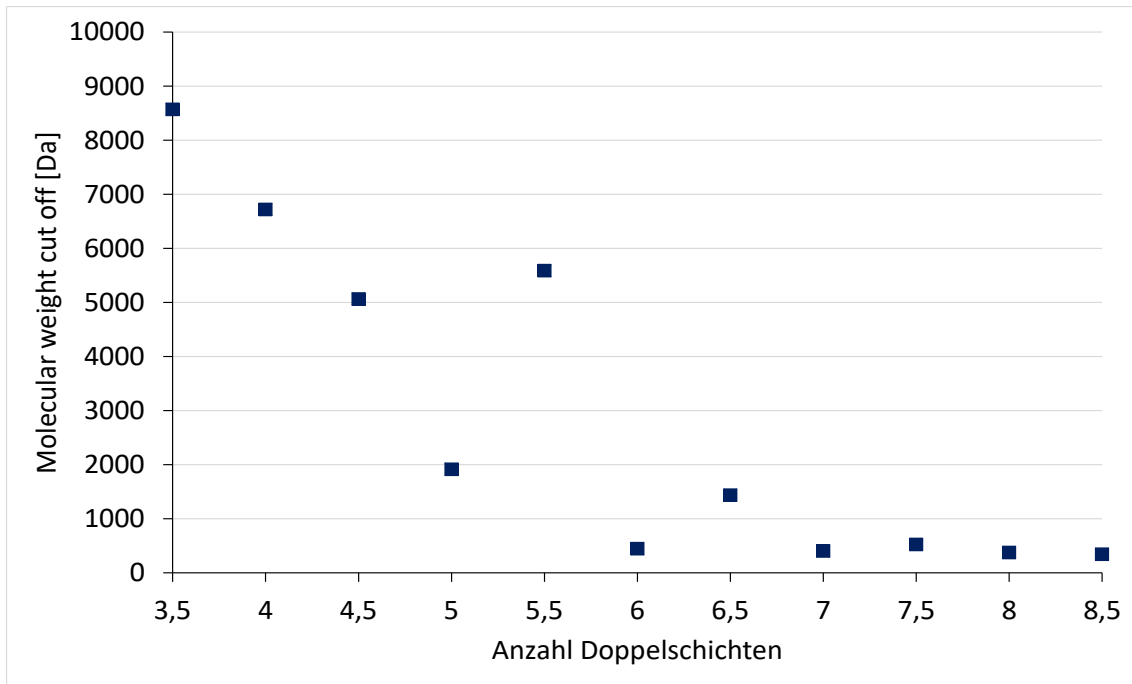


Abbildung 48: MWCO der Flachmembranen UP150 für die Schichten 3,5 DL – 8,5 DL, berechnet nach der beschriebenen Methode, nach der Analyse der Permeate mittels LC-OCD.

Die MWCO-Bestimmung der Einzelschichten zeigten für Schicht 3,5 – 5 DL eine lineare Abnahme des MWCO von ca. 8500 Da auf knapp 2000 Da. Für die Schichten 6 und 7 – 8,5 DL ändert sich der MWCO nur noch geringfügig und pendelt sich bei ca. 400 Da ein (Abbildung 49). Dies passt zu den Ergebnissen der Multibore Membranen, bei denen für 8 DL ein MWCO von ca. 300 Da bestimmt werden konnte und zu Ergebnissen aus der Literatur, bei denen Menne (2017) bei einer vergleichbaren Beschichtung einen MWCO von 250 Da erreichte [14].

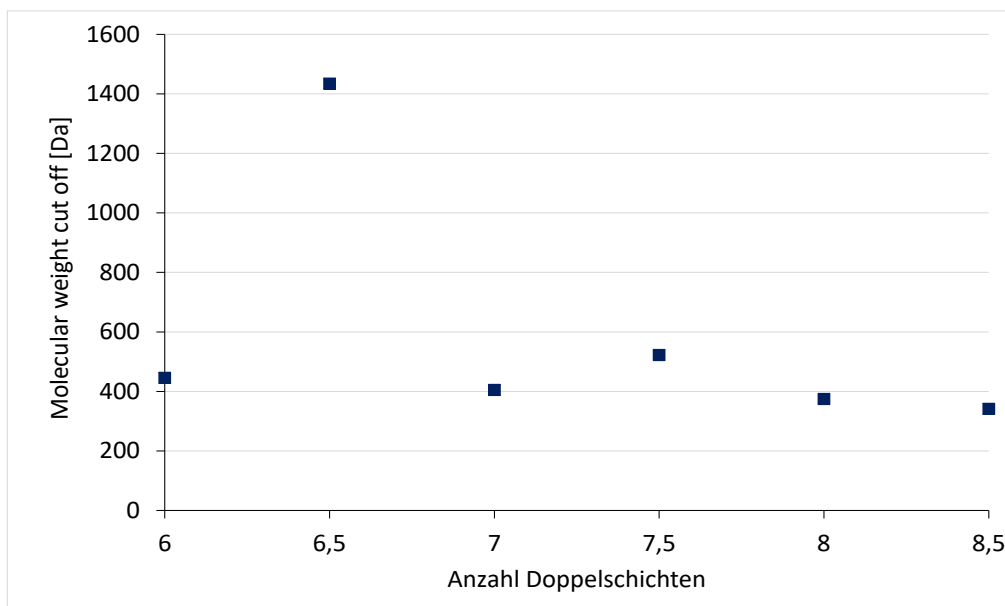


Abbildung 49: MWCO der Flachmembranen UP150 für die Schichten 6 DL – 8,5 DL, berechnet nach der beschriebenen Methode, nach der Analyse mittels LC-OCD.

### 4.2.3 Rasterelektronenmikroskopische Untersuchungen

Die Aufnahmen des Rasterelektronenmikroskops geben zusätzlich Informationen darüber, in wie weit die Morphologie der Membran durch die Polyelektrolytbeschichtung verändert wird. In Abbildung 50 sind REM Bilder der Oberfläche einer unbeschichteten (a) und einer mit 8 DL PDADMAC/PSS beschichteten (b) Multibore Membran gezeigt.

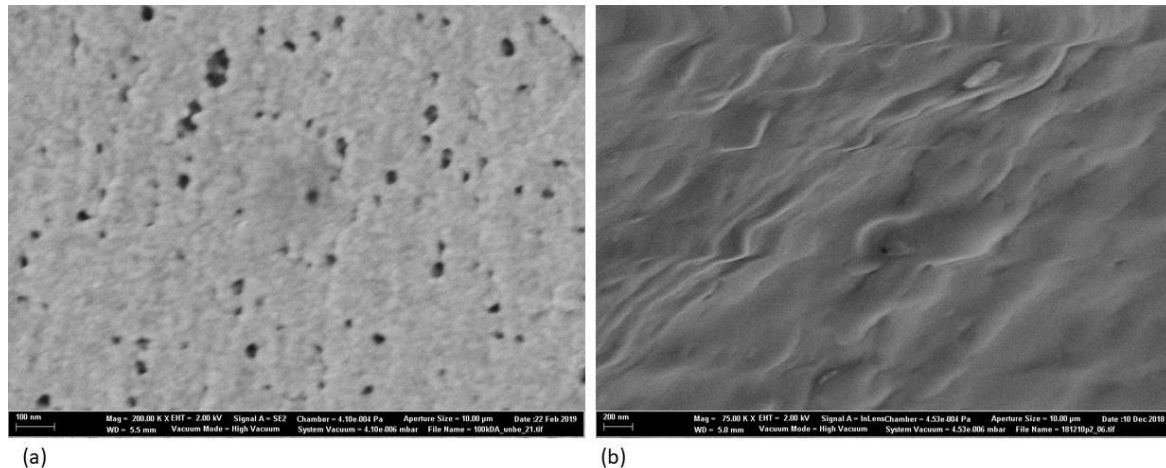


Abbildung 50: REM Bilder der unbeschichteten (a) und mit 8 DL PDADMAC/PSS beschichteten (b) Multibore Membranen.

Die mikroskopischen Bilder der Membranoberfläche in hoher Auflösung zeigen den Effekt der Beschichtung auf der Membranoberfläche. In Abbildung 50a ist die unbeschichtete Membran mit Poren im Bereich von 10-30 nm zu erkennen. Nach der LbL-Beschichtung mit 8 DL, Abbildung 50b, ist die Oberfläche glatt und es sind keine Poren mehr erkennbar. Ähnliche Beobachtungen konnten auch von Su et al. (2012) gemacht werden, deren REM Aufnahmen zeigten, dass bei einer PS Membran nach einer Beschichtung mit 5 DL PDADMAC/PSS keine Poren mehr erkennbar waren [11]. Die PEM bilden offensichtlich eine zusätzliche dichte Struktur auf der darunter liegenden Porenmembran, welche sich nach einer gewissen Anzahl von PE-Schichten in REM Aufnahmen nicht mehr erkennen lässt.

### 4.2.4 Kontaktwinkel-Bestimmung

Eine weitere Möglichkeit der Membrancharakterisierung ist die Bestimmung der Hydrophilie bzw. Hydrophobie. Membranen, die in der Wasseraufbereitung eingesetzt werden, sind i.d.R. hydrophil, damit die Poren der Membran leicht benetzen und somit möglichst viel Wasser die Membran passieren kann. Zur Bestimmung der Hydrophilie kann die Messung des Kontaktwinkels eingesetzt werden. Dazu kann, wie in Kapitel 3.4.3 genauer beschrieben, die *Captive bubble* Methode verwendet werden, bei der eine Luftblase auf die getauchte Flachmembran platziert und der Winkel zwischen Luftblase und Membran gemessen wird. Die Messung wurde dreimal repliziert und ein Mittelwert aus den rechten und den linken Winkeln gebildet. In Abbildung 51 sind die Kontaktwinkel abhängig von der Anzahl der aufgetragenen Doppelschichten dargestellt.

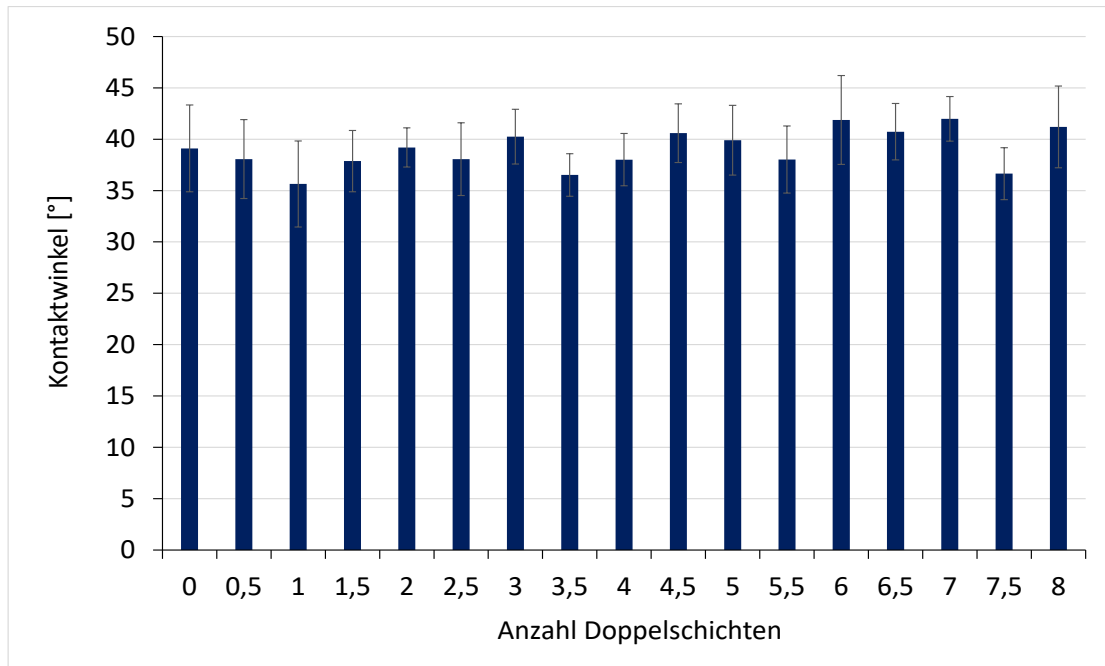


Abbildung 51: Kontaktwinkel der mit PDADMAC/PSS beschichteten PES-Flachmembran UP150 abhängig von der Anzahl der aufgetragenen Doppelschichten. Bestimmung des Kontaktwinkels mit der Captive bubble Methode.

Der Kontaktwinkel der unbeschichteten Membran lag bei  $39,1^\circ$ . Nach der Einzelbeschichtung mit PDADMAC bzw. PSS schwankte der Kontaktwinkel zwischen  $35,6^\circ$  und  $41,9^\circ$ , zeigte dabei aber keinerlei Regelmäßigkeit. So hatte die mit 3,5 DL beschichtete Membran z.B. einen Kontaktwinkel von  $36,5^\circ$  bei 8 DL liegt er bei  $41,2^\circ$ . Alle Kontaktwinkel der Einzelbeschichtung lagen im Bereich der Standardabweichung der unbeschichteten Membran. Diese Ergebnisse stehen im Gegensatz zu verschiedenen Untersuchungen aus der Literatur [11,35,51]. In Untersuchungen einer NF-Membran (NF 270) von Saquib & Aljundi, zeigte sich, dass PDADMAC als oberste Schicht einen hydrophoberen Charakter aufweist, PSS dagegen einen hydrophileren [35]. Auch Mulyati et al. (2013) zeigten eine Abhängigkeit des Kontaktwinkels von der obersten Schicht bei mit PAH/PSS modifizierten Anionentauscher Membranen. Dabei waren die Kontaktwinkel der mit PSS abgeschlossenen Membranen generell etwas hydrophiler und hatten  $15\text{-}20^\circ$  niedrigere Werte als die der mit PAH abgeschlossenen Schichten. [51] Ein ähnliches Verhalten wurde auch von Su et al. (2012) bei der Beschichtung von PS Membranen mit PDADMAC/PSS beobachtet, bei denen die mit PDADMAC abgeschlossenen Schichten einen Kontaktwinkel von ca.  $75^\circ$  aufwiesen, die mit PSS abgeschlossenen Schichten deutlich hydrophiler waren und einen Kontaktwinkel von ca.  $30^\circ$  hatten [11].

Die hier gemessenen Kontaktwinkel zeigen für alle Schichten Werte von hydrophilen Membranen, die offensichtlich stark durch das hydrophile PSS beeinflusst werden. Bezieht man die Standardabweichung mit ein, lässt sich feststellen, dass die Beschichtung mit PDADMAC/PSS keine signifikante Änderung des Kontaktwinkels der ursprünglichen Membran hervorruft und auch der abschließende Polyelektrolyt keinen signifikanten Einfluss auf die Hydrophilie der resultierenden Membran hat.

### 4.3 Variation der Beschichtungsparameter bei PES-Ultrafiltrationsmembranen

Im folgenden Kapitel werden nun verschiedene Beschichtungsparameter und deren Einfluss auf die PES-UF-Membranen genauer betrachtet. Dabei entspricht der untersuchte Beschichtungsparameter dem in der Überschrift genannten Parameter, alle anderen Beschichtungsbedingungen blieben, soweit nicht anders angegeben, den Angaben der *Standard coated membrane* entsprechend unverändert (Polyelektrolyte: PDADMAC/PSS, 8 DL; pH-Wert: 5,8; zusätzliche Ionenstärke: 0,1 mol/L NaCl; atmosphärischer Druck). Die Membranen wurden nach der Beschichtung mit Reinstwasser gespült, und anschließend wurde während der Filtration der Magnesiumsulfatlösung der Flux und der Rückhalt gemessen. Bei der Variation der Schichtanzahl wurde zunächst eine Schicht Polyelektrolyte aufgebracht, anschließend die Sulfatfiltration durchgeführt und die Membran mit Reinstwasser gespült. Danach wurde die nächste Schicht PE aufgebracht. Sofern nicht anders angegeben, werden Mittelwerte und Standardabweichung für drei Messungen gezeigt. Teile der in diesem Kapitel dargestellten Ergebnisse wurden vorab in einer Publikation veröffentlicht [74].

#### 4.3.1 Anzahl der Doppelschichten

Zunächst wurde die Anzahl der Doppelschichten auf den ausgewählten PES-Membranen variiert, um den Einfluss der einzelnen Schichten auf die Permeabilität und den Rückhalt von Sulfat genauer darzustellen. Dazu ist in Abbildung 52 der normierte Flux und der Sulfatrückhalt für die modifizierten Multibore Membranen in Abhängigkeit der Doppelschichten gezeigt.

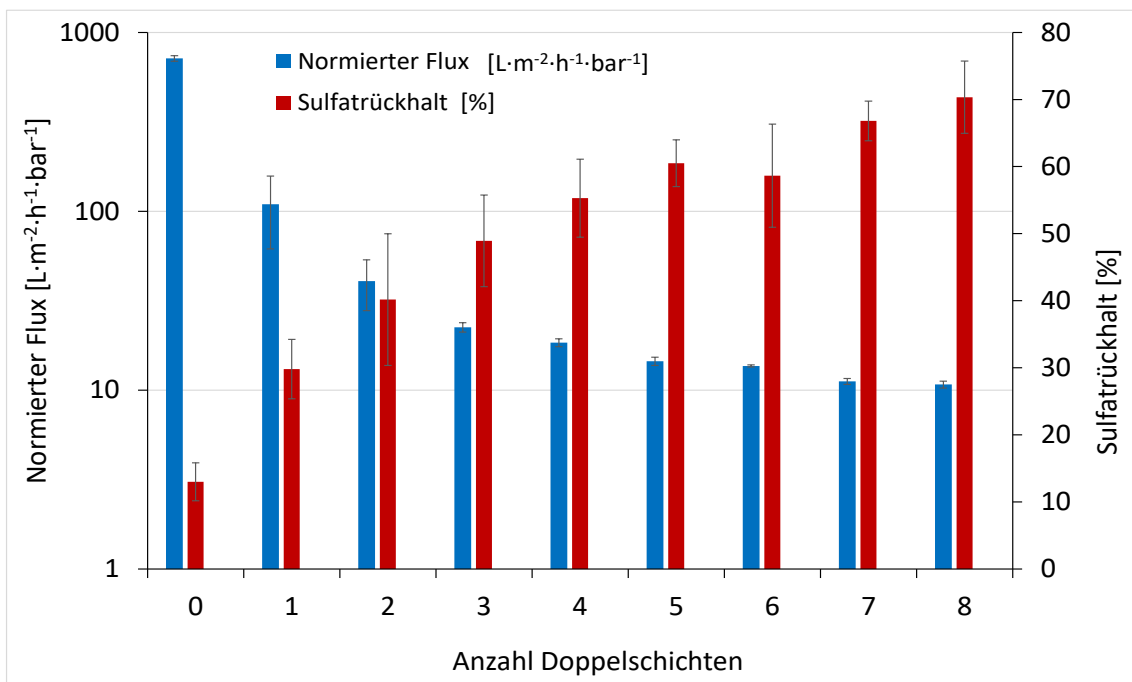


Abbildung 52: Normierter Flux und Sulfatrückhalt der Multibore Membranen in Abhängigkeit der Anzahl der aufgetragenen Doppelschichten. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen; der TMP stieg abhängig von der Anzahl der DL von 0,2 bis 2,5 bar (s. Tabelle 8), die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,02 m/s.

In der hier verwendeten Laboranlage wurden für die unbeschichteten Membranen Reinstwasserpermeabilitäten zwischen  $720 - 1000 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  erreicht. Die recht hohen Schwankungen in der Permeabilität der unbeschichteten Membranen sind wahrscheinlich auf die Verwendung der kleinen, 30 cm langen Labormodule zurückzuführen, in denen die Membranfläche nur  $60 \text{ cm}^2$  betrug. Nach der Beschichtung mit PDADMAC/PSS zeigte sich eine starke Abnahme des normierten Fluxes von über  $800 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  der unbeschichteten Membran auf ca.  $100 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  nach einer DL und weniger als  $35 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  bei 2 DL. Bis zur 8. DL sank die Permeabilität kontinuierlich weiter ab, so dass nach 8 DL eine Permeabilität von ca.  $12 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  erreicht wurde. Gleichzeitig zeigte sich für den Rückhalt von Sulfat ein fast linearer Anstieg über die acht Doppelschichten, bis bei 8 DL ca. 70% erreicht wurden.

Die PEM bewirken somit eine deutliche Erhöhung des Rückhaltes von zweiwertigen Anionen, gleichzeitig führt der zusätzliche hydraulische Widerstand aber auch zu einer starken Abnahme der Permeabilität. Die Beobachtungen stimmen mit Literaturdaten von Flach- und Hohlfasermembranen überein [49,66,67], bei denen je nach Beschichtungsbedingungen ein Sulfatrückhalt von 75% [66] bzw. 96% [67] erreicht wurde. De Groot et al. (2015) erklärte die stark abnehmende Permeabilität durch zwei verschiedene Effekte: dem sog. poren-dominierten Regime und dem schicht-dominierten Regime, schematisch dargestellt in Abbildung 53 [67].

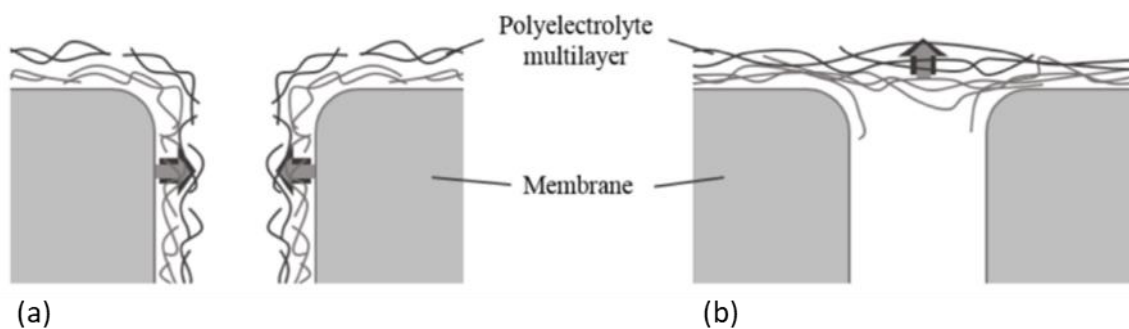


Abbildung 53: Schematische Darstellung des poren-dominierten Regimes (a) und des schicht-dominierten Regimes (b) [42].

Dabei ist es wahrscheinlich, dass es in den ersten beiden DL zunächst zu einer (Teil-)Anlagerung der Polyelektrolyte innerhalb der Poren kommt, wodurch die Permeabilität am Anfang stark einbricht, was dem poren-dominierten Regime entsprechen könnte. Die weitere Beschichtung, durch die die Permeabilität nur noch langsam aber kontinuierlich abnimmt, erfolgt auf der Membran und kommt dem schicht-dominierten Regime gleich. [67] Offensichtlich bilden die PEM eine zusätzliche, dichte Membran auf der darunterliegenden UF-Membran, was zu einer Membran führt, deren Eigenschaften sich denen einer NF nähern.

Einen ähnlichen Verlauf für Permeabilität und Sulfatrückhalt mit zunehmender Anzahl an Doppelschichten konnte auch für die Flachmembran UP150 beobachtet werden (Abbildung 54), allerdings zeigen sich auch einige Unterschiede. Die Filtrationen wurden wie in Kapitel 3.3.2 beschrieben in der Laboranlage mit der Sterlitech Filtrationszelle für Flachmembranen durchgeführt, die Filtration erfolgte im Cross-Flow, bei einer Ausbeute von 25%.

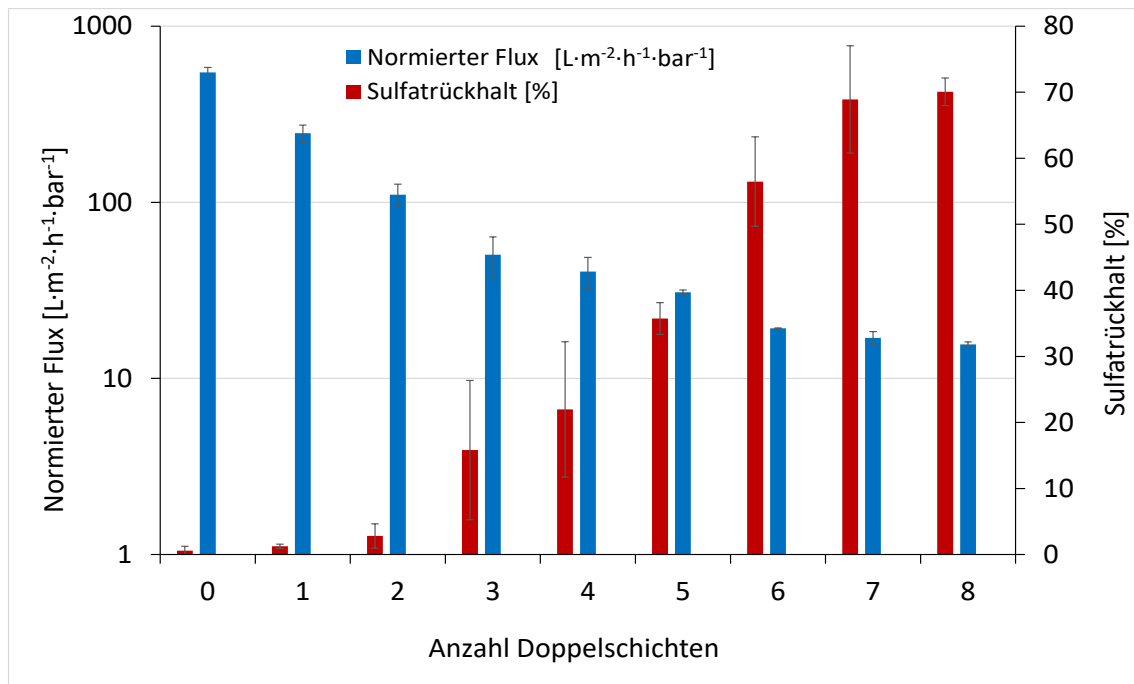


Abbildung 54: Normierter Flux und Sulfatrückhalt der Flachmembran UP150 abhängig von der Anzahl der Doppelschichten. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage mit der Sterlitech Filtrationszelle für Flachmembranen; der TMP stieg abhängig von der Anzahl der DL von 0,2 bis auf 2,5 bar (s. Tabelle 8), die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,01 m/s.

Auch bei der Flachmembran konnte eine deutliche Abnahme der Permeabilität in den ersten Schichten festgestellt werden. Allerdings scheint bei der Flachmembran der Übergang vom poredominierten Regime zum schichtdominierten Regime weniger abrupt zu sein als bei der Multibore Membran. Der normierte Flux der unbeschichteten Membran lag in der Filtrationsanlage bei  $550 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ . In den ersten drei Schichten halbierte sich der Flux jeweils und zeigte bei 3 DL einen Wert von  $50 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ . In den folgenden Schichten sank der normierte Flux dann kontinuierlich weiter, bis bei 8 DL  $15,6 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$  erreicht wurden. Der Sulfatrückhalt stieg bei der Flachmembran ebenfalls mit zunehmender Beschichtung an. Aber auch in den Ergebnissen dieses Parameters unterscheidet sich die Flachmembran von der Multibore Membran, da ein signifikanter Sulfatrückhalt erst bei 3 DL messbar war. In den folgenden Doppelschichten stieg der Rückhalt ebenfalls fast linear an, allerdings mit einem steileren Verlauf als bei der Multibore Membran. Schon bei 7 DL wurde ein Rückhalt von 70% erreicht, der bei 8 DL nicht weiter anstieg.

Das Verhalten beider hier untersuchten Parameter scheint sich bei den Flachmembranen im Vergleich zu den Multibore Membranen zu höheren Schichten zu verschieben. Sowohl für den normierten Flux, als auch für den Sulfatrückhalt werden vergleichbare Werte erst später erreicht als bei den Multibore Membranen. Dieser Effekt könnte durch die leicht unterschiedlichen durchschnittlichen Porendurchmesser beider Membranen erklärt werden. Die Flachmembran hat nach Herstellerangaben einen etwas größeren Porendurchmesser von 26 nm [64] als die Multibore Membran mit 20 nm [63]. Der durch die Beschichtung entstandene zusätzliche hydraulische Widerstand könnte daher bei den Flachmembranen erst bei einer höheren Anzahl an Schichten zu einer stärkeren Abnahme der Permeabilität führen. Gleichzeitig ist die Reduktion des Porendurchmessers durch die Beschichtung erst ab 3 DL hoch genug, dass es zu einem signifikanten Sulfatrückhalt kommen kann. Ab 6 DL hat sich

der Rückhalt in den Flachmembranen an den in den Multibore Membranen angeglichen, so dass bei 8 DL für beide Membranen ein Rückhalt von 70% erreicht werden kann.

Generell lässt sich der Zusammenhang zwischen der Permeabilität und dem Rückhalt feststellen: mit sinkender Permeabilität steigt der Sulfatrückhalt, ein Sulfatrückhalt von >50% kann erst bei einer Permeabilität <20 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup> erreicht werden. Eine weitere eindeutige Korrelation für niedrigere Permeabilitäten und höhere Rückhalte lässt sich nicht herstellen. So wird für die Flachmembranen bei einer Beschichtung mit 7 DL bei einer Permeabilität von 17 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup> ein Sulfatrückhalt von 70% erreicht, wohingegen für die Multibore Membranen bei einer vergleichbaren Permeabilität von 18 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup> nur ein Rückhalt von 55% erreicht werden konnte. Es ist wahrscheinlich, dass die in den LbL-Membranen wirkenden Rückhalte Mechanismen nicht ausschließlich auf den Siebeffekt zurückzuführen sind, sondern weitere Mechanismen eine Rolle spielen.

### 4.3.2 Einzelbeschichtung

Im folgenden Kapitel werden nun die Einzelschichten auf der Membran genauer betrachtet, um den Effekt des obersten Polyelektrolyten bewerten zu können. Im folgenden Diagramm (Abbildung 55) ist der normierte Flux und der Sulfatrückhalt der modifizierten Multibore Membranen in Abhängigkeit der Einzelschichten dargestellt.

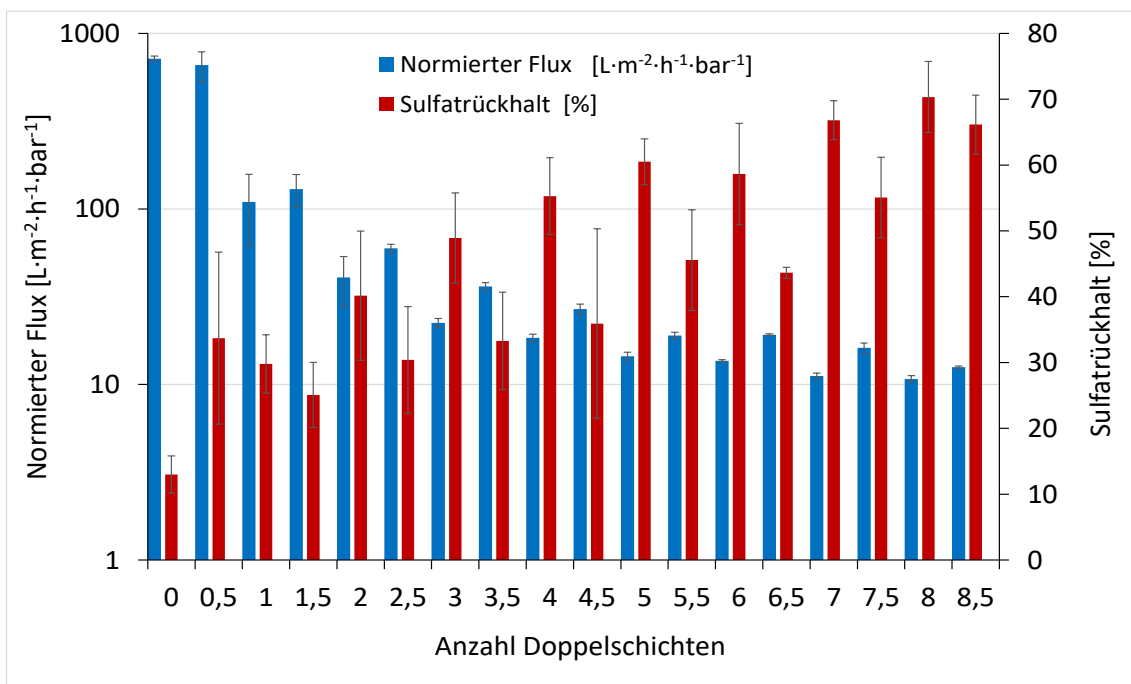


Abbildung 55: Normierter Flux und Sulfatrückhalt der Multibore Membranen abhängig von der Anzahl der Einzelschichten. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen; der TMP stieg abhängig von der Anzahl der Schichten von 0,2 bis auf 2,5 bar (s. Tabelle 8), die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,02 m/s.

Für die Schichten 0 und 0,5 sowie 1 und 1,5 wies die Permeabilität ähnliche Werte von ca. 700 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup> bzw. 120 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup> auf, unabhängig von dem Polyelektrolyten der abschließenden Schicht. Ab der 2. Doppelschicht zeigte sich für die Multibore Membran ein gegenläufiger Zickzack-Trend für

die Permeabilität und den Rückhalt. Generell sank, wie schon in den Ergebnissen des vorherigen Kapitels beschrieben, die Permeabilität mit zunehmender Anzahl an Schichten, wobei der Rückhalt gleichzeitig anstieg. Allerdings hatten die mit PSS abgeschlossenen Schichten einen höheren Sulfatrückhalt als die darauf folgende, mit PDADMAC abgeschlossene Schicht. Im Gegensatz dazu hatten die mit PDADMAC abgeschlossenen Schichten eine höhere Permeabilität als die mit PSS abgeschlossene Schicht.

Dieses Verhalten ist als Odd-Even Effekt bekannt und auf das unterschiedliche Schwellverhalten der beiden angelagerten Polyelektrolyte zurückzuführen [54,67]. Aus der Literatur [32,33,77] ist bekannt, dass PDADMAC generell ein höheres Schwellverhalten als PSS hat. Der Polymerfilm schwillt stärker an, wenn PDADMAC als oberste Schicht den Film abschließt, was zu dickeren, aber auch weniger dichten Schichten führt [11,67]. Aufgrund der weniger dichten Schichten ist anzunehmen, dass der Membranwiderstand geringer ist und so die Permeabilität der mit PDADMAC abgeschlossenen Membranen höher ist als die der mit PSS abgeschlossenen Membranen. Cheng et al. (2018) konnten beobachten, dass in mit PDADMAC/PSS modifizierten NF-Membranen die mit PDADMAC abgeschlossene Schichten ebenfalls eine höhere Permeabilität aufwiesen als die mit PSS abgeschlossene Beschichtungen [78]. Auch De Grooth et al. (2015) konnte zeigen, dass bei LbL modifizierten PES-Hohlfasermembranen (Beschichtung mit PDADMAC/PSS) der beschriebenen Odd-Even Effekt auftritt. Je nach zugesetzter Ionenstärke während der Beschichtung, variierten die Ergebnisse zwischen einer höheren Permeabilität bei mit PDADMAC oder PSS abgeschlossenen Beschichtungen. Dabei hatten neben dem Schwellverhalten der Polyelektrolyte auch die erhöhte Hydrophilie des PSS sowie die Mobilität des Wassers innerhalb der PEM Struktur, Einfluss auf die Permeabilität. [67] Auch McCormick et al. (2003) konnten beobachten, dass Wasser innerhalb des PE Films mobiler ist, wenn der Polymerfilm mit PDADMAC statt mit PSS abgeschlossen ist. Allerdings ist der Grund dafür noch nicht geklärt. [79]

Neben diesen Effekten ist auch zu beachten, dass das Schwellverhalten des PDADMAC einen stärkeren oder schwächeren Einfluss auf die Membranperformance der resultierenden LbL-Membran hat, abhängig davon, inwiefern die beiden zuvor schon genannten Regime von diesem Effekt beeinflusst werden. Im poren-dominierten Regime bedeutet ein mit PDADMAC abgeschlossener PEM einen höheren Membranwiderstand, da das PDADMAC stärker anschwillt und der Porendurchmesser schneller reduziert wird. Im schicht-dominierten Regime hingegen bedeutet das höhere Schwellverhalten des PDADMACs, dass der entstehende Polyelektrolytfilm eine offenerere, weniger dichte Struktur hat, was zu einem geringeren Widerstand führt. [54,67] Diese PEM sind in der Folge durchlässiger und weisen eine erhöhte Permeabilität auf. Bei einer geringen Anzahl an DL (<2) kann noch kein klarer Effekt zwischen PDADMAC und PSS erkannt werden. Dass die Permeabilität bei 1,5 DL im gleichen Bereich oder sogar etwas höher liegt als bei 1 DL spricht dafür, dass ein schicht-dominiertes Filmaufbau vorliegen könnte. Ggf. ist jedoch die Schichtdicke zu gering, damit ein klarer, durch PDADMAC induzierter Schwelleffekt auftritt. In den folgenden Schichten nimmt die Schichtdicke und damit der Einfluss des Schwellverhaltens durch PDADMAC zu, was sich in der höheren Permeabilität der mit PDADMAC abgeschlossenen Membranen widerspiegelt.

Die Ergebnisse aus Abbildung 55 zeigen auch, dass, gegenläufig zur Permeabilität, der Rückhalt in den mit PSS abgeschlossenen Schichten höher war als in den mit PDADMAC abgeschlossenen Schichten. Hier sind mehrere Erklärungsansätze denkbar. Zum einen kann die weniger dichte PEM Struktur der mit PDADMAC abgeschlossenen Schichten für den geringeren Rückhalt verantwortlich sein, da eine

größere Menge an Sulfationen die Membran passieren konnte und der Rückhalt gegenüber der vorherigen Schicht sank. Zum anderen ist die Ladung der Membran ein wichtiger Faktor, wie die Untersuchungen des Zetapotentials in Kapitel 4.2.1 zeigen. In den Zetapotentialmessungen konnte gezeigt werden, dass die mit PSS abgeschlossenen Beschichtungen ein stärker negatives Zetapotential aufweisen als die mit PDADMAC abgeschlossenen Schichten. Es ist davon auszugehen, dass die negativere Membranladung, und damit die stärkeren Abstoßungskräfte zwischen dem negativ geladenen PSS und dem Sulfatanion, für den höheren Sulfatrückhalt der mit PSS abgeschlossenen Membranen mitverantwortlich sind.

Auch für die Flachmembranen wurden der normierte Flux und der Sulfatrückhalt für alle Einzelschichten untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 56 dargestellt.

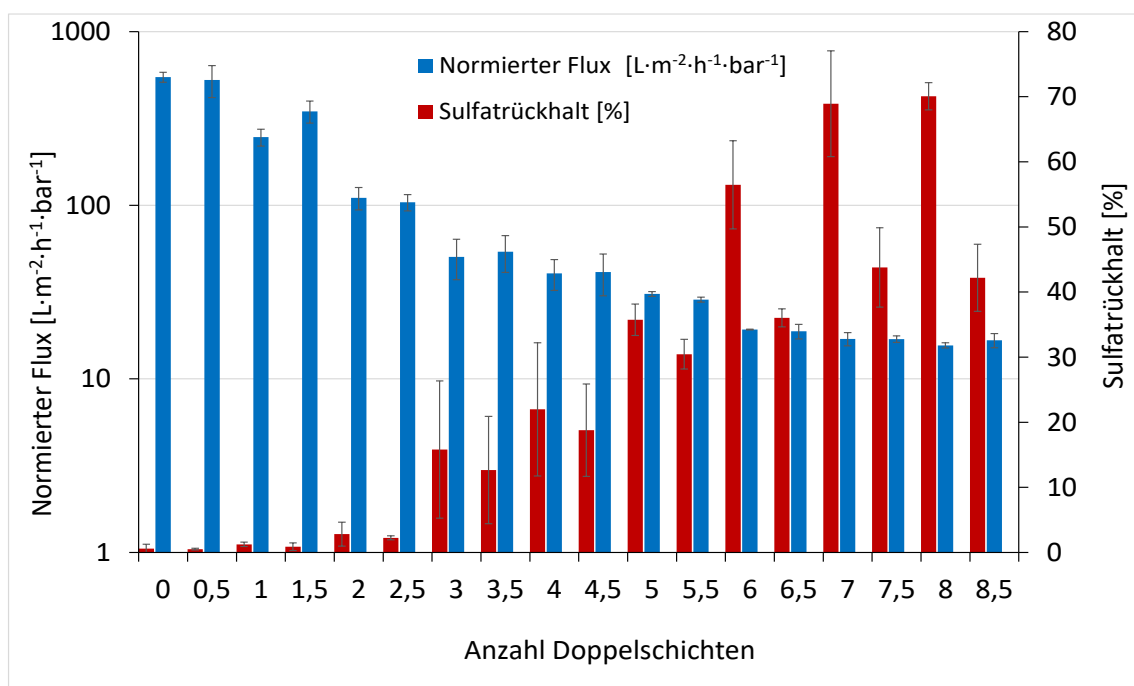


Abbildung 56: Normierter Flux und Sulfatrückhalt der UP150 Flachmembran abhängig von der Anzahl der Einzelschichten. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage mit der Sterlitech Filtrationszelle für Flachmembranen; der TMP stieg abhängig von der Anzahl der Schichten von 0,2 bis auf 2,5 bar (s. Tabelle 8), die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,01 m/s.

Im Gegensatz zu den Multibore Membranen zeigte sich bei der Flachmembran kein Zickzack-Verhalten für die Permeabilität. Beide Schichten einer Doppelschicht weisen sehr ähnliche Werte auf, so dass es für die Permeabilität keinen Unterschied zu machen scheint, ob die Beschichtung mit PSS oder PDADMAC abgeschlossen ist. Eine Möglichkeit wäre, dass die Art der Beschichtung der Flachmembranen die Permeabilität beeinflusst und das Schwellverhalten des PDADMAC hier eine untergeordnete Rolle spielt. Die Flachmembranen wurden mit der Dip-Coating Methode beschichtet, bei der die gesamte zu modifizierende Membran in die Beschichtungslösung gegeben wird. Dadurch wird neben der aktiven Schicht der Membran auch die Stützschiicht beschichtet. Da diese i.d.R. sehr viel offenerporiger ist als die aktive Schicht, sollte eine Beschichtung dieser Struktur keinen direkten Einfluss auf die Permeabilität haben. Allerdings ist es möglich, dass die Beschichtung der Stützschiicht

und die dadurch in größerer Menge eingebrachten Polyelektrolyte eine Beeinflussung des Schwellverhaltens des PDADMAC nach sich ziehen. Mit der zusätzlichen Beschichtung der Stützschrift könnte es damit zur Konkurrenz aus Erhöhung der Permeabilität durch das Schwellverhalten im schichtdominierten Aufbau auf der Membranoberfläche und Verringerung der Permeabilität durch den poredominierten Schichtaufbau innerhalb der Stützschrift gekommen sein, sodass die gemessene Permeabilität wenig beeinflusst wird.

Wie schon im vorherigen Kapitel beschrieben, zeigte sich auch bei der Betrachtung der Einzelschichten eine Verschiebung des Rückhaltes zu höheren Schichtzahlen. Generell ließ sich für die Ergebnisse des Sulfatrückhaltes der Flachmembranen der gleiche Zickzack-Trend beobachten, wie auch bei den Multibore Membranen. Die mit PSS abgeschlossenen Schichten zeigen einen deutlich höheren Rückhalt als die mit PDADMAC abgeschlossenen Schichten. Auch hier ist davon auszugehen, dass die Gründe dafür, ebenso wie bei der Multibore Membran, in der weniger dichten Struktur der mit PDADMAC abgeschlossenen Beschichtungen und der negativeren Oberflächenladung der mit PSS abgeschlossenen Beschichtung liegen.

### **4.3.3 Rückspülung**

Ein entscheidender Vorteil der UF-Kapillarmembranen gegenüber den Flachmembranen ist die Rückspülbarkeit. Dabei wird die Membran von der Permeatseite mit Wasser beaufschlagt, das dann kurzzeitig mit einem 2-3 fachen Flux der Filtration durch die Membran gepresst wird, um Anlagerungen auf der Feedseite abzulösen (Abbildung 2). Dabei eignen sich die hier verwendeten Multibore Membranen auf Grund ihrer hohen mechanischen Stabilität besonders für die Rückspülung. Um die Stabilität der PEM genauer zu betrachten, und zu testen, inwiefern die Rückspülbarkeit der modifizierten Membranen aufrecht erhalten bleibt, wurden Rückspülversuche durchgeführt. Dazu wurden die Membranen 10 mal mit Reinstwasser zurückgespült (jeweils eine Minute, bei 2,5 bar) und nach jeder Rückspülung (BW, engl. *Backwash*) wieder eine 100 mg/L Sulfatlösung filtriert. Dabei wurden der normierte Flux und der Sulfatrückhalt aufgezeichnet (Abbildung 57).

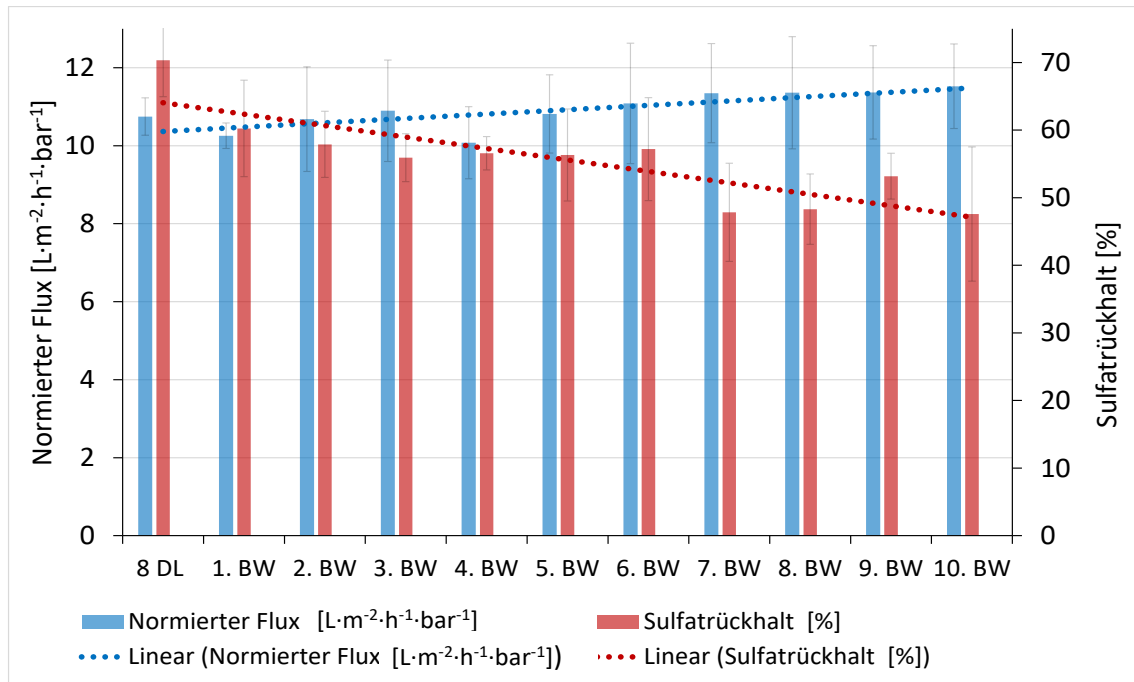


Abbildung 57: Normierter Flux und Sulfatrückhalt der mit 8 DL PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen, gemessen nach jeder Rückspülung. Die Rückspülung erfolgte mit Reinstwasser, für eine Minute, bei 2,5 bar. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen bei einem TMP von 2,5 bar, einer Ausbeute von 25% und einer Überströmgeschwindigkeit von ca. 0,02 m/s.

Die Permeabilität lag bei ca.  $11 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  und änderte sich nach den Rückspülungen nicht signifikant. Legt man eine Trendlinie durch die Daten, lässt sich ein leichter Anstieg der Permeabilität über die 10 Versuche erkennen, allerdings liegen die Werte alle im Bereich der Standardabweichung.

Der Sulfatrückhalt dagegen nahm mit steigender Anzahl an Rückspülungen ab und erreichte nach 10 Rückspülungen ca. 45%, was einer ca. 40%igen Abnahme entspricht. Die Abnahme des Rückhalts lässt darauf schließen, dass die Beschichtung gegenüber dem Rückspüldruck (2,5 bar) nicht stabil ist und es zu Lockerungen der Struktur oder dem teilweisen Ablösen der Polyelektrolytschichten kommt. Dies würde auch den leichten Anstieg der Permeabilität erklären. Langfristige Versuche müssten jedoch noch zeigen, wie sich der Rückhalt mit einer höheren Anzahl an Rückspülungen verhalten würde. Da die Versuche in der verwendeten Laboranlage sehr aufwendig waren und keine automatische Steuerung möglich war, wurden keine längeren Versuche durchgeführt.

#### 4.3.4 Druck

Der nächste Parameter, der bei der Beschichtung untersucht wurde, war der Druck während der Beschichtung. Dazu wurde die Multibore Membran bei einem Druck von 1 bar beschichtet, alle anderen Parameter entsprachen der *Standard coated membrane*. Da in dem Versuchsaufbau des Nanocoaters keine Beschichtung unter Druck vorgesehen war, wurde der Aufbau für diese Versuche angepasst. Durch den Einbau eines zusätzlichen Manometers und eines Ventils am Membranausgang konnte der Druck im Membranmodul aufgebaut werden. Die Versuche mussten dann allerdings händisch durchgeführt werden, da eine automatische Ansteuerung des Ventils nicht möglich war. Der Druck wurde zu Beginn der Beschichtung durch das Schließen des Ventils und die einströmenden

Polyelektrolytlösung aufgebaut. Am Ende der Beschichtungszeit wurde das Ventil geöffnet und die Membran mit Reinstwasser gespült, bevor die zweite PE-Lösung eingespült wurde. In den ersten 2-3 DL permeierte die PE Lösung während des Vorgangs teilweise durch die Membran, so dass händisch mehr PE Lösung nachgespült werden musste, um den Druck von 1 bar aufrechtzuerhalten. In Abbildung 58 sind Mittelwerte und Standardabweichungen des normierten Fluxes und des Sulfatrückhaltes für drei der oben beschriebenen Membranen in Abhängigkeit der Doppelschichten dargestellt.

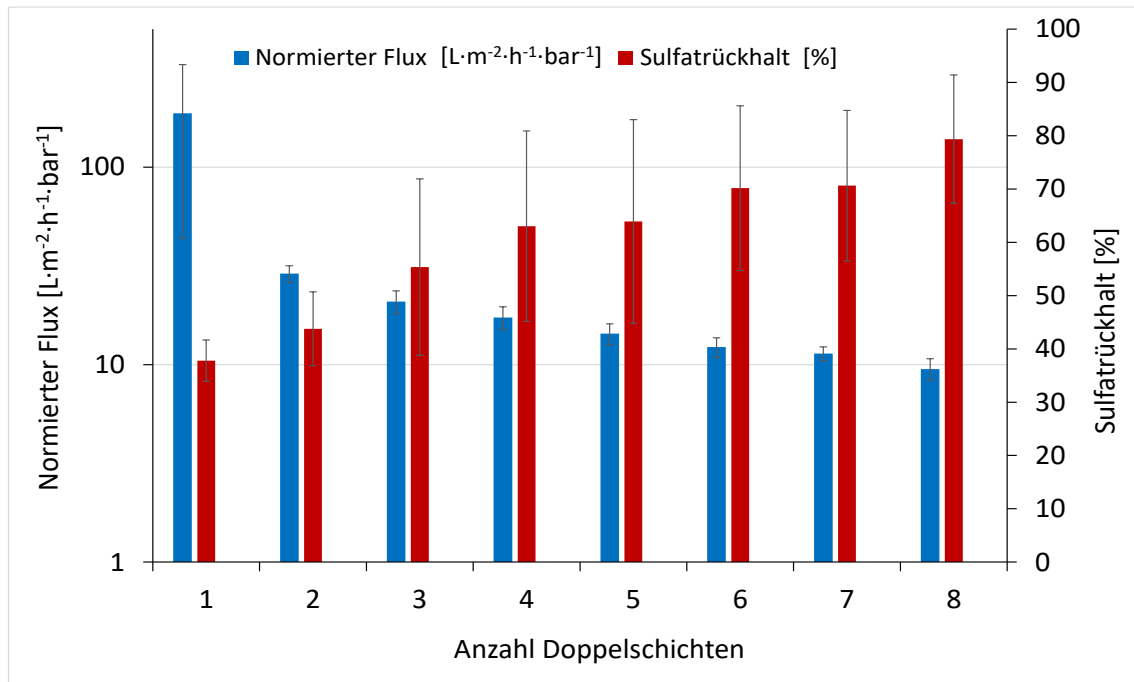


Abbildung 58: Normierter Flux und Sulfatrückhalt der unter 1 bar Druck mit PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen in Abhängigkeit der Anzahl der Doppelschichten. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen; der TMP stieg abhängig von der Anzahl der DL von 0,2 bis auf 2,5 bar (s. Tabelle 8), die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,02 m/s.

Bei der unter 1 bar Druck beschichteten Membran zeigte sich ein ähnlicher Verlauf des normierten Fluxes über die Anzahl der Doppelschichten wie bei der ohne Druck beschichteten Membran. Auch hier sank die Permeabilität mit der Beschichtung der ersten Schicht deutlich und erreichte einen Wert von ca.  $180 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ . Danach nahm die Permeabilität kontinuierlich weiter ab, bis bei 8 DL knapp  $10 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$  erreicht wurden. Damit liegt die Permeabilität der mit Druck beschichteten Membran leicht unter der der *Standard coated membrane*.

Der Rückhalt der unter Druck beschichteten Membran stieg ebenfalls mit steigender Anzahl an DL an, lag allerdings schon bei 3 DL über 50% und erreichte schon bei 6 DL 70%, die bei der ohne Druck beschichteten Membran erst nach 8 DL erreicht werden konnten. Dabei lassen sich große Fehlerbalken für den Rückhalt feststellen, die wohl in erster Linie auf die händische Beschichtung zurückzuführen sind.

Die Beschichtung ähnelt in Ansätzen der dynamischen Beschichtung, bei der die Polyelektrolytlösung durch die Membran filtriert wird. Die Multibore Membranen zeigten ebenfalls eine Permeation der PE Lösung in den ersten Schichten. Durch den aufgebrachtten Druck wird zunächst der Porendurchmesser

der größeren Poren verringert. Dadurch entsteht eine homogenere Struktur, die bei weiterer Beschichtung für dichtere Schichten sorgt. [44,50] Dies bestätigen auch weitere Rückspülversuche der Membranen (Abbildung 59). Dabei zeigte sich, dass die Permeabilität und der Rückhalt über 10 Versuche stabil blieb und die unter Druck aufgebrachte Beschichtung offensichtlich stabiler gegenüber dem Rückspüldruck ist, als die der *Standard coated membrane*. Unter Druck können die Polyelektrolyte weiter in die Poren gepresst werden, wodurch eine höhere Anzahl an Wechselwirkungen zwischen Membranoberfläche und Polyelektrolyten entstehen kann. Durch den Druck kommt es zu dichteren Schichten und damit zu einer stabileren Schichtung, die auch während der Rückspülung stabil bleibt.

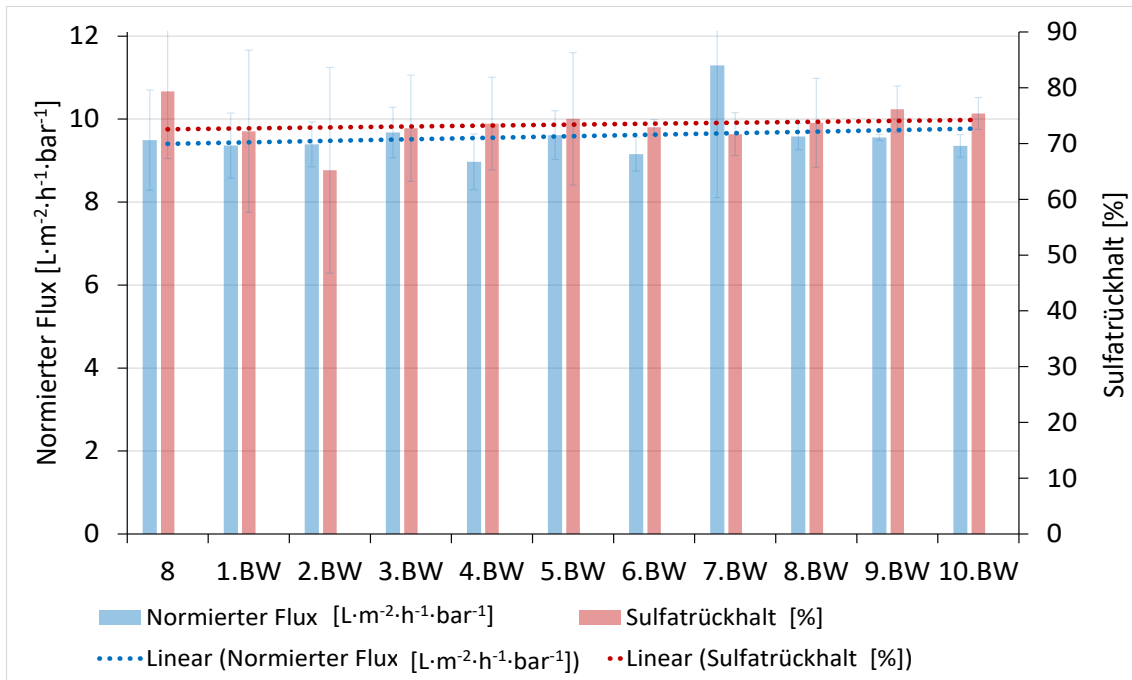


Abbildung 59: Normierter Flux und Sulfatrückhalt der unter 1 bar Druck mit 8 DL PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen, gemessen nach jeder Rückspülung. Die Rückspülung erfolgte mit Reinstwasser, für eine Minute, bei 2,5 bar. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen bei einem TMP von 2,5 bar, einer Ausbeute von 25% und einer Überströmgeschwindigkeit von ca. 0,02 m/s.

#### 4.3.5 Beschichtungszeit

Die Beschichtungszeit wurde zunächst wie in Kapitel 3.2.1 beschrieben auf 10 + 5 Minuten festgelegt. Nach den ersten 10 Minuten Kontaktzeit sollte ein zweites Einspülen der Beschichtungslösung sicherstellen, dass alle Adsorptionsplätze auf der Membran in Kontakt mit den jeweiligen Polyelektrolyten gekommen sind und die Beschichtung der Membran homogen erfolgte. Nach entsprechenden Versuchen wurden bei einer Beschichtungszeit von 2 + 1 Minuten ein normierter Flux von  $12 \pm 1,2 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  und ein Sulfatrückhalt von  $78,8 \pm 6,9 \%$  erreicht. Die Ergebnisse lagen also im Vergleich zu den Ergebnissen der Beschichtungszeit von 15 Minuten im Bereich der Standardabweichung, bzw. konnte ein etwas besserer Sulfatrückhalt erreicht werden. Tsukruk et al. (1997) zeigten, dass Polyelektrolyte wie PSS zunächst an Stellen adsorbieren, an denen Defekte wie Poren, Mikropartikel o.ä. sind. Erst nach einer Kontaktzeit von >10 Minuten kommt es durch Oberflächendiffusion zur einer homogenen Struktur. [80] Dieses Verhalten wurde bei der Deposition von PSS Schichten auf geladenen Oberflächen von Amin-terminierten Monolayern untersucht und

kann daher nicht direkt mit den hier beobachteten Ergebnissen verglichen werden. Auf Grund der hier vorliegenden Ergebnisse ist davon auszugehen, dass die Homogenität der Beschichtung auf der PES-Membran schneller erreicht wurde oder die Homogenität für die hier gemessenen Parameter Permeabilität und Sulfatrückhalt keine entscheidende Rolle spielte.

Für die folgenden Versuche wurde die Beschichtungszeit von 2 + 1 Minuten gewählt, da diese Methode eine enorme Zeitersparnis bedeutete.

### 4.3.6 pH-Wert

Ein weiterer Beschichtungsparameter ist der pH-Wert, der bei schwachen Polyelektrolyten entscheidend dafür ist, ob die PE bei der Beschichtung dissoziiert vorliegen oder nicht. Dies zeigt sich dann in der Beschichtung mit zwei schwachen PE [38] oder einem schwachen und einem starken PE [81], bei denen sich die Schichtdicke abhängig vom pH entwickelt. Bei einer Beschichtung mit starken PE ist der Einfluss des pH-Wertes auf das Wachstum der PEM eher gering bzw. vernachlässigbar [82]. Die Adsorptionskinetik der PEM Bildung unter verschiedenen pH-Werten ist jedoch nicht eindeutig geklärt. Bei schwachen PE scheint es, dass die Adsorption der PE an die Oberfläche innerhalb weniger Sekunden erfolgt und dickere Schichten erzeugt als bei starken PE. [82]

Zur genaueren Untersuchung des Einflusses des pH-Wertes auf die Beschichtung der Multibore Membranen mit den hier verwendeten PE wurden Versuche bei einem sauren und einem basischen pH-Wert durchgeführt.

Ein erster Versuch mit einer unter Standardbedingungen, mit der üblicherweise zugesetzten Ionenstärke von 0,1 mol/L NaCl bei pH 9 beschichteten Membran ergab vergleichbare Werte für die Permeabilität ( $11 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ ) und den Sulfatrückhalt (71%), wie für die *Standard coated membrane*. Um den Effekt des pH-Wertes zu isolieren, wurde die Beschichtung bei pH 3 bzw. pH 9 ohne zusätzliche Ionenstärke durchgeführt. Alle anderen Parameter während der Beschichtung blieben unverändert gegenüber der *Standard coated membrane*. Der TMP wurde während der Filtration auf 0,2 bar herabgesetzt, um Cross-Flow Bedingungen sicherzustellen. Die Ergebnisse der Reinstwasserpermeabilität und des Sulfatrückhaltes sind in Abbildung 60 dargestellt.

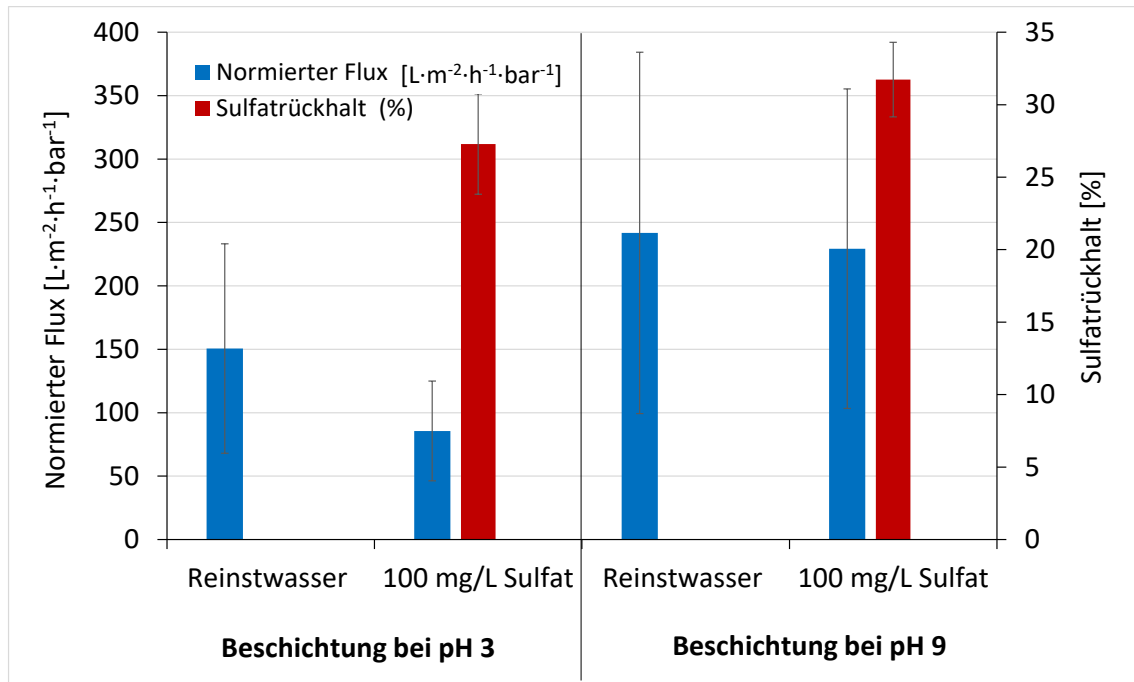


Abbildung 60: Normierter Flux und Sulfatrückhalt der bei pH 3 bzw. pH 9 mit 8 DL PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen bei einem TMP von 0,2 bar, die Ausbeute lag bei 25%.

Die Reinstwasserpermeabilität ebenso wie der normierte Flux während der Sulfatfiltration war für die Beschichtung bei pH 3 bzw. 9 deutlich höher, als bei der *Standard coated membrane*. Nach der Beschichtung bei pH 9 wurde eine Permeabilität von über  $200 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$  erreicht, bei pH 3 von 150 bzw.  $80 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$ , wohin gegen für die *Standard coated membrane* nur eine Permeabilität von  $12 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$  erreicht werden konnte. Allerdings zeigte die Permeabilität eine sehr hohe Standardabweichung, was die schlechte Reproduzierbarkeit der Daten belegt. Bei der Beschichtung bei pH 9 wurden vier Experimente durchgeführt, die alle sehr starke Schwankungen zeigten. Der Rückhalt der Membranen war deutlich geringer als bei der *Standard coated membrane* und erreichte nur ca. 30%.

Da der Einfluss des pH-Wertes auf die Schichtdicke der PEM bei starken Polyelektrolyten wie PDADMAC und PSS eigentlich vernachlässigbar ist [82], ist es wahrscheinlich, dass die erhöhte Permeabilität und der daraus resultierende geringere Sulfatrückhalt nicht auf den pH-Wert zurückzuführen sind, sondern auf die sehr geringe zugesetzte Ionenstärke. Bei der Beschichtung bei pH 3 bzw. pH 9 enthielt die Beschichtungslösung übermäßig viele  $H^+$  bzw.  $OH^-$  Ionen und nur eine sehr geringe Menge an Gegenionen  $Na^+$  bzw.  $Cl^-$ . Wenn man davon ausgeht, dass die  $H^+$  bzw.  $OH^-$  Ionen vernachlässigbar sind, resultiert die hohe Permeabilität in erster Linie aus der sehr geringen Menge des einen Gegenions und der Abwesenheit des anderen Gegenions. Bei einer so geringen Ionenstärke liegen die PE als langgestreckte Moleküle vor [45], die zu einer poröseren Beschichtung führen, die eine höhere Permeabilität aufweist [39], allerdings auch einen geringeren Rückhalt und eine schlechtere Reproduzierbarkeit. Der Einfluss der zugesetzten Ionenstärke wird im folgenden Kapitel genauer diskutiert.

### 4.3.7 Ionenstärke

Wie schon im vorherigen Kapitel angesprochen und aus der Literatur bekannt, ist die zugesetzte Ionenstärke während der Beschichtung ein entscheidender Parameter für die resultierenden PEM [32,33]. Werden einer Beschichtungslösung neben den PE zusätzliche Ionen zugesetzt, so kommt es neben den intrinsischen Wechselwirkungen zwischen den PE auch zu einer extrinsischen Ladungskompensation, die zu einer Strukturänderung der Polyelektrolyte führt, und dadurch auch zu Änderungen des Adsorptionsverhaltens und somit auch des Trennverhaltens und der Permeabilität [32,33]. Für die Versuche zur Veränderung der zusätzlichen Ionenstärke wurden vier verschiedene Konzentrationen untersucht: 0; 0,1; 0,25 und 0,5 mol/L NaCl. Dabei wurden die Versuche jeweils zweimal durchgeführt. Die Ergebnisse des normierten Fluxes und des Sulfatrückhaltes sind in Abbildung 61 dargestellt.

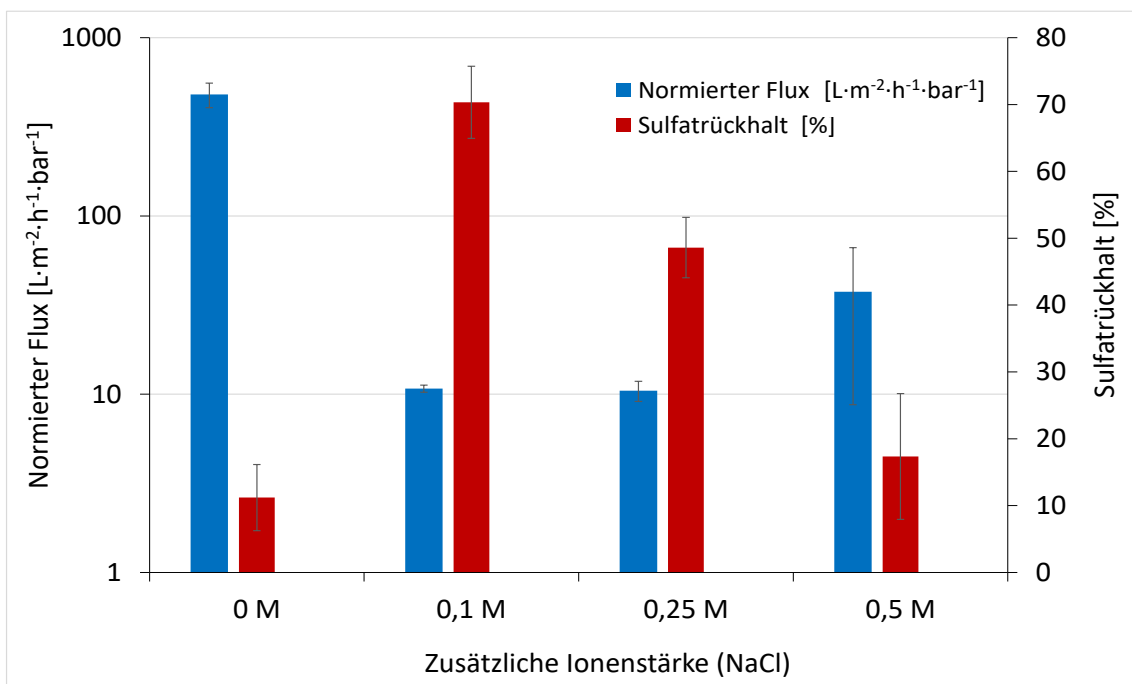


Abbildung 61: Normierter Flux und Sulfatrückhalt der mit 8 DL PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen abhängig von der zugesetzten Ionenstärke (0; 0,1; 0,25; 0,5 mol/L NaCl). Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen bei einem TMP von 2,5 bar, die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,02 m/s.

Nach einer Beschichtung mit 8 DL ohne zusätzliche Ionenstärke konnte eine vergleichsweise hohe Permeabilität von  $480 L \cdot m^{-2} \cdot h^{-1} \cdot bar^{-1}$  erreicht werden, was etwa der Hälfte der Permeabilität der unbeschichteten Membran entspricht. Gleichzeitig konnte aber nur ein Sulfatrückhalt von etwa 10% gemessen werden. In einer salzfreien Lösung liegen die Polyelektrolyte auf Grund der elektrostatischen Abstoßungskräfte der funktionellen Gruppen als langgestreckte Moleküle mit linearer Struktur vor [33,45]. Dies führt bei der Beschichtung der Membran dazu, dass es ausschließlich zu einer Wechselwirkung zwischen den beiden Polyelektrolyten kommen kann, also nur zu einer intrinsischen Ladungskompensation. Da das Schichtwachstum ohne extrinsische Wechselwirkungen linear stattfindet, sind die dabei entstehenden Schichten dünner und liegen im Bereich einiger Nanometer [5]. Eine zusätzliche Ionenstärke führt, wie aus der Literatur [33] bekannt, zu einer extrinsischen

Ladungskompensation durch die eingebrachten Ionen, hier Natrium und Chlorid. Bei einer zusätzlichen Ionenstärke von 0,1 mol/L NaCl, welche der *Standard coated membrane* entsprach, sank der normierte Flux im Vergleich zu der unbeschichteten Membran stark und betrug nur noch  $11 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ . Für den Sulfatrückhalt konnte dafür aber ein deutlicher Anstieg auf 70% verzeichnet werden. Für die 0,25 mol/L Ionenstärke wurde eine ähnliche Permeabilität erreicht, der Rückhalt lag aber nur noch bei knapp 50%. Für die Beschichtung mit einer zusätzlichen Ionenstärke von 0,5 mol/L NaCl zeigte sich, dass die Permeabilität der Membranen mit  $37 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  höher lag als bei der *Standard coated membrane*, der Sulfatrückhalt aber nur ca. 17% betrug. Die zusätzliche Ionenstärke bewirkt in allen drei Konzentrationen, dass die Polyelektrolyte in einer geknäulten Form vorliegen. Dabei tritt neben der intrinsischen auch die extrinsische Ladungskompensation auf, was zu einem exponentiellen Schichtwachstum führt. Dadurch ist die Beschichtung deutlich dicker als beim linearen Wachstum [5,33]. Ghostine et al. (2013) konnten auf mit PDADMAC/PSS beschichteten Silikon Wafern zeigen, dass mit zunehmender Ionenstärke und steigender Anzahl der Schichten die Schichtdicke exponentiell ansteigt (Abbildung 62). Das führt dazu, dass bei 8 DL bei einer zusätzlichen Ionenstärke von 0,5 mol/L eine Schichtdicke von ca. 750 Å erreicht wird, bei 0,25 mol/L von ca. 500 Å und bei 0,1 mol/L bei 250 Å. [33]

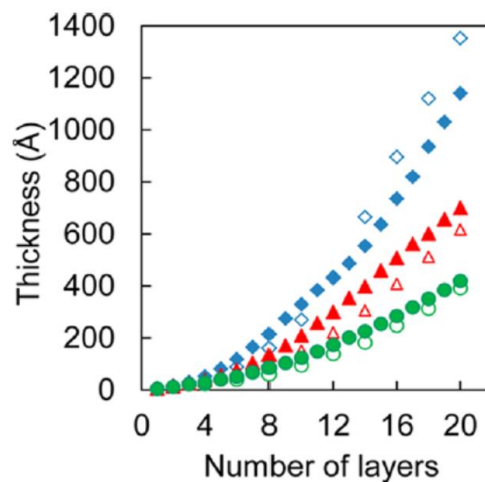


Abbildung 62: Schichtdicke vs. Anzahl der Schichten für PDADMA/PSS PEM auf Silikon Wafern bei einer zusätzlichen Ionenstärke von 0,10 (●;○), 0,25 (▲;△) und 0,50 (◆;◇) mol/L NaCl [33].

Wird von einem ähnlichen Verhalten bei der Beschichtung derselben Polyelektrolyte auf PES-Membranen ausgegangen, führt die erhöhte Schichtdicke offensichtlich nicht zu einem erhöhten hydraulischen Widerstand, da die Permeabilität bei einer zusätzlichen Ionenstärke von 0,25 mol/L nicht weiter absinkt, sondern im Gegenteil bei 0,5 mol/L noch ansteigt. Auch kann kein erhöhter Sulfatrückhalt für diese Membranen festgestellt werden. Diesen könnte man erwarten, da durch die größere Schichtdicke eine weitere Verkleinerung der Poren, bzw. ein weiteres Absinken des MWCO logisch erscheint.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist, dass bei zu hoher Salzkonzentration sich die Schichten nicht homogen anordnen. Weitere Filtrationsversuche bei verschiedenen Ionenstärken haben gezeigt, dass bei der Filtration mit einer 1 mol/L Salzlösung die Permeabilität auf  $21,1 \pm 2,2 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  anstieg, während der Sulfatrückhalt auf ca. 25% sank. Dieses Verhalten kann unter anderem darauf

zurückzuführen sein, dass eine zu hohe Salzkonzentration die Polyelektrolytschichten beschädigt und teilweise ablöst. Dieser Effekt konnte auch von Parveen et al. (2013) nachgewiesen werden, der eine Beschichtung von PEI(PSS/PDADMAC)<sub>4</sub>PSS verwendete und verschiedene Ionenlösungen wie 1-Hexyl-3-Methylimidazoliumchlorid filtrierte [83]. Dabei ist anzunehmen, dass eine erhöhte NaCl Konzentration während der Beschichtung nicht die gleichen Effekte hervorruft, trotzdem scheint die Möglichkeit der beschädigten Schichten plausibel, da die Permeabilität im Vergleich zu der *Standard coated membrane* signifikant ansteigt.

### 4.3.8 Zusammenfassung Beschichtungsparameter

Die Untersuchungen, die hinsichtlich der verschiedenen Beschichtungsparameter durchgeführt wurden, zeigen, dass die resultierende Beschichtung der LbL modifizierten Membranen von unterschiedlichen Faktoren abhängig ist. Dabei war von den hier getesteten Parametern der dominierende Faktor die Anzahl der aufgetragenen Schichten. Abhängig davon zeigten sich, sowohl für die Multibore Membran als auch für die PES-Flachmembran, signifikante Unterschiede in Permeabilität und Sulfatrückhalt. Auch wurde dabei deutlich, dass der abschließende Polyelektrolyt von besonderer Bedeutung ist, wie der auftretende Odd-Even Effekt hervorhebt. Neben der Schichtanzahl spielte auch die zugesetzte Ionenstärke eine besondere Rolle während der Beschichtung. Ohne eine gewisse Konzentration an Gegenionen konnte die Beschichtung der hier verwendeten Membranen nicht stabil erfolgen, es konnten keine vergleichbaren Ergebnisse hinsichtlich Permeabilität und Rückhalt erreicht werden. Gleichzeitig zeigten sich hohe Standardabweichungen, die darauf schließen lassen, dass die Beschichtung nicht homogen erfolgte. Ein aufgetragener Druck während der Beschichtung führte nicht zu verbesserten Rückhalten oder Permeabilitäten, jedoch konnte durch die Beschichtung unter 1 bar eine stabile Rückspülung bewirkt werden. Das bedeutet, dass die Erhaltung dieses entscheidenden Vorteils der Multibore Membranen generell bei der LbL-Modifizierung möglich ist. Die Verringerung der Beschichtungszeit, nach der ebenfalls stabile Beschichtungen erreicht wurden, hatte eine enorme Zeitersparnis für die folgenden Versuche zur Folge.

Die Anzahl der Schichten erwies sich bei der Analyse der Beschichtungsparameter bei den aufgeführten Untersuchungen als dominierender Faktor. Dies spiegelte sich sowohl bei der Membrancharakterisierung (Membranladung und Porengröße der Membran) als auch in der Performance während der Filtration wider.

#### **4.4 Rückhalte in LbL-Membranen**

Im folgenden Kapitel werden die Rückhalte unterschiedlicher Substanzen in LbL-Membranen genauer betrachtet. Dabei werden zum einen der Ionenrückhalt und die damit in Zusammenhang stehenden Rückhaltemechanismen untersucht, zum anderen das Rückhalteverhalten für gelöste organische Substanzen.

##### **4.4.1 Ionenrückhalte in LbL-Membranen**

Aus den vorherigen Kapiteln ist hervorgegangen, dass die LbL beschichteten PES-UF-Membranen im Gegensatz zu den unbeschichteten Membranen Magnesiumsulfat gut zurückhalten. Weitere Untersuchungen sollen nun zeigen, inwiefern der Rückhalt von anderen Ionen in diesen Membranen möglich ist, welche Rolle die abschließende Polyelektrolytschicht spielt, und welche Rückhaltemechanismen in den hier modifizierten Membranen wirken. Dazu wurden Rückhalteversuche mit den mit 8 DL bzw. 8,5 DL beschichteten Multibore Membranen durchgeführt. Es wurden sowohl Einzellösungen getestet, als auch binäre Lösungen mit verschiedenen Ionenkombinationen. Die Versuche wurden aufeinanderfolgend mit denselben Membranen durchgeführt, zwischen jeder neuen Ionenfiltration wurden die Membranen mit Reinstwasser gespült. In den Diagrammen sind Mittelwerte von Messungen von drei Membranen dargestellt, ebenso wie deren Standardabweichung.

##### **4.4.1.1 Einzellösungen**

Zunächst wurden Einzellösungen von Magnesiumsulfat, Natriumsulfat, Natriumchlorid, Calciumchlorid und Natriumnitrat wie in Kapitel 3.3.3.2 beschrieben im Cross-Flow über die 8 DL und 8,5 DL Multibore Membranen filtriert. Die Salzlösungen wurden mit einer Ionenstärke von 4,16 mmol/L angesetzt, was der Ionenstärke einer 100 mg/L Magnesiumsulfatlösung entspricht, die schon in den vorangegangenen Versuchen verwendet wurde. In Abbildung 63 sind die Rückhalte und der normierte Flux für die einzelnen Lösungen dargestellt. Die Rückhalte wurden durch die Bestimmung der Konzentrationen der jeweiligen Anionen in Feed und Permeat ermittelt, die Konzentrationen der Ionenlösungen sind in Tabelle 9 zu finden. Dabei wird bei der Untersuchung der Einzelelektrolytlösungen davon ausgegangen, dass das Salz mit Massenanteilen unterhalb von 10 g/kg Lösung vollständig dissoziiert vorliegt und die Elektroneutralitätsbedingung von gleichen Anionen- und Kationenkonzentrationen gilt [84].

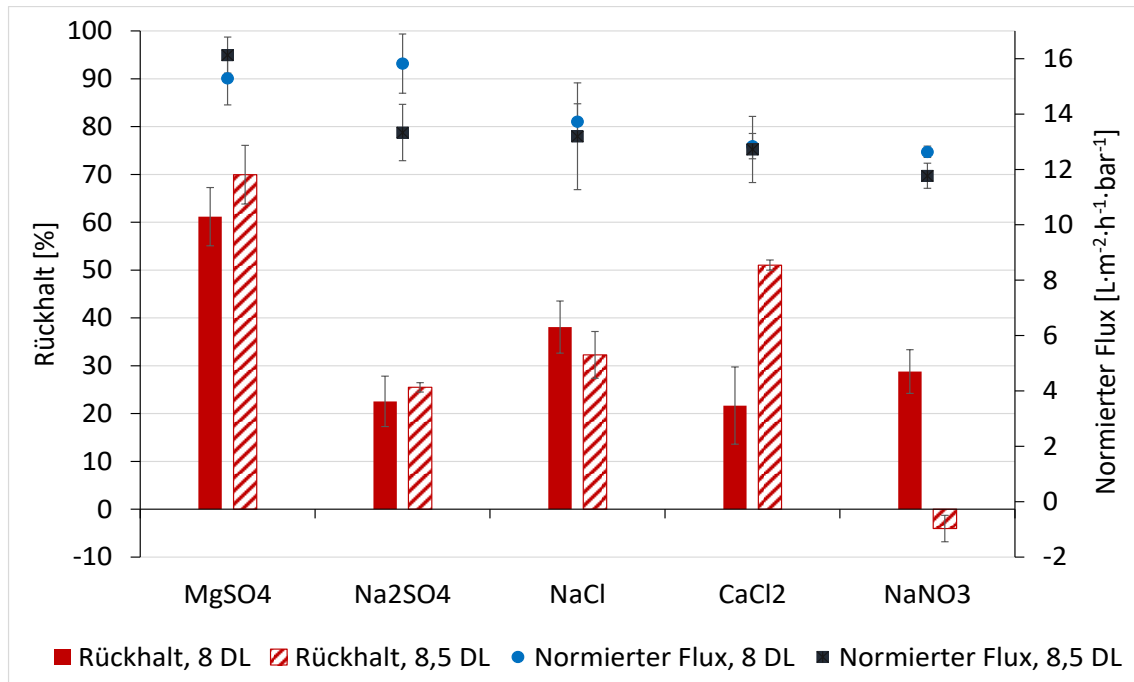


Abbildung 63: Normierter Flux und Ionenrückhalt der mit 8 DL und 8,5 DL PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen für Einzellösungen. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen bei einem TMP von 2,5 bar, einer Ausbeute von 25% und einer Überströmgeschwindigkeit von ca. 0,3 m/s.

Für den normierten Flux lässt sich sowohl für die mit 8 DL als auch mit 8,5 DL beschichteten Membranen eine leichte Abnahme über die aufeinander folgenden Filtrationen feststellen, von ca.  $15 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  auf etwa  $12,5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ . Dabei unterscheidet sich der normierte Flux für die 8 DL und 8,5 DL Beschichtungen nur bei der Filtration von Natriumsulfat, bei allen anderen lag er für beide Beschichtungen im Bereich der Standardabweichung.

Bei der Ionenfiltration durch dichte Membranen ist der osmotische Druck zu beachten. Dieser wurde für die verwendeten Substanzen in den 8 DL Membranen nach Gleichung (5) berechnet, die Werte sind in Tabelle 12 aufgelistet.

Tabelle 12: Osmotischer Druck verschiedener Salze in 8 DL LbL-Multibore Membranen.

| Salz                            | Osmotischer Druck [bar] |
|---------------------------------|-------------------------|
| MgSO <sub>4</sub>               | 0,05                    |
| Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0,1                     |
| NaCl                            | 0,2                     |
| CaCl <sub>2</sub>               | 0,1                     |
| NaNO <sub>3</sub>               | 0,2                     |

Der osmotische Druck ist für alle hier verwendeten Salze mit 0,05 bis maximal 0,2 bar gering, liegt aber, wie zu erwarten, für die einwertigen Salze NaCl und NaNO<sub>3</sub> etwas höher als für die anderen Salze. Durch die leichten Druckschwankungen zwischen 2,3 und 2,7 bar, die während der Filtration

unvermeidbar waren, scheint ein so geringer osmotischer Druck kaum einen Effekt auf die Permeabilität zu haben. Auch kann für die hier gezeigten Ergebnisse nicht eindeutig zugeordnet werden, ob die Permeabilitätsänderungen durch den osmotischen Druck hervorgerufen wurden oder durch die wiederholte Verwendung der Membranen für die Ionenfiltrationen.

Bei der mit 8 DL beschichteten Membran lag der Rückhalt für Magnesiumsulfat mit 61% am höchsten, allerdings etwas niedriger als üblicherweise bei der *Standard coated membrane*. Die Rückhalte für Calciumchlorid, Natriumsulfat, Natriumchlorid und Natriumnitrat lagen alle deutlich niedriger zwischen 20-35%. Ähnliche Rückhalte für Natriumchlorid wurden auch von Reurink et al. (2018) veröffentlicht. Dabei wurden mit PDADMAC/PSS beschichtete sulfonierte PES-Hohlfasermembranen verwendet, die in Cross-Flow Filtrationsversuchen abhängig von der Anzahl an aufgetragenen Schichten einen Rückhalt von etwa 20-38% für Natriumchlorid aufwiesen. [54] Reurink et al. (2019) konnten mit PAH/PSS modifizierten UF-Hohlfasermembranen einen vergleichbaren Rückhalt für Natriumsulfat von knapp 40% erreichen, wohingegen der Rückhalt für Magnesiumsulfat deutlich höher bei >90% lag [76]. Generell liegen die hier ermittelten Werte im Bereich von NF-Membranen und korrelieren mit Ergebnissen von Nicolini et al. (2016), die für verschiedene NF-Membranen ebenfalls Rückhalte zwischen 10-25% für Natriumchlorid und 25-55% für Magnesiumsulfat messen konnten. [85]

Aus Tabelle 2 geht hervor, dass Magnesiumionen die größten Hydrathüllen haben, Nitrat und Chlorid hingegen haben die kleinsten Hydrathüllen. Auch haben die kleineren Ionen eine höhere Mobilität, was den in NF-Membranen typischen geringen Rückhalt der einwertigen Ionen erklärt. [20] Dies ist auch ein Erklärungsansatz für den hohen Rückhalt von Magnesiumsulfat in den 8 DL Membranen, deren Eigenschaften sich, wie schon zuvor beschrieben, denen der NF-Membranen annähern. Durch die größeren Hydrathüllen und die gleichzeitig geringere Mobilität ist ein höherer Rückhalt für große Ionen, wie Magnesium, zu erwarten. Im Umkehrschluss bietet dies auch die Erklärung für den geringeren Rückhalt von Natriumchlorid, Natriumsulfat und Natriumnitrat, deren Hydrathüllenradien sich in einer ähnlichen Größenordnung befinden. Calciumchlorid wurde trotz relativ großer Hydrathüllen am schlechtesten von den 8 DL Membranen zurückgehalten. Hier wird deutlich, dass neben dem sterischen Ausschluss auch die Membranladung von Bedeutung ist, die bei der 8 DL Multibore Membran negativ ist (Kapitel 4.2.1.2). Während man bei der Retention des Magnesiumsulfates davon ausgehen kann, dass die Magnesiumionen aufgrund ihrer großen Hydrathüllen gut zurückgehalten wurden, wurde das negativ geladene Sulfat von der negativen Oberflächenladung der LbL-Membran abgestoßen, was ebenfalls einen hohen Rückhalt verursachte. Da sich aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung der Rückhalt von Sulfat und Magnesium gegenseitig bedingt, kann hier nicht eindeutig geklärt werden, ob der hohe Rückhalt von Magnesiumsulfat durch die Ladung der Membran oder dem geringen MWCO dominiert wird. Beim Calciumchlorid dagegen hat das Chloridion, das aufgrund der negativen Ladung ebenfalls von der negativen Membran abgestoßen wird, eine sehr viel kleinere Hydrathülle und ist außerdem mobiler, so dass es die Membran gut passieren kann. Das Calciumion hat zwar eine größere Hydrathülle, wird aber durch seine positive Ladung nicht elektrostatisch von der Membran abgestoßen, so dass der hier gemessene Rückhalt sehr viel geringer ist und in erster Linie auf den sterischen Ausschluss der Calciumionen zurückzuführen ist.

Für den Ionenrückhalt in Einzellösungen zeigte sich, ähnlich wie in NF-Membranen [85], dass neben dem Größenausschluss ein ladungsbedingtes Verhalten zwischen der Abstoßung der Anionen aufgrund der negativen Membranladung und dem Ladungsausgleich aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung

herrscht. Dies wird besonders bei 1:2 Salzen wie Natriumsulfat ersichtlich. Das kleinere und mobilere Natriumkation kann die Membran besser passieren, während das größere, negativ geladene Sulfat gut zurückgehalten wird. Für beide kann ein gewisser Rückhalt gemessen werden, allerdings liegt der deutlich niedriger als z.B. für Magnesiumsulfat, bei dem das zweiwertige Kation trotz Anziehungskräften der negativen Membran durch seine große Hydrathülle besser zurückgehalten wird.

Bei den mit 8,5 DL beschichteten Membranen konnte für Magnesiumsulfat ein etwas höherer Rückhalt von 70% erreicht werden und für Calciumchlorid ein erhöhter Rückhalt von 50%. Für Natriumsulfat und Natriumchlorid wurden ähnliche Rückhalte erreicht wie bei der mit 8 DL beschichteten Membran, 25% bzw. 32%. Hier wird ebenfalls Magnesiumsulfat am besten zurückgehalten, gefolgt von Calciumchlorid und Natriumsulfat bzw. Natriumchlorid. Dies entspricht der Reihenfolge der Größe der Hydrathüllen der Kationen in absteigender Reihenfolge bzw. der Mobilität in aufsteigender Reihenfolge. Das heißt, auch hier ergibt sich auf Grund eines erhöhten sterischen Ausschlusses und der geringeren Mobilität die Erklärung für die hohen Rückhalte von Magnesiumsulfat und Calciumchlorid. Dies konnte auch in Untersuchungen von Cheng et al. (2018) zum ionenspezifischen Rückhalt in mit PDADMAC/PSS modifizierten NF-Membranen beobachtet werden. Sie konnten zeigen, dass der Rückhalt von mehrwertigen Kationen bei mit PDADMAC abgeschlossenen Membranen größtenteils von sterischen Effekten dominiert wird. [78]

Eine Besonderheit in dieser Messreihe stellt das Natriumnitrat dar, für das ein negativer Rückhalt gemessen wurde. Dieser lässt sich in Lösungen mit mehreren Ionen i.d.R. durch den Donnan-Effekt erklären, was hier allerdings nicht der Fall ist, da nur Natrium- und Nitrationen in der Lösung vorlagen. PDADMAC kann neben der Beschichtung von Membranen auch als Flockungshilfsmittel in der Wasseraufbereitung zur Bindung anionischer Substanzen/Partikel eingesetzt werden [86], wobei für Nitrat eine erhöhte Affinität zu quaternären Ammoniumgruppen des PDADMACs festgestellt wurde [87]. Tian et al. (2007) zeigten im Rahmen von Untersuchungen mit PDADMAC als Anwendung als Flockungshilfsmittel, dass sich die Konformation des PDADMAC in Anwesenheit von Nitrat als Gegenion verändert. Dabei wurde festgestellt, dass bei der Adsorption von PDADMAC auf negativ geladenem Glimmer die Konformation des PDADMAC abhängig vom verwendeten Gegenion unterschiedlich war. Im Gegensatz zu Chlorid als Gegenion, bei dem die Struktur offener mit Schlaufen und Ausläufern vorliegt, liegt das PDADMAC, wenn Nitrat als Gegenion vorhanden ist, in einer linearen Konformation vor, was auf die geringe Ladung des Nitrats bei gleichzeitig großer Hydrathülle zurückgeführt wurde. Dies führte zu einer höheren Kationendichte innerhalb des PDADMAC Moleküls und somit zu einer stärkeren intramolekularen Abstoßung. [86] Sollte diese Konformationsänderung in abgeschwächter Form während der Filtration von Natriumnitrat aufgetreten sein, hätte dies eine offenere und durchlässigere Polyelektrolytstruktur zur Folge, was einen erhöhten Ionentransport über die Membran und damit einen schlechten Rückhalt des Natriumnitrats erklären würde. Ein negativer Rückhalt scheint an dieser Stelle trotzdem nicht sinnvoll.

### 4.4.1.2 Binäre Lösungen

Im folgenden Kapitel werden nun die Ergebnisse der Filtrationen der binären Lösungen vorgestellt. Dabei wurden verschiedene Ionenkombinationen (s. Tabelle 10) mit einer Ionenstärke von

4,16 mmol/L angesetzt, ebenfalls über mit 8 DL und 8,5 DL beschichteten Multibore Membranen filtriert und der Rückhalt der einzelnen Ionen mittels IC bzw. ICP-MS bestimmt. Die Ergebnisse der mit 8 DL beschichteten Membranen sind in Abbildung 64 dargestellt. Der normierte Flux lag bei allen Filtrationen zwischen 13,5 und 14,7 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup>.

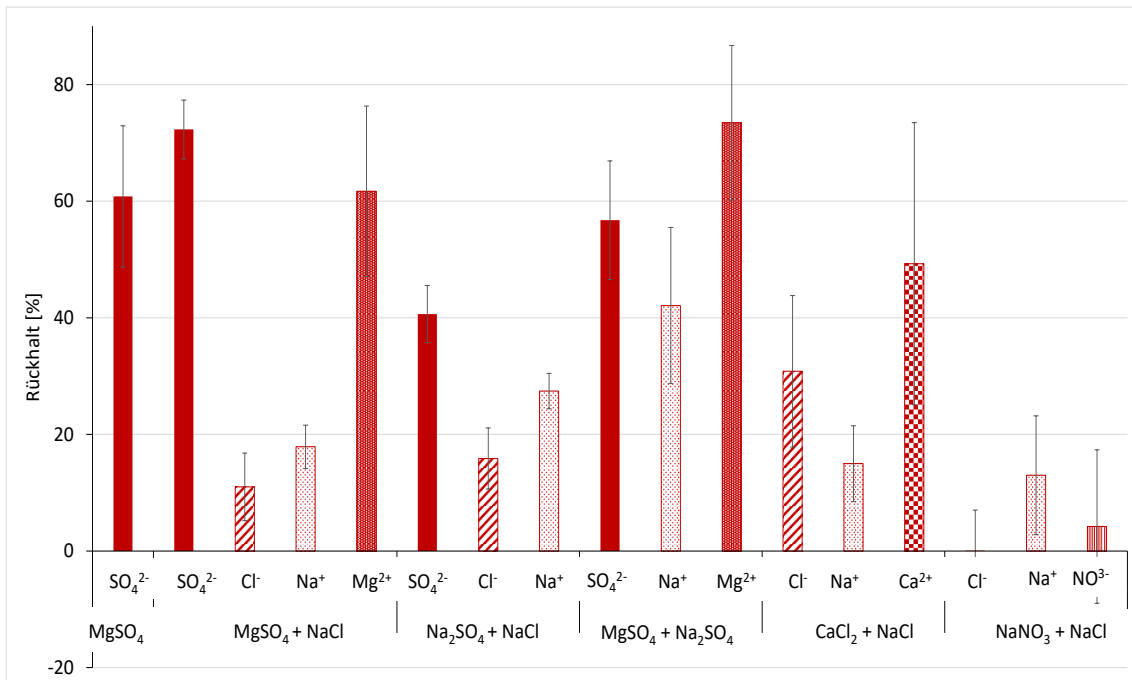


Abbildung 64: Ionenrückhalte der mit 8 DL PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen für binäre Lösungen. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen bei einem TMP von 2,5 bar, einer Ausbeute von 25% und einer Überströmgeschwindigkeit von 0,3 m/s.

Für den Rückhalt von Sulfat lässt sich erkennen, dass beim Zusatz von Natriumchlorid zu der Magnesiumsulfat Lösung ein etwas höherer Rückhalt von 72% erreicht werden konnte, was der *Standard coated membrane* entspricht. Auch für Magnesium wurde ein hoher Rückhalt von 62% gemessen, dabei liegen beide Werte innerhalb der Standardabweichung der Messung der Einzellösung. Für die beiden einwertigen Ionen wurden dagegen nur geringe Rückhalte von 11% für Chlorid und 18% für Natrium gemessen. Dies spiegelt das typische Rückhalte Verhalten in NF-Membranen wider, bei denen die mehrwertigen, größeren Ionen besser zurückgehalten werden können als einwertige, kleinere Ionen [15,20]. Ähnliche Ergebnisse lassen sich auch für die Rückhalte der binären Lösung aus Natriumsulfat und Natriumchlorid feststellen. Im Vergleich zur Einzellösung Natriumsulfat stieg der Rückhalt für Sulfat deutlich auf 40% an, während für Natrium und Chlorid geringere Konzentrationen von 28% bzw. 16% gemessen wurden. Die mobileren, kleineren Ionen können die Membran relativ gut passieren, das größere und stärker geladene Ion hingegen wird besser zurückgehalten. Der verringerte Rückhalt des Chloridions gegenüber dem Natriumion ist dabei ebenfalls auf einen dominanten Donnan-Effekt zurückzuführen, da zur Erhaltung der Elektroneutralität bei einer verstärkten Permeation des Chlorids das Natrium auf der Feedseite bleibt und so ein höherer Rückhalt für dieses Ion erreicht werden kann. Der erhöhte Rückhalt von Sulfat beim Zusatz von Natriumchlorid wurde auch von Nicolini et al. (2016) in NF-Membranen beobachtet. Dabei wurden

mehrere kommerzielle NF-Membranen hinsichtlich ihres Rückhaltes von Einzelsubstanzen und binären Lösungen untersucht. Die NF-Membranen NP010 und NP030 zeigten dabei für Natriumsulfat eine Steigerung des Sulfatrückhaltes von 53% auf 78%, bzw. 80% auf 93% bei der Zugabe von NaCl und für Magnesiumsulfat von 25% auf 98%, bzw. 55% auf 98%. Auch wurde ein Anstieg der Konzentration der Kationen beobachtet, was auf den Ladungsausgleich auf Grund der Elektroneutralität zurückgeführt werden konnte. [85] Die Steigerung des Sulfatrückhaltes wurde dabei dadurch begründet, dass die zuvor beschriebene Konkurrenz zwischen Abstoßung und Ladungsausgleich zur Erhaltung der Elektroneutralität in binären Lösungen geringer ist, da der Ladungsausgleich durch andere Ionen, hier dem Chlorid, erfolgen kann. Dies scheint auch auf die hier verwendeten LbL-Membranen zuzutreffen, bei denen ein vergleichbares Verhalten beobachtet werden konnte.

Zur Untersuchung des Effektes verschiedenwertiger Gegenionen bei gleichem Co-Ion auf den Rückhalt wurden Filtrationen mit Natriumsulfat und Magnesiumsulfat durchgeführt. Dabei konnte für Sulfat ein zur Einzellösung vergleichbarer Rückhalt von 57% verzeichnet werden. Gleichzeitig wurde für Magnesium ein deutlich erhöhter Wert von 73% gemessen, für Natrium ein Rückhalt von 42%. Dabei ist davon auszugehen, dass der hohe Rückhalt des Magnesiums zum einen auf den sterischen Ausschluss auf Grund dessen großer Hydrathülle zurückzuführen ist, zum anderen auch wieder auf den nötigen Ladungsausgleich auf Grund der Elektroneutralität beim Rückhalt von Sulfat. Dieses wird wie schon zuvor beschrieben nicht nur aufgrund seiner Größe gut zurückgehalten, sondern auch durch die Abstoßungskräfte der negativ geladenen Membran. Da Sulfat als einziges Anion vorliegt, muss der Rückhalt der Kationen zwangsläufig auch ansteigen.

Bei der Filtration von Calciumchlorid und Natriumchlorid wurde für das Calciumion ein Rückhalt von ca. 50% gemessen. Dies war unerwartet, da auf Grund der Ergebnisse der Einzellösung davon auszugehen war, dass das Calciumkation von der negativen Membranoberfläche angezogen und so eine Permeation begünstigt wird. Auch lag in der binären Lösung kein weiteres mehrwertiges Ion vor, das von der Membran zurückgehalten werden würde und einen erhöhten Rückhalt für das Calcium erklären würde. Natrium kann als einwertiges, mobiles Ion die Membran gut passieren, daher wurde hier nur ein Rückhalt von knapp 15% erreicht. Für das Chloridion wurde ein etwas höherer Rückhalt von 30% gemessen, wobei dies wieder an der zuvor schon beschriebenen Elektroneutralität liegen dürfte. Die hohe Standardabweichung für die Calciumkonzentration zeigt, dass die einzelnen Membranen hier stark voneinander abwichen. Dies kann an der Versuchsdurchführung liegen, bei der die Filtrationen nacheinander durchgeführt wurden und es dadurch zu Änderungen in der Membran bzw. Beschichtung gekommen sein könnte. Um genauere Aussagen zu diesem Phänomen treffen zu können, wäre hier eine Überprüfung der Ergebnisse mit frisch beschichteten Membranen sinnvoll.

Als letzte binäre Lösung wurde Natriumchlorid und Natriumnitrat filtriert. Für die drei einzelnen Membranen, die für die Rückhalteversuche verwendet wurden, konnte für Chlorid und Nitrat kein bzw. teilweise ein negativer Rückhalt gemessen werden, was in einem mittleren Rückhalt von <0,1% bzw. 4% resultierte. Nur für Natrium konnte ein etwas höherer Rückhalt von 13% detektiert werden. Beachtet man die Standardabweichung, lässt sich festhalten, dass bei der Filtration dieser Ionenmischung kein signifikanter Rückhalt von >5% gemessen werden konnte. Damit ergibt sich für die hier modifizierten Membranen nahezu kein Rückhalt für einwertige Ionen.

Die Rückhalte Versuche zu binären Lösungen wurden ebenfalls für die mit 8,5 DL beschichteten Membranen durchgeführt. Diese Membranen haben PDADMAC als abschließende Schicht und sind im

Gegensatz zu den mit 8 DL beschichteten Membranen beim pH-Wert der Filtration schwach positiv geladen. Die Rückhalte der binären Lösungen sind in Abbildung 65 dargestellt. Der normierte Flux lag bei allen Filtrationen zwischen 11 und 12  $\text{L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ .

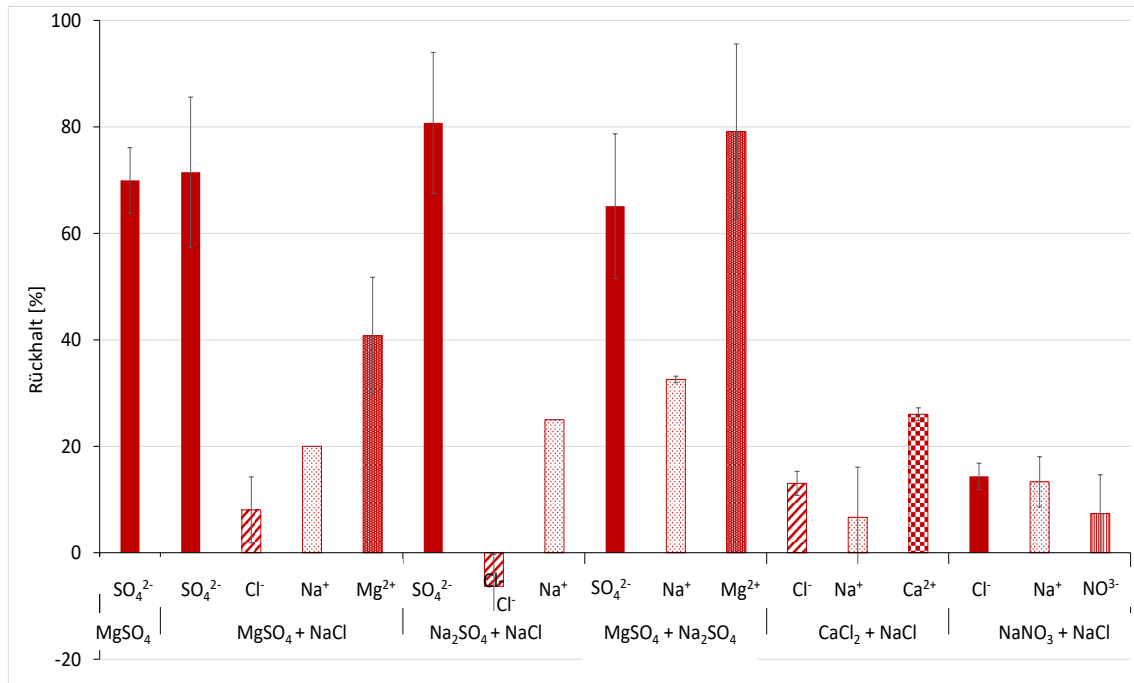


Abbildung 65: Ionenrückhalte der mit 8,5 DL PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen für binäre Lösungen. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen bei einem TMP von 2,5 bar, einer Ausbeute von 25% und einer Überströmgeschwindigkeit von 0,3 m/s.

Ähnlich wie bei der mit 8 DL beschichteten Membran wird bei einer Filtration von Magnesiumsulfat mit Zusatz von Natriumchlorid ein Sulfatrückhalt von ca. 70% erreicht, der vergleichbar ist mit dem Rückhalt der Einzellösung. Der Rückhalt für Magnesium liegt bei 40%, für Natrium und Chlorid deutlich niedriger bei 20% bzw. 10%. Auch hier dürfte der Hauptrückhalte Mechanismus auf dem sterischen Ausschluss der größeren Ionen beruhen, allerdings ist der hohe Rückhalt von Sulfat gegenüber dem Magnesium eher unerwartet. Im Gegensatz zu der mit 8 DL beschichteten Membran, die eine negative Ladung aufweist, weist die mit PDADMAC abgeschlossene Membran bei dem pH-Wert der Filtration ein Zetapotential von ca. +3 mV auf und ist damit schwach positiv geladen. Hier wäre zu erwarten gewesen, dass der Magnesiumrückhalt aufgrund der positiven Ladung des Ions höher liegt, da es von der Membran abgestoßen wird. Das Sulfatanion hingegen, würde von der positiv geladenen Membran angezogen und könnte diese in der Folge leichter passieren. Die Ergebnisse der Zetapotentialmessung in Kapitel 4.2.1.2 zeigen nur die Messung einer Membran, weitere Messungen anderer Membranen lieferten vergleichbare Ergebnisse (s. Anhang), zeigten aber auch, dass der IEP teilweise zu etwas niedrigeren pH-Werten verschoben ist. Da die Membranladung bei dem pH-Wert der Filtration in der Nähe des IEP lag, ist es möglich, dass in den hier durchgeführten Versuchen die Membran eine schwach negative Ladung hatte, wodurch es zu einer Abstoßung des Sulfats und zu höheren Rückhalten gekommen sein kann.

Für die Rückhalte der Mischung von Natriumsulfat und Natriumchlorid wurde ein höherer Rückhalt für Sulfat verzeichnet als bei der Einzellösung. Der Rückhalt stieg von ca. 25% auf 80% an, was sich auch hier mit Ergebnissen von NF-Membranen deckt [85]. Der Rückhalt für Natrium lag bei 25%, für Chlorid wurde ein negativer Rückhalt von -6% gemessen. Die vorliegenden Daten beschreiben den Donnan-Effekt, wie er in Abbildung 3 dargestellt ist. Das Chloridanion permeiert zum Ladungsausgleich entgegen seinem Konzentrationsgradienten, so dass im Permeat eine höhere Chlorid Konzentration vorliegt als im Feed, was durch den negativen Rückhalt belegt wird. Auch hier ist davon auszugehen, dass der Rückhalte Mechanismus für das Sulfation in erster Linie auf dem Größenausschluss beruht, trotzdem scheint die schwache Ladung der Membran eine Rolle zu spielen.

Für die binäre Lösung aus Magnesiumsulfat und Natriumsulfat zeigte sich ein hoher Rückhalt für Sulfat von 65% und für Magnesium von 80%. Der Natriumrückhalt lag bei 32% und ist in erster Linie auf den Ladungsausgleich gemäß der Elektroneutralitätsbedingung zurück zu führen. Der hohe Rückhalt von Magnesium könnte durch die leicht positive Ladung der Membran erklärt werden. Auch möglich ist es, dass der hohe Sulfatrückhalt für den hohen Magnesiumrückhalt sorgt, ebenfalls aufgrund der Elektroneutralitätsbedingung. Dies würde bedeuten, dass auch hier der sterische Ausschluss der größeren Ionen der vorherrschende Rückhalte Mechanismus ist.

Für die letzten beiden binären Lösungen Calciumchlorid/Natriumchlorid und Natriumnitrat/Natriumchlorid waren kaum signifikante Rückhalte messbar. Die kleineren, einfach geladenen Ionen zeigten in beiden Lösungen Rückhalte von <15%. Den höchsten Rückhalt von ca. 25% hatte das Calcium, das ähnlich wie das Magnesium eine gewisse Retention auf Grund der großen Hydrathülle erreichte.

Für die Rückhalteversuche der binären Lösungen in den 8 DL und 8,5 DL Membranen ist zu beachten, dass die Filtrationen nacheinander mit denselben Membranen durchgeführt worden sind. Trotz einer Spülung mit Reinstwasser können in der Membran angelagerte Ionen die folgende Filtration in gewissem Maße beeinflusst haben. Auch wird bei jeder Filtration die Membran beansprucht, was zu einer Beeinflussung der PEM führen könnte, wie der Struktur des LbL-Films, der Ladung, aber auch der Permeabilität [54], die wie zuvor schon angegeben in den Versuchen leicht variierte. Mit jedem weiteren Versuch pflanzen sich statistische Veränderungen fort, die in der Folge einen Einfluss auf die Ergebnisse der Rückhalteversuche haben. Dies spiegelt sich auch in den teilweise hohen Standardabweichungen wider.

Generell lässt sich aus den Ergebnissen schließen, dass der dominierende Rückhalte Mechanismus in den LbL modifizierten Multibore Membranen der Größenausschluss ist. Gleichzeitig zeigte sich aber auch, dass Diffusionsmechanismen eine Rolle spielen, ebenso wie die Ladung der Membran. Um den Einfluss der Membranladung genauer zu untersuchen, wurden Filtrationsversuche bei verschiedenen pH-Werten durchgeführt, da in den Zetapotentialmessungen gezeigt werden konnte, dass die Membranladung bei verschiedenen pH-Werten unterschiedlich ist. Dazu wurden, zusätzlich zu dem pH-Wert 5,8, bei dem die vorherigen Versuche durchgeführt wurden, die pH-Werte 3 und 8,5 ausgewählt. In Tabelle 13 sind die Werte der Zetapotentiale der beiden Membranen abhängig vom pH-Wert aufgelistet. Daraus lässt sich entnehmen, dass für die mit 8 DL beschichtete Multibore Membran bei pH 3 der isoelektrische Punkt erreicht wird und damit die Nettoladung 0 mV beträgt. Für die mit 8,5 DL beschichtete Membran wurde eine positive Ladung gemessen. Zusätzlich wurden Versuche bei einem höheren pH-Wert, 8,5 durchgeführt, bei dem beide Membranen eine negative Ladung haben.

Tabelle 13: Zetapotentiale der 8 DL und 8,5 DL Multibore Membranen abhängig vom pH Wert.

| pH-Wert | Zetapotential [mV] | Zetapotential [mV] |
|---------|--------------------|--------------------|
|         | für 8 DL Membran   | für 8,5 DL Membran |
| 3       | 0                  | +16                |
| 5,8     | -13                | +3                 |
| 8,5     | -17                | -8                 |

Die Filtrationen wurden wie zuvor mit einer binären Lösung aus Magnesiumsulfat und Natriumchlorid bei einer Ionenstärke von 4,16 mmol/L für jeweils drei Membranen durchgeführt. In Abbildung 66 sind die Rückhalte der 8 DL Membran bei pH 3; 5,8 und 8,5 dargestellt. Die Permeabilität lag bei den Versuchen bei ca.  $12,2 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ .

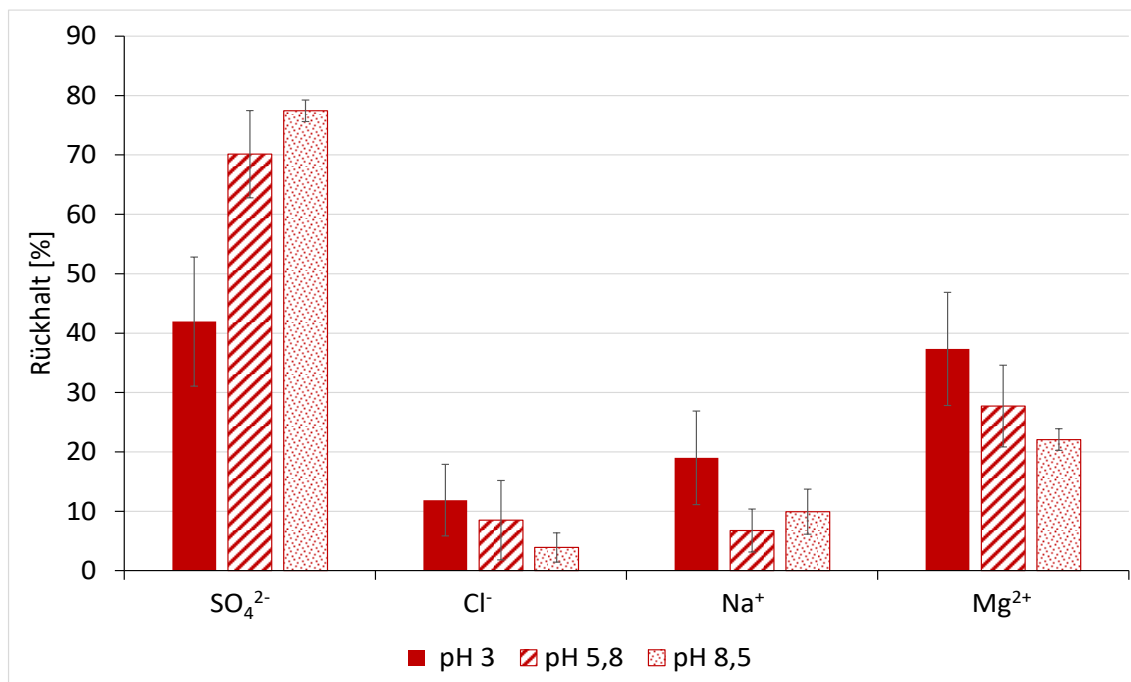


Abbildung 66: Ionenrückhalt der mit 8 DL PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen für Filtrationen bei unterschiedlichen pH-Werten: 3; 5,8 und 8,5. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen bei einem TMP von 2,5 bar, einer Ausbeute von 25% und einer Überströmgeschwindigkeit von 0,3 m/s.

Für Sulfat wurde bei pH 8,5 ein Rückhalt von ca. 78% erreicht, der vergleichbar, bzw. etwas höher lag als der Rückhalt bei pH 5,8. Bei pH 3 dagegen wurde ein signifikant niedrigerer Rückhalt von 42% festgestellt, der außerhalb der Standardabweichung der beiden anderen pH-Werte lag. Hier zeigte sich deutlich, dass der Rückhalt der 8 DL Membran auch von der Membranladung abhängig ist. Hat die Membran eine Nettoladung von 0 mV, spielen Ladungseffekte kaum eine Rolle. Das heißt, dass bei pH 3 der Rückhalt in erster Linie durch den sterischen Ausschluss des Ions hervorgerufen wird, wodurch ein Rückhalt von ca. 40% erreicht werden kann. Ein negatives Zetapotential von -13

bzw. -17 mV bei höheren pH-Werten steigert den Rückhalt auf über 70%, die negative Ladung der Membran ist hier also ausschlaggebend für die höheren Rückhalte. Im Gegensatz zu Natrium und Chlorid, für die unabhängig vom pH-Wert nur geringe Rückhalte von maximal 19% bzw. 12% gemessen wurden, konnte für Magnesium bei pH 3 ein Rückhalt von knapp 40% erreicht werden. Bei pH 5,8 und 8,5 wurden dagegen nur 27% bzw. 22% detektiert. Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass in den mit 8 DL beschichteten Multibore Membranen für zweiwertige Ionen, die eine große Hydrathülle haben, der sterische Ausschluss der erste Rückhalte Mechanismus ist. Ist die Bedingung des Größenausschlusses gegeben, ist der dominierende Faktor die Ladung, die zu einem hohen Rückhalt führt.

Filtrationsversuche mit Magnesiumsulfat und Natriumchlorid bei denselben pH-Werten wurden auch mit den 8,5 DL Membranen durchgeführt. Abbildung 67 zeigt die Anionenrückhalte für Sulfat und Chlorid in Abhängigkeit der pH-Werte. Die Permeabilität lag bei den Versuchen bei ca.  $10,5 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ .

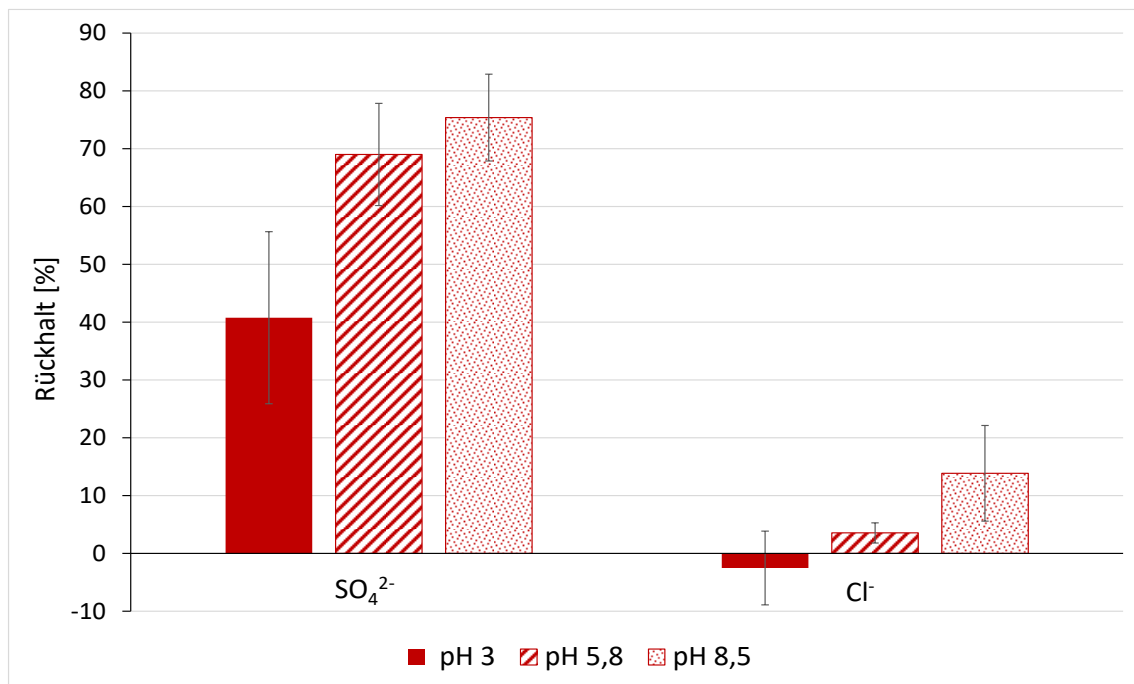


Abbildung 67: Ionenrückhalt der mit 8,5 DL PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen für Filtrationen bei unterschiedlichen pH-Werten: 3; 5,8 und 8,5. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen bei einem TMP von 2,5 bar, einer Ausbeute von 25% und einer Überströmgeschwindigkeit von 0,3 m/s.

Bei den 8,5 DL Membranen wurde, ähnlich wie bei den 8 DL Membranen, bei pH 8,5 ein Sulfatrückhalt von 75% gemessen, der in der gleichen Größenordnung liegt wie bei pH 5,8. Bei pH 3 wurde ebenfalls ein signifikant geringerer Rückhalt von 40% festgestellt. Da die Membranladung bei diesem pH-Wert positiv ist, ist davon auszugehen, dass der Rückhalt hier ebenfalls ausschließlich auf dem sterischen Ausschluss der großen Sulfationen beruht. Auch konnte bei der Filtration bei pH 3 erneut der Donnan-Effekt beobachtet werden, was belegt, dass Diffusionstransporte der Ionen durch die Membran zum Ladungsausgleich stattfinden.

#### 4.4.1.3 Rückhaltemechanismen für anorganische Ionen in LbL-Membranen

Die Untersuchungen zu Ionenrückhalten mit Einzellösungen und binären Lösungen haben gezeigt, dass der Rückhalt in LbL modifizierten Membranen ein komplexes Zusammenspiel verschiedener Rückhaltemechanismen ist, wie sie auch in Nanofiltrationsmembranen vorkommen.

Generell lassen sich aus den Ergebnissen folgende Rückschlüsse auf die vorherrschenden Rückhaltemechanismen für Ionen in den hier verwendeten, mit 8 DL und mit 8,5 DL beschichteten Multibore Membranen ziehen:

1. Der sterische Ausschluss scheint der dominierende Rückhaltemechanismus in den LbL-Membranen zu sein. Zweiwertige Ionen mit einer großen Hydrathülle werden gut zurückgehalten und erreichen Rückhalte von mindestens 50%. Einwertige, kleinere und mobilere Ionen zeigen deutlich schlechtere Rückhalte. Dies zeigt prinzipiell das typische Rückhalteverhalten von Nanofiltrationsmembranen [15,20].
2. Die Oberflächenladung der LbL-Membran spielt eine bedeutende Rolle für den Rückhalt. Dabei scheint eine geringe negative Ladung schon ausreichend zu sein, um einen höheren Rückhalt eines zweiwertigen Anions zu erreichen.
3. Die negative Ladung dominiert die Abstoßung der Anionen und damit den erhöhten Rückhalt nur, wenn die Bedingung des Größenausschlusses der Ionen schon gegeben ist. Der Porendurchmesser der Membran muss durch die LbL-Beschichtung also schon verringert sein, damit die negative Oberflächenladung der modifizierten Membran einen messbaren Einfluss auf den Rückhalt hat.
4. In den Membranen finden Diffusionstransporte der Ionen über die Membran zur Wahrung der Elektroneutralitätsbedingung statt. Dabei kann, wie bei der Filtration von Sulfat mit Natrium und Chlorid in den 8,5 DL Membranen, der für NF-Membranen typische Donnan-Effekt auftreten und ein negativer Rückhalt für das einwertige Anion möglich sein.
5. Die Elektroneutralitätsbedingung sorgt für einen scheinbar höheren Rückhalt für einwertige Ionen. Diese Rückhalte werden nur erreicht, wenn der Ladungsausgleich zur Elektroneutralität nur durch ein solches Ion erfolgen kann. Erfolgt der Ladungsausgleich durch ein zweiwertiges Ion, zeigen sich für die einwertigen Ionen geringe Rückhalte von <20%. Dies belegt noch einmal, dass der sterische Ausschluss der dominierende Rückhaltemechanismus ist.

Ein weiterer Faktor, der bei der Rückhaltung von Ionen eine Rolle spielt, ist die Konzentrationspolarisation. Bei der Membranfiltration kommt es während der Filtration durch die zurückgehaltenen Substanzen zu einer Aufkonzentrierung dieser in der laminaren Grenzschicht (Abbildung 4). Durch die Aufkonzentrierung der Komponenten vor der Membran liegt dort eine höhere Konzentration vor als in der Bulk-Lösung. Es ist davon auszugehen, dass dies auch im Falle der hier untersuchten LbL-Membranen passiert. Bei weiteren Filtrationsversuchen mit höher konzentrierten Sulfatlösungen (500 mg/L) für die 8 DL Multibore Membran konnte ein ähnlicher Sulfatrückhalt von  $66 \pm 6,3\%$  erreicht werden. Die leichte Verringerung des Rückhaltes um 4% liegt innerhalb der Standardabweichung, allerdings könnte dies auch auf eine gewisse Konzentrationspolarisation der höher konzentrierten Lösung hinweisen. Da die Rückhalte für die 100 mg/L und 500 mg/L Lösung aber im Bereich der Standardabweichung liegen, wurde die Konzentrationspolarisation für die 100 mg/L Sulfatlösung an dieser Stelle vernachlässigt. Werden die Filtrationsbedingungen geändert, beispielsweise die Ausbeute oder die Feedkonzentration erhöht, kann die Konzentrationspolarisation

der Ionen allerdings auch in den LbL-Membranen zu einer Erhöhung des osmotischen Drucks und damit zur Verringerung des Wasserfluxes und zu schlechteren Rückhalten führen. Dann wäre zu prüfen, welche Maßnahmen zur Minimierung der Konzentrationspolarisation geeignet wären und so z.B. eine Erhöhung der Überströmgeschwindigkeit ihren Einfluss verringern könnte. Auch müsste im Zuge dessen untersucht werden, inwiefern es bei den LbL-Membranen zum Scaling kommen kann. Die Polymerfilme der LbL-Membran könnten sich u.U. positiv gegenüber dichten Membranen auswirken, wenn die Struktur der Beschichtung eine Oberfläche aufweisen sollte, die weniger Scalingpotential bietet. Dies müssten allerdings weitere Versuche klären. Sollte sich das Scalingpotential als ähnlich hoch herausstellen wie es bei NF-Membranen ist, so wäre auch zu klären, inwieweit in LbL-Membranen Antiscaling Substanzen eingesetzt werden können, um ein Scaling auf den Membranen zu verhindern.

#### **4.4.2 DOC-Rückhalte in LbL-Membranen**

Neben dem Ionenrückhalt kann ein mögliches Einsatzgebiet der LbL-Membranen auch die Entfernung von gelösten organischen Substanzen aus dem Wasser sein. Dazu wurde der DOC-Rückhalt für ein natürliches Wasser (Hohlohsee Wasser) mit photometrischen Methoden und der Analyse mittels LC-OCD genauer untersucht. Die Ergebnisse sind im folgenden Kapitel dargestellt. Dabei wurden neben den Flachmembranen auch einige Multibore Membranen getestet, um zu prüfen, ob auch hier die Vergleichbarkeit für diese Membranen vorliegt. Die Membranen wurden jeweils mit der entsprechenden Anzahl an DL unter den Bedingungen der *Standard coated membrane* beschichtet, anschließend wurde die Feedlösung des Hohlohseewassers über die beschichtete Membran filtriert, die Membran verworfen und das Permeat mittels SAK-Messung bzw. LC-OCD analysiert. Für die Beschichtungen 0-3,5 DL zeigen die Ergebnisse Mittelwerte aus drei Messungen, für die Schichten 4-8,5 sind Mittelwerte von zwei Messungen gezeigt.

##### **4.4.2.1 SAK-Messungen**

Der Rückhalt der gelösten organischen Substanzen des Hohlohsee Wassers in LbL-modifizierten Membranen wurde zunächst mit der photometrischen Analyse untersucht. Dazu wurde bei den Wellenlängen 254 nm und 436 nm die Veränderung der Licht- und UV-Absorption mit zunehmender Anzahl der Doppelschichten beobachtet. Die aufgezeichneten Absorptionskoeffizienten wurden auf die Konzentration der Beschickungsprobe normiert und die Absorptionse Entfernung für jede Membran berechnet. Die Ergebnisse der Verringerung des SAK 254 bzw. des SAK 436 durch die Filtration über die modifizierten Flachmembranen sind in Abbildung 68 dargestellt, der Multibore Membranen in Abbildung 69.

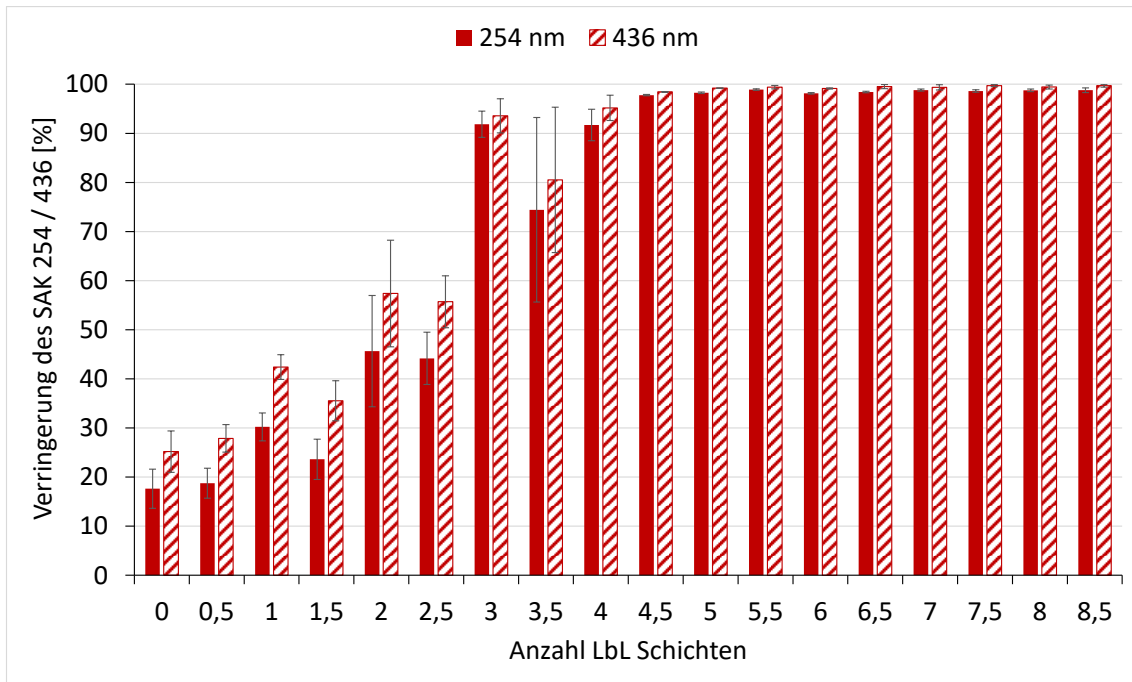


Abbildung 68: Verringerung des SAK 245 bzw. SAK 436 durch die Filtration des Hohlohseewassers über die mit PDADMAC/PSS beschichteten Flachmembranen UP150, aufgetragen gegen die Anzahl der Einzelschichten. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage mit der Sterlitech Filtrationszelle für Flachmembranen. Der TMP stieg abhängig von der Anzahl der Schichten von 0,2 bis auf 2,5 bar (s. Tabelle 8), die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,01 m/s.

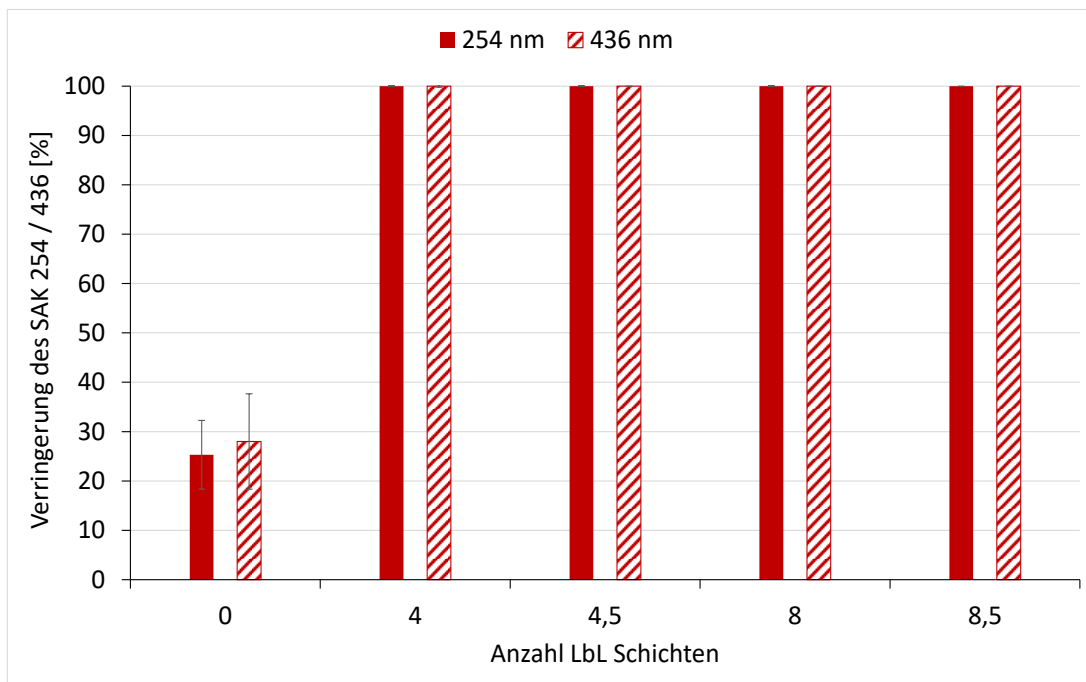


Abbildung 69: Verringerung des SAK 245 bzw. SAK 436 durch die Filtration des Hohlohseewassers über die mit PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen, aufgetragen gegen die Anzahl der Einzelschichten. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen. Der TMP stieg abhängig von der Anzahl der Schichten von 0,2 bis auf 2,5 bar (s. Tabelle 8), die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,2 m/s.

Schon in den unbeschichteten Multibore bzw. Flachmembranen werden ca. 20% der (UV)-Licht absorbierenden Stoffe zurückgehalten, was darauf schließen lässt, dass im Hohlohsee Wasser eine Fraktion dieser Stoffe vorhanden ist, die größer als 150 kDa ist. Mit zunehmender Schichtzahl nimmt auch die Verringerung des SAK 254 bzw. SAK 436 zu und liegt ab 4 DL für die Multibore Membran und ab 4,5 DL für die Flachmembran bei über 98%. Dabei liegt die Absorptionentfernung bei der Wellenlänge 436 nm generell etwas höher als bei 254 nm, was darauf hindeutet, dass die färbenden Huminstoffe zu einem etwas höheren Anteil entfernt werden als die aromatischen Substanzen, die bei der Wellenlänge 254 nm absorbieren. Die Versuche mit der Multibore und der Flachmembran zeigen, wie schon beim Sulfatrückhalt, dass vergleichbare Ergebnisse für beide Membrantypen erreicht werden können.

Im Vergleich zu Daten aus anderen Studien [88,89], bei denen der Rückhalt für Humin- und Fulvinsäuren untersucht wurde, sind die hier erreichten Rückhalte vergleichbar bzw. höher. Kuchler & Miekeley (1994) untersuchten UF-Flachmembranen mit einem geringen MWCO von 1 kDa bzw. 10 kDa und erreichten für Huminsäuren Rückhalte von 80-90% und für Fulvinsäuren 60-70% [88]. DOC-Rückhalte für Huminstoff-dominierte Wässer werden bei den LbL modifizierten Membranen dieser Arbeit schon bei einer Beschichtung von 3 DL erreicht. Die höheren Rückhalte von >99% bei einer Beschichtung mit >4,5 DL liegen schon im Bereich von Nanofiltrationsmembranen. Hilal et al. (2008) untersuchten den Rückhalt von Humin- und Fulvinsäuren in zwei Polyamid NF-Flachmembranen, der NF 270 und NF 90 von DOW mit einem MWCO von 380 Da bzw. 180 Da. Der reale Rückhalt wurde bei einem TMP von 7-9 bar mit einem Konzentrationspolarisationsmodell berechnet und betrug für 96% bzw. 98% für Huminsäuren und 94% bzw. 97% für Fulvinsäuren. [89]

Die für die modifizierten Membranen erreichten Rückhalte lassen auch einen Rückschluss auf den MWCO dieser Membranen zu. In der Arbeit von Benecke 2018 [55] wurden die verschiedenen NOM-Fractionen des Hohlohsee Wassers mit verschiedenen UF- und NF-Membranen mit unterschiedlichen MWCOs von 0,4 kDa – 150 kDa bestimmt (Abbildung 70). Die Größenverteilung der NOM-Fractionen dieser Studie lassen darauf schließen, dass die LbL modifizierten Flachmembranen mit >4,5 DL, die einen Rückhalt von fast 100% haben, auch die kleinen Fraktionen von 1 kDa – 400 Da vollständig zurückhalten können. Dies lässt wiederum darauf schließen, dass der MWCO dieser Membranen kleiner 1 kDa bzw. gleich oder kleiner 400 Da ist. Wie sich in Abbildung 70 erkennen lässt, stellt der Anteil der Substanzen <400 Da nur eine sehr kleine Fraktion dar, bzw. kann von der spektrometischen Analyse nicht erfasst werden, daher kann hier nicht belegt werden, dass der MWCO  $\leq$  400 Da ist. Die Ergebnisse aus Kapitel 4.2.2.2 zeigen aber, dass die modifizierten Flachmembranen mit mehr als 6 DL einen MWCO von ca. 400 Da aufweisen, was die hier getroffene Annahme bestätigt. Allerdings zeigt sich im Gegensatz zu den Ergebnissen der SAK-Messungen erst ab der 6. Doppelschicht keine signifikante Änderung des MWCO mit steigender Schichtzahl.

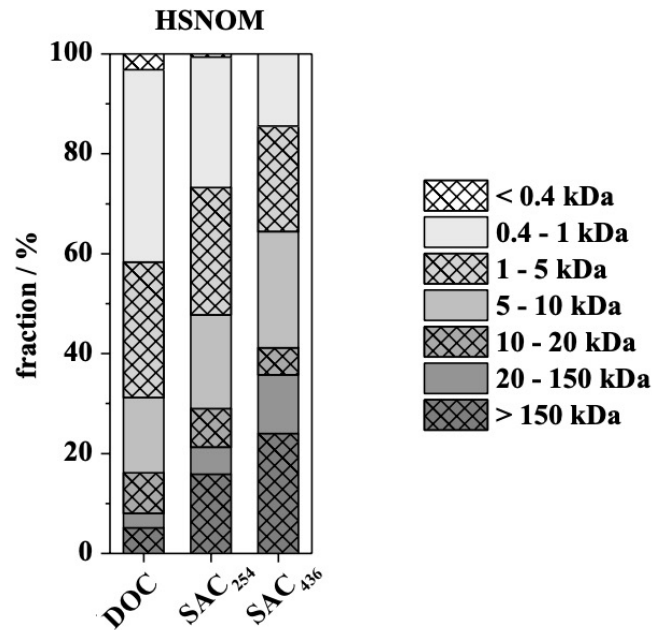


Abbildung 70: Größenverteilung der organischen Massenparameter (DOC, SAC<sub>254</sub> und SAC<sub>436</sub>) des Hohlohsees, bestimmt durch Fraktionierung einer 5 mg/L Lösung mit UF- und NF-Membranen mit unterschiedlichem MWCO (0,4 kDa-150 kDa), abgeändert nach [55].

Da für die Flachmembranen jede Einzelschicht untersucht wurde, lässt sich in den ersten vier Schichten der Zickzack-Effekt erkennen, der schon beim Sulfatrückhalt beobachtet werden konnte. Bei mit PSS abgeschlossenen Beschichtungen lag der Rückhalt höher als bei denen mit PDADMAC abgeschlossenen Schichten. Da NOM, wie Huminstoffe, ebenso wie das Sulfat negativ geladen sind, zeigt dieser Verlauf erneut, dass bei den LbL modifizierten Membranen der Rückhalt auch durch die Ladung der Membran beeinflusst wird.

#### 4.4.2.2 LC-OCD-Messungen

Mit der LC-OCD Analyse wurden die verschiedenen NOM-Fractionen des DOC des Hohlohsees und die Veränderung der Zusammensetzung nach der Filtration über die LbL-Membranen bestimmt. Die vom organischen Kohlenstoff (OC) und dem Ultraviolett (UV) Detektor detektierten Signalverläufe für die Flachmembranen sind in Abbildung 71 und Abbildung 72 dargestellt.

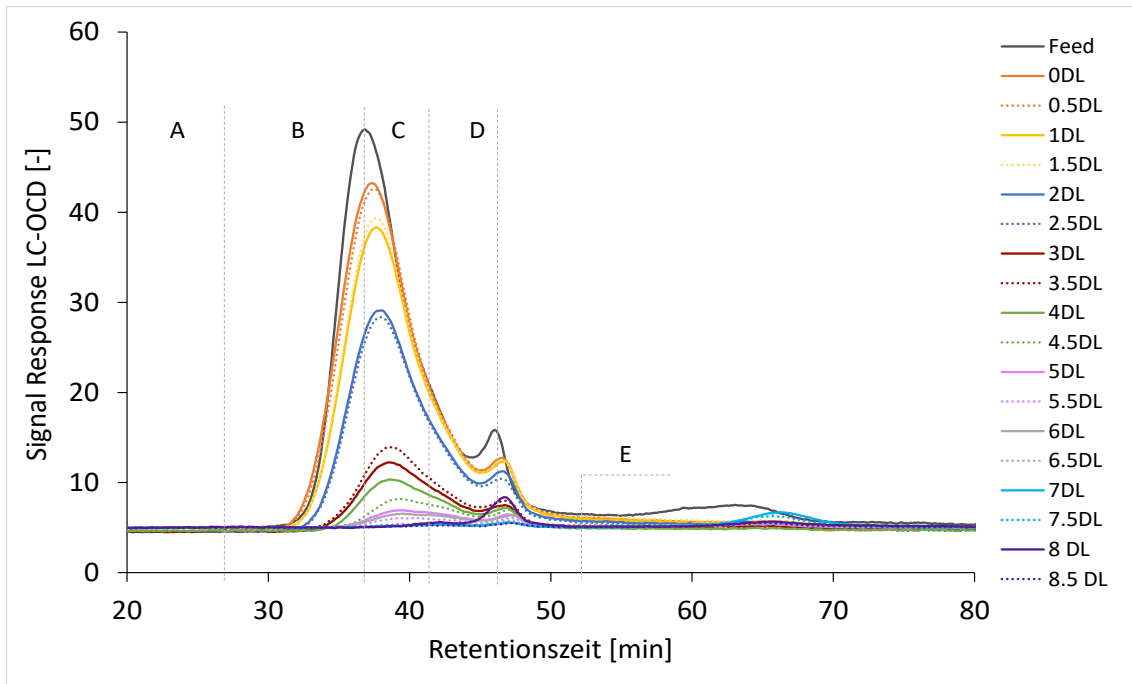


Abbildung 71: LC-OCD Chromatogramme vom Feed und den Permeaten der Filtration des Hohlohsee Wassers über die mit 0 – 8,5 DL PDADMAC/PSS beschichteten Flachmembranen UP150. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage mit der Sterlitech Filtrationszelle für Flachmembranen; der TMP stieg abhängig von der Anzahl der Schichten von 0,2 bis auf 2,5 bar (s. Tabelle 8), die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,01 m/s.

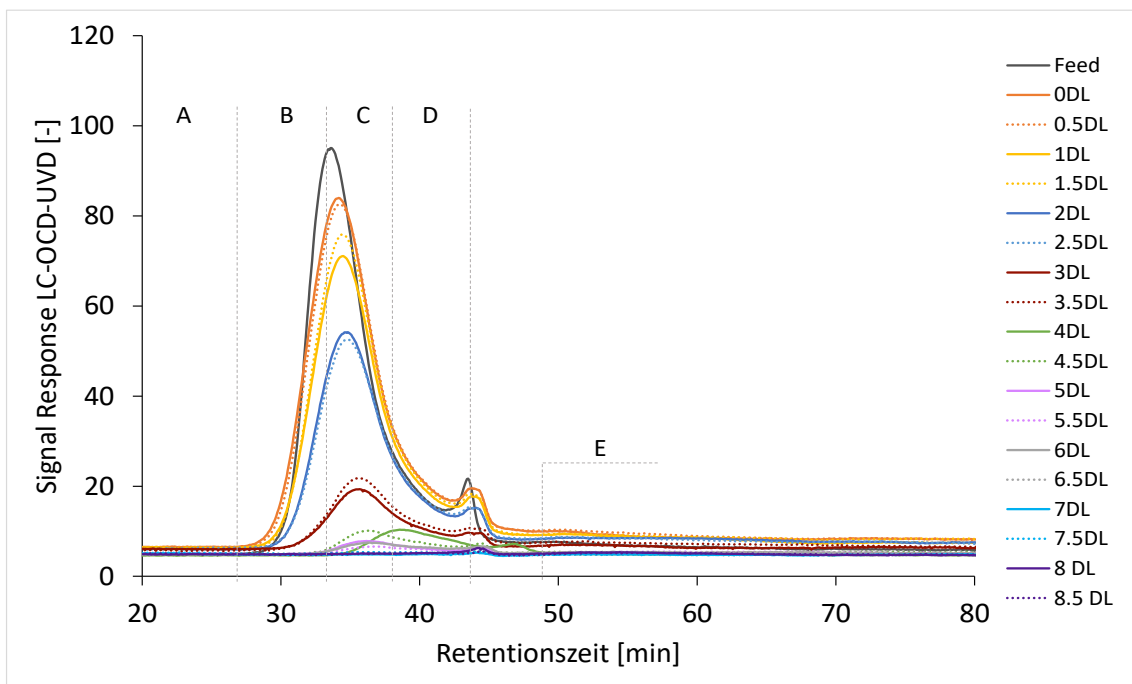


Abbildung 72: LC-UVD Chromatogramme vom Feed und den Permeaten der Filtration des Hohlohsee Wassers über die mit 0 – 8,5 DL PDADMAC/PSS beschichteten Flachmembranen UP150. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage mit der Sterlitech Filtrationszelle für Flachmembranen; der TMP stieg abhängig von der Anzahl der Schichten von 0,2 bis auf 2,5 bar (s. Tabelle 8), die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,01 m/s.

In beiden Diagrammen sind neben dem Feed (schwarze Kurve) die Ergebnisse für die Permeate der einzelnen Schichten dargestellt, die gestrichelten Kurven sind die mit PDADMAC abgeschlossenen Schichten, die durchgezogenen Linien die mit PSS abgeschlossenen Schichten.

Wie in Kapitel 3.3.3.4 beschrieben, lässt sich die Kurve der LC-OCD-UVD Diagramme in fünf Fraktionen einteilen, welche hier durch die gestrichelten grauen Linien gekennzeichnet sind: Biopolymere (A), Huminstoffe (B), Building Blocks (C), Niedermolekulare Säuren (D) und Neutralstoffe (E). Dabei lässt sich feststellen, dass die Retentionszeiten der verschiedenen Fraktionen sich von denen in Abbildung 29 unterscheiden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass viele Proben verschiedenster Zusammensetzung über die Säule der LC-OCD laufen, dessen Komponenten eine hydrophobe Fraktion enthalten können, die an der Chromatographiesäule haften bleibt und somit die Wechselwirkung der eluierten Komponenten mit der Säule beeinflusst. Durch die Kalibrierung der LC-OCD nach Huber [60] mit Humin- und Fulvinsäurestandards kann die Verschiebung der Retentionszeiten nachvollzogen werden und eine korrekte Zuordnung erfolgen.

Der Feed des Hohlohsee Wassers zeigte keinen Peak im Bereich der Biopolymere (A). Diese sind in der Probe nicht bzw. nur in nicht nachweisbaren Konzentrationen vorhanden. Dies ist nicht unerwartet, da der DOC des Hohlohsees nicht mikrobiologisch verfügbar ist. Der größte Peak wurde bei einer Retentionszeit von 33-34 Minuten detektiert und repräsentiert die Huminstoffe, die den größten Anteil des NOM im Hohlohsee Wasser ausmachen. Daneben konnten auch signifikante Konzentrationen von Building Blocks, Niedermolekularen Säuren und Neutralstoffen nachgewiesen werden.

Die qualitative Analyse der Kurvenverläufe der LC-OCD-UVD Diagramme bestätigen die Ergebnisse, die schon mit der SAK Methode (Kapitel 4.4.2.1) gefunden wurden. Schon bei der Kurve der unbeschichteten Flachmembran lässt sich erkennen, dass der Peak der Huminstofffraktion kleiner ist als der Feed Peak, was auf eine Teilentfernung der Huminstoffe in der unbeschichteten Membran hindeutet. Dabei ist es auch möglich, dass ein Teil der Huminstoffe in der Membranstruktur adsorbiert, ob dies der Fall ist müssten allerdings weitergehende Versuche klären. Bei den beschichteten Membranen nahm die Fläche unter der Kurve und damit die DOC-Konzentration mit zunehmender Schichtzahl ab. Dabei lässt sich der Zickzack-Trend, der beim Sulfatrückhalt und teilweise bei den SAK-Messungen zu sehen war, hier nicht eindeutig feststellen. Während beispielsweise bei 1/1,5 und 3/3,5 DL die mit PSS abgeschlossenen Membranen eine etwas geringere DOC-Konzentration hatten, war bei 2/2,5 und 4/4,5 DL bei den mit PSS abgeschlossenen Beschichtungen eine etwas höhere DOC-Konzentration nachweisbar. Generell war der Unterschied zwischen den halben und ganzen Schichten sehr gering. Bis 5,5 DL nahm die DOC-Konzentrationen stetig ab, war aber noch nachweisbar. Dabei verschoben sich die Peaks in den Abschnitt C des Diagramms, die Huminstoff Fraktion wurde dabei immer stärker zurückgehalten, während die Building Blocks (D) nur teilweise entfernt wurden. Ab 6 DL war im Permeat kein DOC mehr messbar.

Diese Ergebnisse konnten auch für die Multibore Membran bestätigt werden (Abbildung 73, Abbildung 74). Auch hier kam es zu einer Teilentfernung des DOC bei der unbeschichteten Membran, die etwas höher lag als bei der Flachmembran. Dies lässt sich durch den geringeren MWCO von 100 kDa der Multibore Membran erklären. Im Vergleich zu den Flachmembranen konnte bei den Multibore Membranen schon ab einer Beschichtung von 4 DL keine signifikante Konzentration der größeren DOC-

Fractionen wie den Huminstoffen und Building Blocks mehr nachgewiesen werden. In Abschnitt E, den Neutralstoffen, zeigte sich im LC-OCD Diagramm sowohl bei 4 DL als auch bei 8 DL ein Peak, der signifikant höher lag als im Feed. Dieser konnte jedoch nicht im LC-UVD Diagramm nachgewiesen werden. Eine Messung von Glycerin mit der LC-OCD bestätigte die Vermutung, dass es sich bei dem Peak um Reste des Glycerins handelt, mit dem die Multibore Membranen benetzt sind, um ein Austrocknen der Membran zu verhindern. Dies wurde vor der LbL-Modifizierung bzw. den Filtrationsversuchen ausgespült, hier zeigte sich jedoch, dass noch Reste im  $\mu\text{g}$  Bereich in der Membran verbleiben und bei weiteren Versuchen stetig ausgespült wurden und so in den Permeatproben der Multibore Membran nachweisbar waren.

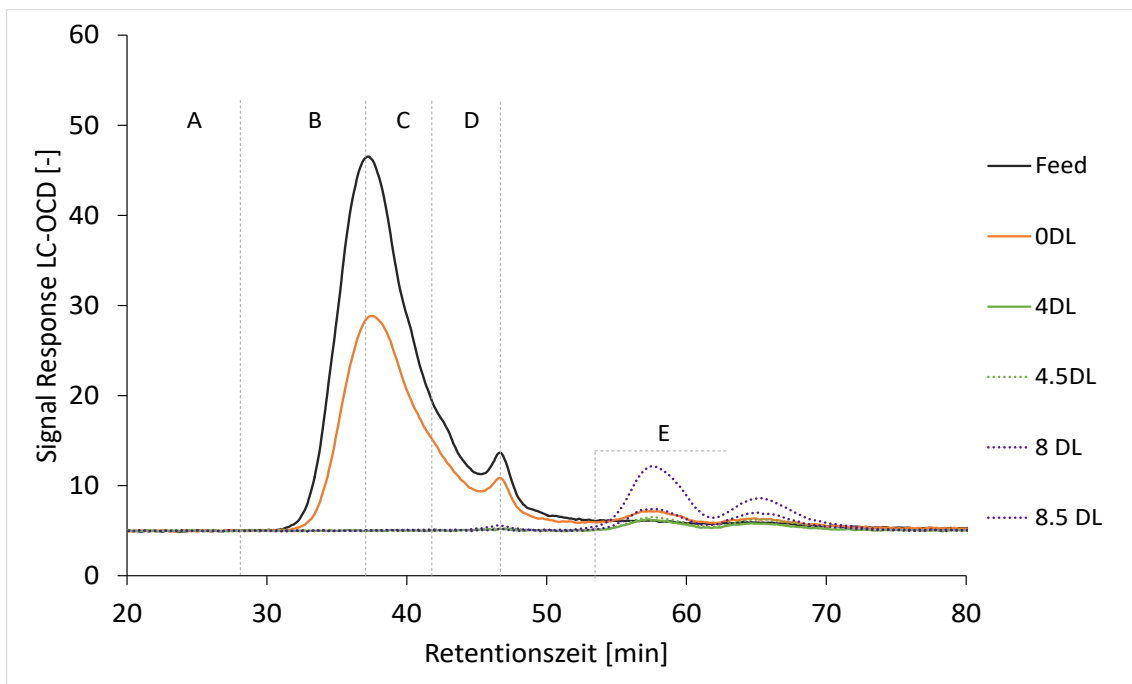


Abbildung 73: LC-OCD Chromatogramme vom Feed und den Permeaten der Filtration des Hohlohsee Wassers über die mit 0–8,5 DL PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen; der TMP stieg abhängig von der Anzahl der Schichten von 0,2 bis auf 2,5 bar (s. Tabelle 8), die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,2 m/s.

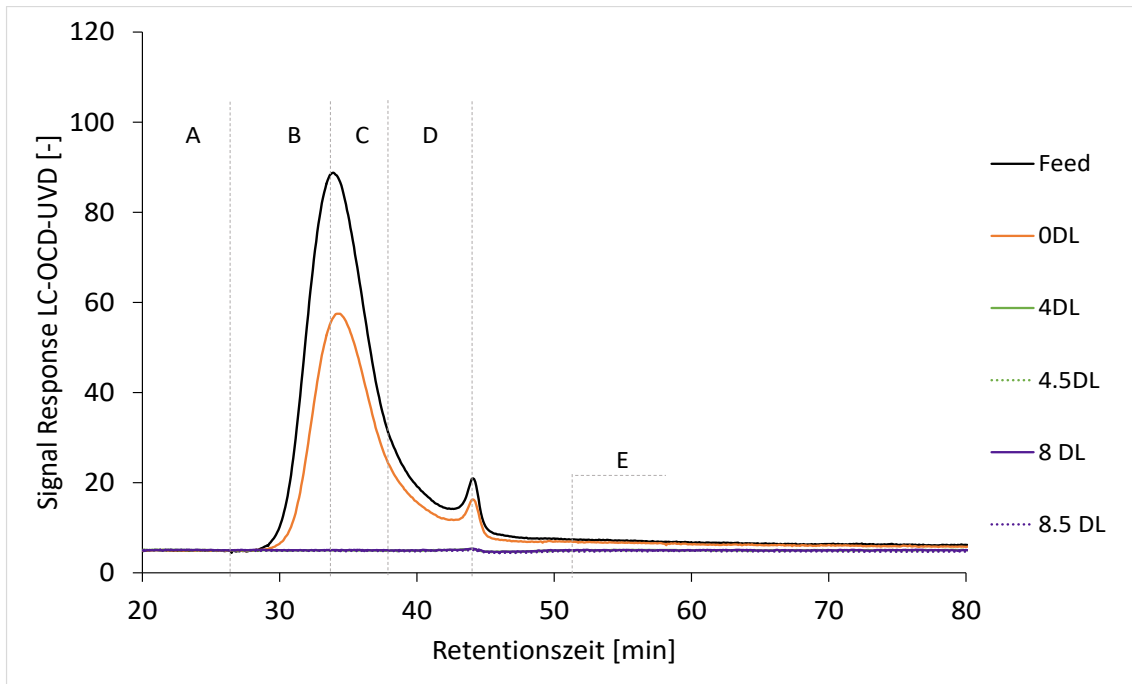


Abbildung 74: LC-UVD Chromatogramme vom Feed und den Permeaten der Filtration des Hohlohsee Wassers über die mit 0–8,5 DL PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen. Die Filtration erfolgte im Cross-Flow Modus in der Laboranlage für Multibore Membranen; der TMP stieg abhängig von der Anzahl der Schichten von 0,2 bis auf 2,5 bar (s. Tabelle 8), die Ausbeute lag bei 25%, die Überströmgeschwindigkeit bei ca. 0,2 m/s.

Für eine quantitative Betrachtung der Ergebnisse der Flachmembranen sind in Abbildung 75 die Konzentrationen der einzelnen Fraktionen in einem gestapelten Balkendiagramm dargestellt.

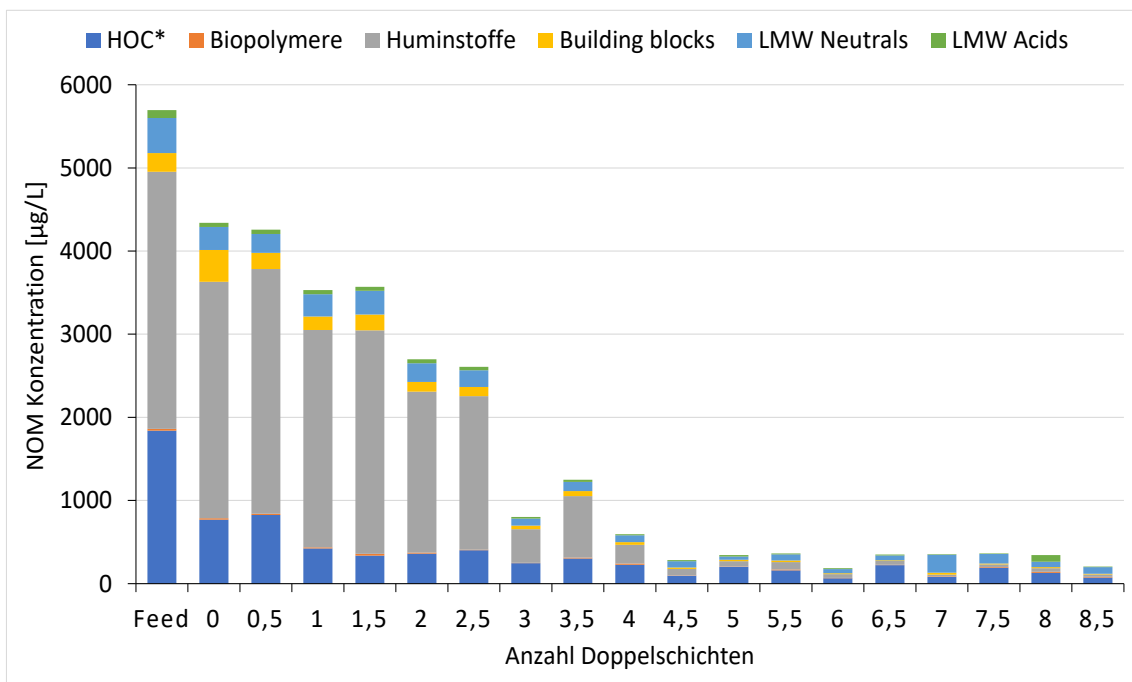


Abbildung 75: Konzentrationsverteilung der DOC-Fractionen des Hohlohsee Wassers für den Feed und die Permeate der einzelnen Schichten der mit PDADMAC/PSS beschichteten Flachmembranen UP150.

Dabei trat neben den zuvor schon beschriebenen fünf Fraktionen auch noch eine weitere auf, der hydrophobe organische Kohlenstoff, HOC\* (*hydrophobic organic carbon*). Dieser stellt den Teil der Probe dar, der auf der Chromatographiesäule verbleibt und wird durch die Differenz der im Säulenbypass gemessenen DOC-Konzentration und des vom OC-Detektor detektierten DOC-Gehalts berechnet. Die starken Wechselwirkungen zwischen den organischen Verbindungen und der Säule werden als hydrophobe Wechselwirkungen bezeichnet [60]. Neben der HOC\* Fraktion, die 32% des Feeds ausmacht, war die größte Fraktion die der Huminstoffe, mit 54%. Daneben lagen noch Fraktionen der Building Blocks (4%), der Niedermolekularen Säuren (2%) und der Neutralstoffe (7%) vor, wohingegen die Fraktion der Biopolymere fast Null betrug, was schon aus Abbildung 71 hervorgeht.

Mit zunehmender Anzahl an Doppelschichten ist für alle Fraktionen des DOC eine stetige Abnahme zu erkennen. Gleichzeitig zeigte sich, dass die DOC-Fraktionen mit abnehmendem Molekulargewicht in den Membranen schlechter zurückgehalten werden konnten. Für die Huminstoffe wird bei 4 DL ein Rückhalt von über 90% erreicht, ab 4,5 DL sogar über 97%, was vergleichbar ist mit Nanofiltrationsmembranen [89]. Auch die Fraktion der Building Blocks zeigte einen steigenden Rückhalt mit zunehmender Beschichtung, bei dem ab 4,5 DL Rückhalte von über 90% erreicht wurden. Für eine Beschichtung mit 8 DL betrug der Rückhalt 94% und lag damit etwas niedriger als für die Huminstoffe. Auch für die niedermolekularen Säuren ließ sich noch ein Rückhalt von >90% erreichen, allerdings erst bei einer Beschichtung mit 5,5 DL. In den folgenden Schichten stieg der Rückhalt nicht mehr signifikant an, bei 8 DL betrug er 95%. Für die kleinste Fraktion, die Neutralstoffe, pendelte sich der Rückhalt ab der 5. Doppelschicht durchschnittlich bei 85% ein und veränderte sich auch mit zunehmender Beschichtung nicht mehr signifikant. Dabei ist es möglich, dass diese Fraktion von der LbL modifizierten Membran nicht so gut entfernt werden konnte wie die größeren Fraktionen. Die Fraktion der Neutralstoffe enthält nach Angaben von Sharma et al. (2011) [61] Substanzen mit einem Molekulargewicht <350 Da. Wie aus den Ergebnissen der MWCO-Bestimmung (Kapitel 4.2.2.2) hervorgeht, haben die LbL modifizierten Membranen ab einer Beschichtung von 6 DL einen MWCO von ca. 400 Da, so dass nur ein Teil der Neutralstoffe zurückgehalten werden kann. Auch liegen die hier gemessenen Konzentrationen im zweistelligen µg/L Bereich und damit schon im Bereich der Bestimmungsgrenze der LC-OCD [60], so dass hier keine sichere Aussage getroffen werden kann, ob diese Fraktion aufgrund des MWCOs der Membranen nicht weiter entfernt werden konnte oder die LC-OCD Analyse der limitierende Faktor dieser Untersuchung ist.

Die Ergebnisse der Flachmembranen konnten generell für die Multibore Membranen bestätigt werden (Daten s. Anhang). Allerdings wurden schon ab der 4. Doppelschicht für die Huminstoffe, die Building Blocks und die niedermolekularen Säuren ein Rückhalt von >90% erreicht. Auch hier zeigte sich wieder, dass der geringere Porendurchmesser der Multibore Membran dazu führt, dass ein hoher Rückhalt der DOC-Fraktionen von über 90% schon bei einer Beschichtung mit weniger DL erreicht werden kann. Die Fraktion der Neutralstoffe konnte auf Grund der Überlappung mit dem Glycerin Peak nicht ausgewertet werden.

Generell wird aus den Daten der DOC-Rückhalteuntersuchungen ersichtlich, dass die LbL modifizierten Multibore Membranen und Flachmembranen sehr gut für die Entfernung von Huminstoffen geeignet sind und Rückhalte im Bereich von NF-Membranen erreichen können. Rückhalte von >95% werden schon bei Beschichtungen mit >4 DL erreicht, so dass diese Membranen für den Zweck der Huminstoff-Entfernung bei deutlich höheren Permeabilitäten und geringeren Drücken betrieben werden könnten.

## 4.5 Vergleich von NF- und LbL-Membranen

Das folgende Kapitel beinhaltet zum einen eine Einordnung der im Rahmen dieser Arbeit modifizierten Membranen in das Forschungsgebiet der LbL-Membranen und zum anderen den Vergleich zwischen kommerziellen NF-Membranen und den hier untersuchten LbL-Membranen. Dabei spielen neben der Einordnung von Permeabilität und Rückhalten auch die Membrancharakteristika eine Rolle sowie die Frage, inwiefern die LbL-Membranen anstelle von NF-Membranen in der Wasseraufbereitung eingesetzt werden können.

### 4.5.1 Vergleich der entwickelten LbL-Membran mit weiteren LbL modifizierten Membranen der Literatur

Um eine Einordnung der in dieser Arbeit untersuchten LbL-Membranen in die LbL-Forschung zu erhalten, wird im Folgenden zunächst ein Vergleich mit weiteren LbL-Studien sowie zwei kommerziellen kapillaren NF-Membranen von NX Filtration (dNF40) bzw. Pentair (HF-TNF) durchgeführt. Die zu vergleichenden Membranen aus der Literatur werden als LbL-2 bis LbL-12 bezeichnet, die Zuordnung zur Referenz, sowie Angaben zum *Coating* können Tabelle 14 entnommen werden. Die in dieser Arbeit verwendete Multibore und Flachmembran ist als LbL-Multibore bzw. LbL-UP150 bezeichnet, die Beschichtung entspricht der der *Standard coated membrane*.

Tabelle 14: LbL modifizierte Membranen: Informationen zum Membranmaterial, den verwendeten Polyelektrolyten, der Anzahl der aufgetragenen Doppelschichten und der Referenz der jeweiligen Membranen aus der Literatur.

| Membran-bezeichnung | Membran Material | PE-Coating                        | Anzahl Doppelschichten | Referenz                          |
|---------------------|------------------|-----------------------------------|------------------------|-----------------------------------|
| LbL-Multibore       | PES              | PDADMAC/PSS                       | 8                      | <i>Dillmann et al., 2020 [74]</i> |
| LbL-UP150           | PES              | PDADMAC/PSS                       | 8                      | <i>Diese Arbeit</i>               |
| LbL-2               | PAN              | PEI/PAA (Static-PW)               | 1,5                    | <i>Liu et al., 2019 [90]</i>      |
| LbL-3               | PAN              | PEI/PAA (Static-R)                | 1,5                    |                                   |
| LbL-4               | PAN              | PEI/PAA (Dynamic-PW)              | 1,5                    |                                   |
| LbL-5               | PAN              | PEI/PAA(Dynamic-R)                | 1,5                    |                                   |
| LbL-6               | PES              | PDADMAC/PSS                       | 8                      | <i>Remmen et al., 2020 [91]</i>   |
| LbL-7               | sPES             | PDADMAC/PSS                       | 8                      |                                   |
| LbL-8               | PES              | [PAH/PSS]8 PAH                    | 8                      | <i>Reurink et al., 2019 [76]</i>  |
| LbL-9               | PES              | [PSS/PAH]8Nafion                  | 8                      |                                   |
| LbL-10              | PES              | [PSS/PAH]8[Nafion/PAH]<br>6Nafion | 14                     |                                   |

|               |                                |             |   |                                |
|---------------|--------------------------------|-------------|---|--------------------------------|
| <b>LbL-11</b> | PES                            | PDADMAC/PSS | 8 | <i>Menne 2017 [14]</i>         |
| <b>LbL-12</b> | Keramische Aluminium Membranen | PDADMAC/PSS | 8 | <i>Menne 2017 [14]</i>         |
| <b>dNF40</b>  | PES                            |             |   | <i>NX-Filtration 2021 [92]</i> |
| <b>HF-TNF</b> | PES                            |             |   | <i>Jährig et al. 2018 [93]</i> |

In Abbildung 76 sind die Rückhalte für Magnesiumsulfat abhängig von der Permeabilität der genannten LbL-Membranen dargestellt.

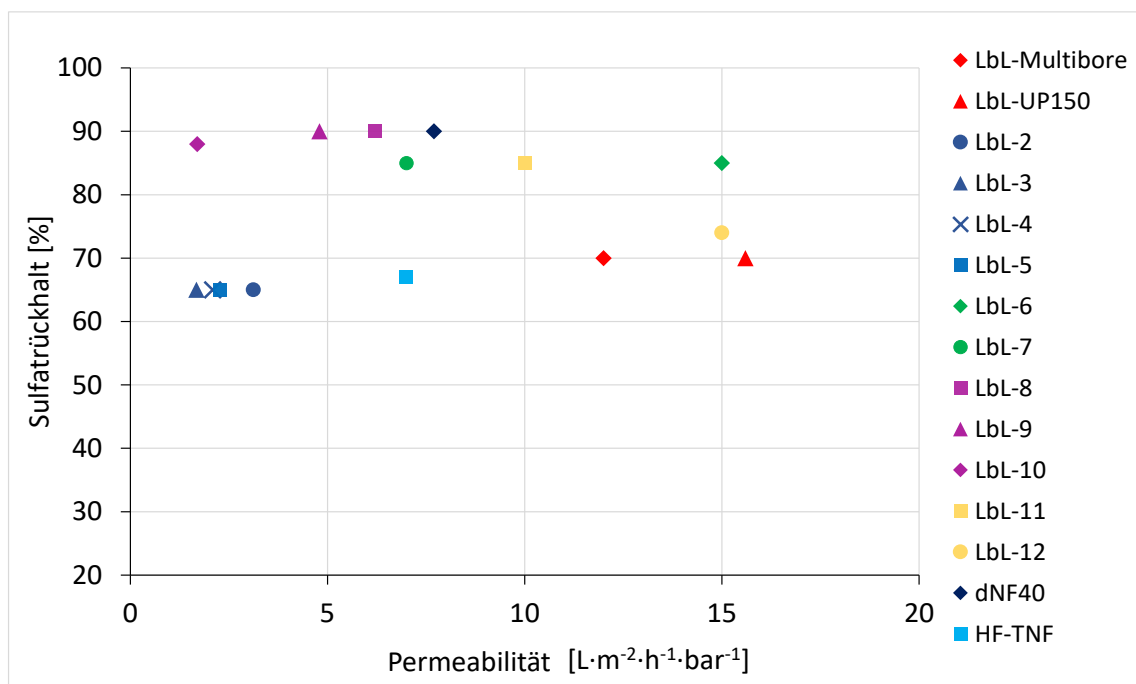


Abbildung 76: Vergleich der Permeabilität und des Sulfatrückhaltes für verschiedene LbL-Membranen; zusammengestellt aus den Studien in Tabelle 14.

Wie sich erkennen lässt, weisen die LbL-Multibore und LbL-UP150 vergleichbare Rückhalte zu den modifizierten PAN-Membranen LbL-2-5 von Liu et al. (2019) [90] auf, sowie der kommerziellen kapillaren NF-Membran HF-TNF [93]. Im Gegensatz zu diesen Membranen, die nur Permeabilitäten von 2-3 bzw. 7 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup> erreichen, kann bei den hier verwendeten LbL-Membranen eine deutlich höhere Permeabilität von 12 bzw. 15,5 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup> erzielt werden. Eine ähnliche Permeabilität und einen vergleichbaren Rückhalt weist auch die Membran LbL-12 auf, eine keramische Membran, die ebenfalls mit den Polyelektrolyten PDADMAC/PSS modifiziert wurde [14]. Die Membranen LbL-6 – LbL-11 und dNF40 sind, ebenso wie in dieser Arbeit verwendet, PES-Membranen und zum Teil ebenfalls mit PDADMAC/PSS modifiziert. Alle diese Membranen haben zwar einen deutlich höheren Rückhalt für Magnesiumsulfat von 85-90%, dabei konnten für die Membranen LbL-7-10 allerdings nur geringere Permeabilitäten von 1,7-7,0 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup> erreicht werden. Beim Vergleich der Permeabilitäten fällt

auf, dass niedrigere Permeabilitäten besonders bei mit schwachen PE, wie PEI, PAH oder PAA, modifizierten Membranen auftreten, wohingegen bei der Verwendung von PDADMAC/PSS als starke PE häufig höhere Permeabilitäten erreicht werden können. Dies könnte nach Elshof et al. (2020) auf ein hohes ionisches Cross-Linking unter den schwachen PE zurückzuführen sein, was den Wasserfluss durch die Membran reduziert [94]. Neben dieser Erklärung gilt es hier aber auch weitere Faktoren zu berücksichtigen, wie die Beschichtungs- oder Filtrationsbedingungen, die einen nicht unerheblichen Einfluss auf die Ergebnisse haben können und bei den hier gezeigten LbL-Membranen unterschiedlich waren.

Zum Vergleich der Trenngrenze der LbL modifizierten Membranen ist in Abbildung 77 der MWCO einiger LbL-Membranen aus Tabelle 14 dargestellt.

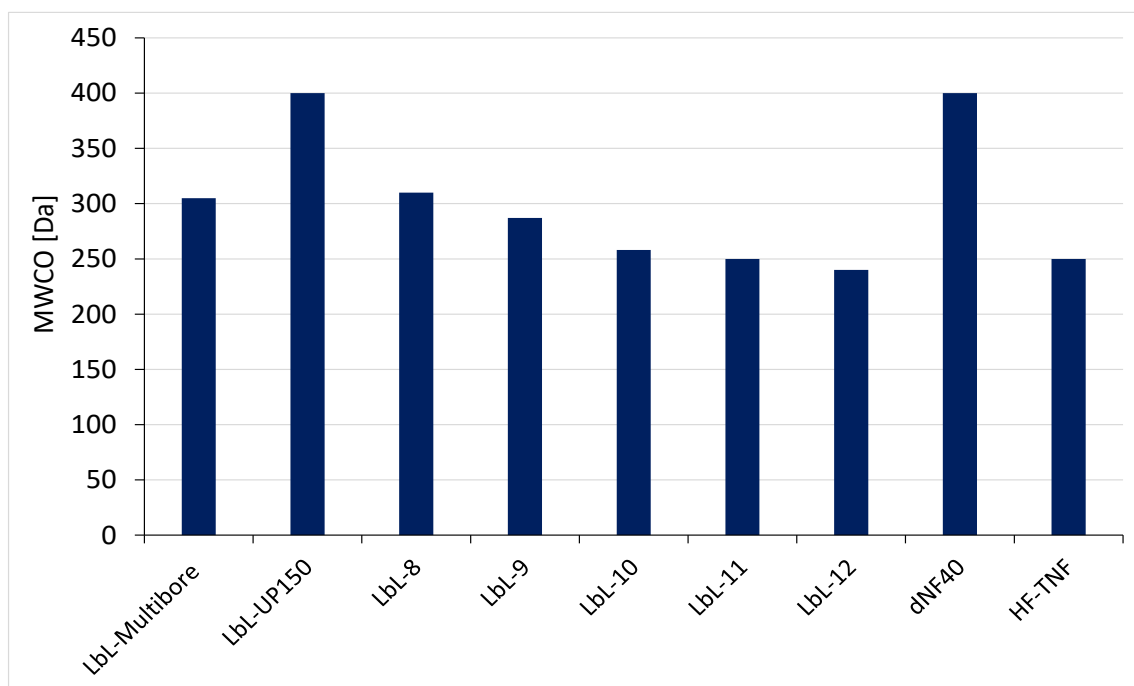


Abbildung 77: Vergleich MWCO für verschiedenen LbL-Membranen; zusammengestellt aus den Studien in Tabelle 14.

Der MWCO für alle LbL-Membranen liegt im Bereich von 250 bis 400 Da. Dabei ist die LbL-UP150 mit einem MWCO <400 Da mit der dNF40, der kommerziellen LbL-Membran von NX Filtration vergleichbar [92]. Die LbL-Multibore liegt in der gleichen Größenordnung wie die LbL-8, einer Hohlfasermembran, beschichtet mit 8 DL PAH/PSS [76]. Die keramische Membran, LbL-12 mit 8 DL PDADMAC/PSS beschichtet, sowie LbL-11, eine PES-Hohlfasermembran, ebenfalls mit PDADMAC/PSS beschichtet, beide von Menne (2017) und die andere kommerzielle LbL-Membran HF-TNF, haben alle drei ähnliche MWCO von 240 bzw. 250 Da [14,93]. Generell liegt der MWCO der modifizierten Membranen jedoch im vergleichbaren Bereich, wobei die geringen Unterschiede auf die unterschiedlichen Methoden der Bestimmung des MWCO zurückzuführen sein könnten.

#### 4.5.2 Vergleich der entwickelten LbL-Membranen mit kommerziellen NF-Membranen

Für den Vergleich der in dieser Arbeit entwickelten LbL-Membranen mit verschiedenen kommerziellen NF-Membranen ist in Abbildung 78 neben der LbL-Multibore und der LbL-UP150 Membran (rote Raute bzw. rotes Dreieck) der Rückhalt für Magnesiumsulfat abhängig von der Permeabilität für eine Reihe von NF-Membranen verschiedener Hersteller aufgetragen. Die einzelnen Membranen, deren Hersteller sowie die Referenz für die Permeabilität bzw. den Rückhalt von  $\text{MgSO}_4$  können Tabelle A15 und Tabelle A16 im Anhang entnommen werden. Die Daten sind aus Publikationen bzw. den Datenblättern der Membranhersteller entnommen, zur Erstellung des folgenden Diagramms wurden bei Angaben von Datenspannen die Mittelwerte gewählt.

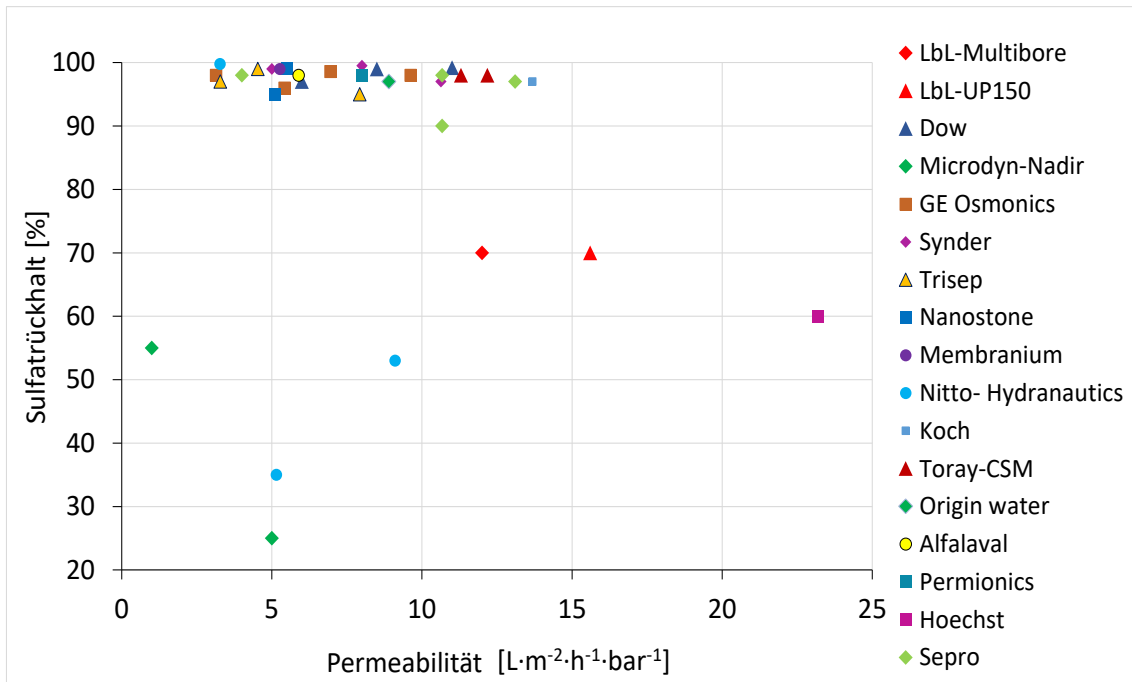


Abbildung 78: Vergleich der Permeabilität und des Sulfatrückhaltes der LbL-Multibore, LbL-UP150 und verschiedener NF-Membranen der genannten Hersteller. (Referenzen s. Tabelle A15 und Tabelle A16 im Anhang).

Auch bei den hier betrachteten Daten ist zu beachten, dass sich die Filtrationsbedingungen der kommerziellen NF-Membranen von denen der LbL-Membranen unterscheiden und somit ein direkter Vergleich der Daten kritisch zu betrachten ist. Allerdings lässt sich durchaus feststellen, dass die meisten hier gezeigten kommerziellen NF-Membranen eine Permeabilität zwischen  $3 - 13 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ , und gleichzeitig einen hohen Sulfatrückhalt von  $>95\%$  erreichen. Es gibt nur wenige Ausnahmen, die einen geringeren Rückhalt aufweisen, wobei dies nicht in direktem Zusammenhang mit der Permeabilität stehen muss, die bei den meisten dieser Membranen unter  $10 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  liegt. So haben beispielsweise die NF-Membranen HYDRACoRE50 und NTR 7450 von Nitto-Hydranautics, ebenso wie die die NP010 und NP030 von Microdyn-Nadir bei geringeren Rückhalten von  $25-55\%$  Permeabilitäten zwischen  $1$  und knapp  $9 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ . Lediglich eine Membran, die CA30 von Hoechst, weist bei einem Rückhalt von  $60\%$  eine höhere Permeabilität von  $23,2 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$  auf. Die LbL-Multibore und LbL-UP150 ordnen sich hinsichtlich der Permeabilität in den oberen Bereich der NF-Membranen ein, für  $9$  der  $32$  gezeigten NF-Membranen liegt die Permeabilitäten in der gleichen Größenordnung wie die der LbL-Multibore Membran, zwischen  $10$  bis maximal  $13,7 \text{ L}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{bar}^{-1}$ , alle anderen sind niedriger. Die Permeabilität der LbL-UP150 liegt, abgesehen von der CA30 Membran,

höher als für alle anderen Membranen. Der Sulfatrückhalt der LbL modifizierten Membranen liegt dagegen mit 70% deutlich niedriger als der der meisten NF-Membranen. Nur die fünf zuvor schon genannten Membranen liegen mit Rückhalten zwischen 25 und 60% niedriger als die LbL-Membranen.

Der Vergleich der Trenngrenze erfolgt in Abbildung 79 über die MWCO-Daten der LbL-Multibore und LbL-UP150 sowie den verschiedenen NF-Membranen.

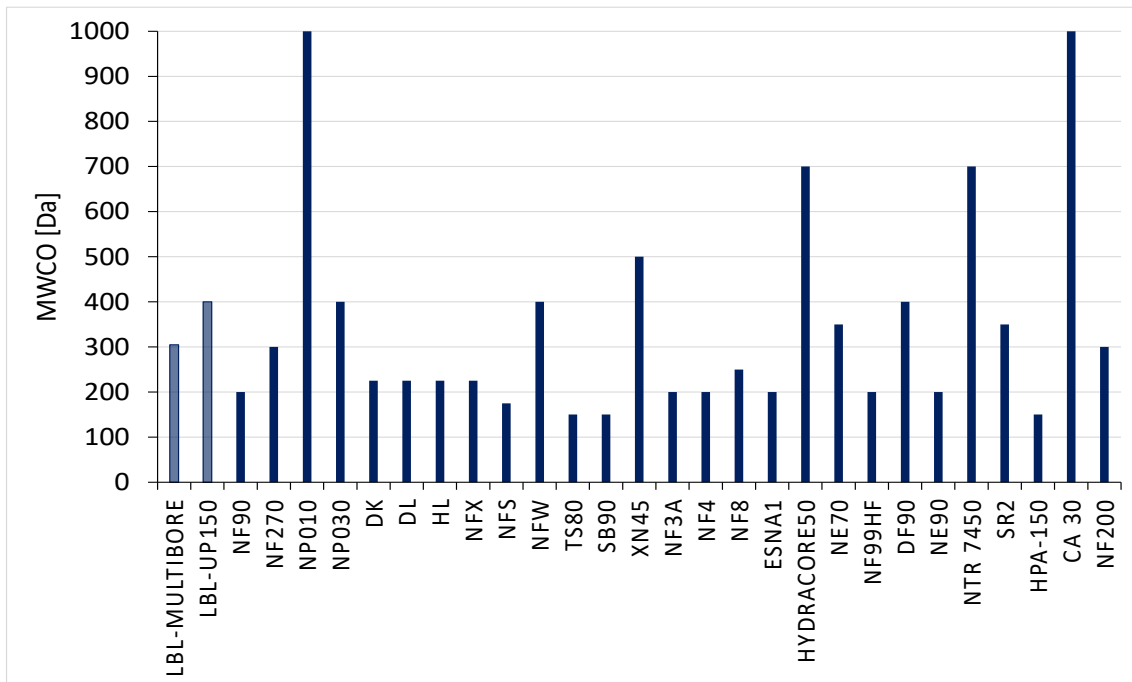


Abbildung 79: MWCO der LbL-Multibore und LbL-UP150 sowie kommerzieller NF-Membranen verschiedener Hersteller (Referenzen: s. Tabelle A17 im Anhang).

Die MWCO-Daten für die kommerziellen NF-Membranen variieren zwischen 150 und 1000 Da, wobei die meisten Werte zwischen 200-400 Da liegen. Die LbL-Multibore und die LbL-UP150 können mit einem MWCO von ca. 300 bzw. 400 Da damit in diesen Bereich eingeordnet werden, was bedeutet, dass die Trenncharakteristik der erzeugten LbL-Membranen generell der von NF-Membranen zu entsprechen scheint. Der MWCO alleine bietet also keine direkte Erklärung dafür, dass die LbL-Multibore und LbL-UP150 einen vergleichsweise geringen Sulfatrückhalt aufweisen.

Eine weitere Möglichkeit, einen höheren Rückhalt von negativ geladenen Substanzen zu erreichen, ist die Erhöhung der negativen Membranladung. Hierzu werden Daten des Zetapotentials verglichen, die in verschiedenen Publikationen für kommerzielle NF-Membranen zu finden sind. So ist beispielsweise das Zetapotential für die Membranen NF270 und NF90 von Dow bei pH 8,5 stark negativ und liegt bei ca. -86 bzw. -65 mV. Mit sinkendem pH-Wert wird das Zetapotential für beide Membranen weniger negativ, bzw. bei niedrigen pH-Werten sogar positiv [95]. Die Membranen HL, DL und DK von GE Osmonics und die NP010 von Microdyn-Nadir haben bei pH 8,5 ein weniger negatives Zetapotential zwischen -20 und -30 mV, das mit sinkendem pH-Wert ebenfalls positiv wird [85,96]. Alle hier genannten NF-Membranen erreichen einen IEP zwischen pH 2,5 und 4,5. Auch hier ist zu beachten,

dass die Messbedingung nicht für alle Membranen identisch waren und die Ergebnisse untereinander und mit den LbL-Membranen nur bedingt vergleichbar sind. Trotzdem lassen die Zetapotentialmessungen den Rückschluss zu, dass die LbL-Multibore und LbL-UP150 generell mit den Messungen der HL, DL, DK und NP010 vergleichbar sind. Beide LbL modifizierten Membranen haben bei einem hohen pH-Wert von 8,5 ein negatives Zetapotential von -17 bzw. -27 mV und einen IEP bei pH 3,1 bzw. 3,5. Die Rückhalte der NF-Membranen liegen alle bei >96%, so dass auch das Zetapotential keine eindeutige Erklärung zu liefern scheint, warum die LbL-Membranen einen schlechteren Rückhalt aufweisen als die NF-Membranen.

### **4.5.3 Anwendung der LbL-Membranen in der Wasseraufbereitung**

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die LbL-Multibore und die LbL-UP150 hinsichtlich der hier untersuchten Performanceparameter und Membrancharakteristika mit kommerziellen NF-Membranen vergleichbar sind. Die Permeabilität der beiden LbL-Membranen dieser Arbeit liegt mit 12 bzw. 15 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup> etwas höher als die der meisten NF-Membranen und der Rückhalt von 70% niedriger. In der Anwendung in der Wasseraufbereitung könnte dieses Membranverhalten einen Vorteil gegenüber den herkömmlichen NF-Membranen bieten. So ist mit Blick auf die Sulfatproblematik in Deutschland in der Trinkwasseraufbereitung häufig nur eine Teilentfernung des Sulfats nötig, um den Grenzwert von 250 mg/L [97] einzuhalten. Für diese Teilentfernung könnte der hier erreichte Rückhalt von 70% ausreichend sein, so dass ein Betrieb bei einer entsprechend höheren Permeabilität möglich wäre. Die erhöhte Permeabilität würde damit den Betrieb bei geringeren transmembranen Druckdifferenzen ermöglichen. Die hier entwickelten Membranen konnten bei geringen Drücken von maximal 2,5 bar betrieben werden, was, im Vergleich zu herkömmlichen NF-Membranen, eine enorme Energie- und Kosteneinsparung ermöglichen kann, da die NF-Membranen in der Regel bei deutlich höheren Drücken betrieben werden. Dieser Vorteil wurde auch in der Studie von van Dijk (2019) festgestellt, die die Anwendung von LbL-Membranen zur Rückgewinnung von Phosphorsäure aus Beizen untersucht haben. Sie konnten zeigen, dass für eine mit PDADMAC/PSS modifizierte PES-Membran bei gleichen bzw. besseren Ergebnissen im Vergleich zu einer kommerziellen NF-Membran ein Betrieb bei einem 75% niedrigeren Druck möglich war [98].

Ein weiterer Vorteil, den die LbL-Membranen bieten können, ist die Geometrie der Hohlfasermembranen. Beispielsweise ist die Packungsdichte im Vergleich zu den Flachmembranen höher. Dies würde ebenfalls für die LbL-Multibore Membran zutreffen, da sie als Kapillarmembran mit mehreren Kapillaren pro Faser eine dichtere Packungsdichte gegenüber den üblichen Spiralwickelmodulen der NF-Membranen aufweisen kann. Zudem ist die Rückspülbarkeit, die bei den LbL-Multibore Membranen erhalten bleiben kann, ein wichtiger Vorteil gegenüber den herkömmlichen NF-Membranen. Beim Betrieb einer NF-Membran ist ein Aufbereitungsschritt zur Partikelentfernung, beispielsweise eine UF-Membran, nötig, um eine schnelle Verblockung des Feedkanals und Anlagerungen an der Oberfläche der NF-Membran zu verhindern. Dies könnte mit der LbL-Multibore Membran umgangen werden. Die Multibore Membran lässt sich aufgrund ihrer Konformation und ihrer hohen mechanischen Stabilität zurückspülen. Sofern die Rückspülung auch nach der LbL-Modifizierung erhalten bleibt, was, wie in dieser Arbeit gezeigt, möglich ist, kann die LbL-Multibore Membran eingesetzt werden, um eine UF-Membran und eine NF-Membran zu ersetzen. Dies würde nicht nur die Betriebskosten senken, sondern auch erhebliche Investitionskosten einsparen. Neben den hier genannten Vorteilen sind jedoch die Untersuchungen weiterer Faktoren

bezüglich der Rückspülung nötig. So müssten zunächst weitere Untersuchungen zeigen, inwiefern bei der Rückspülung der Membran ein vergleichbarer Anteil an Ablagerungen und Partikeln entfernt werden kann wie bei der Rückspülung ohne LbL-Beschichtung. Auch müssten weitere Langzeitversuche klären, ob die LbL-Beschichtung auf Dauer durch die Rückspülung beeinträchtigt oder mit der Zeit beschädigt wird. Ferner müssten weitere Experimente durchgeführt werden, um die Konzentrationspolarisation zu untersuchen und festzustellen, in wie weit ein mögliches Scaling den Rückhalt der LbL-Membranen beeinflusst und der Einsatz von Antiscalants nötig wäre.

## 5 Fazit und Ausblick

In diesem Kapitel werden nun die wichtigsten Schlussfolgerungen aus den einzelnen Abschnitten dieser Arbeit zusammengefasst und Möglichkeiten für weitere Untersuchungen aufgezeigt.

### Layer-by-Layer Beschichtung von Polymermembranen

- Die LbL-Beschichtung polymerer MF- und UF-Membranen aus PES, PAN, PVDF und PA mit 8 DL PDADMAC/PSS unter atmosphärischem Druck, bei pH 5,8 und einer Ionenstärke von 0,1 mol/L NaCl führt zu einer erheblichen Reduzierung der Permeabilität für alle getesteten Membranen. Die Permeabilität der modifizierten UF-Membranen sinkt dabei auf mit NF-Membranen vergleichbare Werte.
- Gleichzeitig kann für alle beschichteten UF-Membranen ein Sulfatrückhalt von 60-75% erreicht werden.
- Trotz des unterschiedlichen Materials führt die Beschichtung der UF-Membranen zu einer Vereinheitlichung der Performanceparameter der unterschiedlichen Membranen, sodass die LbL-Filmschicht die Trenneigenschaften der resultierenden Membran zu dominieren scheint.
- Das Zetapotential der beschichteten UF-Membranen verschiebt sich über den gesamten pH-Bereich zu weniger negativen bzw. positiven Werten. Der IEP wird für alle Membranen bei pH-Werten von 3,4 – 4,5 erreicht.
- Die MF-Membranen haben auch nach der Beschichtung eine hohe Permeabilität von  $>700 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ , wobei kein wesentlicher Magnesiumsulfatrückhalt erreicht werden konnte. Auch das Zetapotential zeigte keinen einheitlichen Verlauf, sodass die Beschichtung der MF-Membranen im Rahmen dieser Arbeit als nicht zielführend eingestuft wurde.
- Die PES-Flachmembran UP150 und die PES-Multibore Membran wurden als geeignete Membranen für weitere Versuche ausgewählt, da sie das beste Verhältnis von Permeabilität und Rückhalt zeigten.
- Die Möglichkeit zur Untersuchung der Rückspülung der Multibore Membran stellte zudem einen besonderen Vorteil dar.

### Membrancharakterisierung

#### Zetapotential

- Die Anpassung der Zetapotential-Messmethode für die Multibore Membran war erfolgreich; die Zetapotential-Werte der Flach- und Kapillarmembranen liegen in gleichen bzw. sehr ähnlichen Bereichen.
- Die Oberflächenladung beider Membrantypen wird mit zunehmender Anzahl an Schichten weniger negativ bzw. erreicht bei höherer Schichtzahlen teilweise positive Werte.
- Der Einfluss des abschließenden Polyelektrolyten auf die Membranladung kann mit den Zetapotentialmessungen der Einzelschichten sichtbar gemacht werden: für beide Membrantypen hat das Zetapotential einen Zickzack-Verlauf, bei dem die mit PSS

abgeschlossenen Schichten ein negativeres Zetapotential haben als die mit PDADMAC abgeschlossenen Schichten.

- Dabei weist die Flachmembran bei Messungen bei pH 7 ab 2,5 DL positive Werte für die mit PDADMAC abgeschlossenen Schichten auf; die Multibore Membran bei Messungen bei einem niedrigeren pH-Wert von 3 ab 5,5 DL.

### MWCO

- Der MWCO der Multibore Membran und der Flachmembran liegt nach einer Beschichtung mit 8 DL PDADMAC/PSS im Bereich von NF-Membranen.
- Die hier entwickelte LC-OCD Methode eignet sich nur zur Abschätzung des MWCO, da die starke Überlappung der Peaks keine Analyse der einzelnen PEGs in der Mischung zuließ.

### REM Aufnahmen

- Nach der Beschichtung mit 8 DL PDADMAC/PSS hat sich auf der Membranoberfläche der Multibore Membran eine zusätzliche dichte Struktur gebildet. Es sind keine Poren mehr erkennbar.

### Kontaktwinkel

- Die Polyelektrolyte PSS und PDADMAC scheinen unter den hier verwendeten Beschichtungsbedingungen trotz ihrer unterschiedlichen hydrophilen bzw. hydrophoben Eigenschaften keine Veränderung der Hydrophilie der Membranoberfläche der Flachmembran UP150 zu bewirken.

## **Variation der Beschichtungsparameter bei PES-Ultrafiltrationsmembranen**

- Der dominierende Faktor der hier untersuchten Beschichtungsparameter ist die Anzahl der aufgetragenen Schichten, dabei spielt der abschließende Polyelektrolyt eine wichtige Rolle:
  - o Beide Membrantypen (die UP150 Flachmembran und die Multibore Membran) zeigen mit zunehmender Anzahl an Doppelschichten eine sinkende Permeabilität und einen steigenden Sulfatrückhalt. Dabei erfolgt der Wechsel vom poren- zum schichtdominierten Regime für die Multibore Membranen abrupt von Doppelschicht 2 nach 3, für die Flachmembranen ist der Übergang fließender.
  - o Der Einfluss des obersten Polyelektrolyten zeigt sich während der Einzelbeschichtung für die Multibore Membranen im typischen Odd-Even Effekt. Dieser tritt bei den Flachmembranen nur beim Sulfatrückhalt, nicht aber bei der Permeabilität auf.
- Die Ionenstärke spielt ebenfalls eine entscheidende Rolle im Beschichtungsprozess:
  - o Eine stabile und reproduzierbare Beschichtung der Multibore Membranen ist bei einer Beschichtung ohne bzw. mit sehr geringen zusätzlichen Ionenstärken nicht möglich.
  - o Ist keine bzw. nur eine sehr geringe extrinsische Ladungskompensation vorhanden, sind die LbL-Schichten nicht dick genug, um einen signifikanten Rückhalt für Sulfat zu erreichen.

- Der höchste Rückhalt wird bei einer zusätzlichen Ionenstärke von 0,1 mol/L NaCl erreicht. Eine steigende Ionenstärke führt zu dickeren, weniger dichten Schichten, so dass der Rückhalt hierbei abnimmt.
- Durch die teilweise dynamische Beschichtung unter Anlegen eines Drucks von 1 bar bleibt die Rückspülbarkeit der Multibore Membran erhalten.
- Die Beschichtungszeit kann für die hier verwendeten Multibore Membranen und unter den gegebenen Bedingungen von 15 auf 3 Minuten verringert werden.

### Rückhalte in LbL-Membranen

#### Ionenrückhalte

- Die LbL-Multibore Membranen zeigen das typische Rückhalteverhalten von Nanofiltrationsmembranen. Zweiwertige Ionen werden in binären Lösungen gut zurückgehalten, einwertige Ionen werden nur gering zurückgehalten.
- Der dominierende Rückhalte Mechanismus scheint der sterische Ausschluss zu sein.
- Gleichzeitig spielt die Oberflächenladung eine bedeutende Rolle für den Rückhalt. Eine geringe negative Ladung könnte ausreichend sein, um einen höheren Rückhalt für zweiwertige Anionen zu erreichen.
- Die Ergebnisse lassen darauf schließen, dass die Bedingung des Größenausschlusses gegeben sein muss, also zunächst eine Verkleinerung der Poren durch die LbL-Beschichtung erfolgen muss, damit die negative Ladung die Abstoßung von Anionen bewirkt und damit der erhöhte Rückhalt für zweiwertige Anionen erreicht werden kann.
- Der Ladungsausgleich zur Wahrung der Elektroneutralitätsbedingung erfolgt durch den diffusiven Transport von Ionen über die Membran. Dabei kann der für NF-Membranen typische Donnan-Effekt beobachtet werden.
- Für einwertige Ionen kann, aufgrund des Ladungsausgleichs zur Elektroneutralität, ein höherer Rückhalt beobachtet werden, wenn der Ladungsausgleich nur durch ein solches Ion erfolgen kann.

#### DOC-Rückhalte

- Für ein Huminstoff-dominiertes Wasser wird eine DOC-Entfernung von >98% für die Multibore Membran ab 4 DL erreicht, für die Flachmembran ab 4,5 DL.
- Für die mit 8 DL beschichteten Membranen ist auch für die kleinste Fraktion, die Neutralstoffe, ein Rückhalt von ca. 85% gewährleistet, für alle anderen Fraktionen von >95%.
- Die LbL modifizierten Multibore und Flachmembranen sind beide gleichermaßen für die Huminstoff-Entfernung geeignet.

### Vergleich von NF- und LbL-Membranen

- Für die LbL-Multibore und LbL-UP150 Membranen können je nach Beschichtungs- und Filtrationsbedingungen ähnliche Permeabilitäten und Rückhalte, ebenso wie ähnliche Werte für den MWCO erreicht werden wie in aktuellen Literaturdaten.
- Die hier verwendeten LbL Membranen zeigen im Vergleich zu den meisten hier betrachteten NF-Membranen eine höhere Permeabilität, gleichzeitig aber einen 20-30% geringeren Rückhalt für Sulfat.
- Der MWCO der LbL-Multibore und LbL-UP150 entspricht dem von kommerziellen NF-Membranen, das Zetapotential liegt in ähnlichen Bereichen wie das einiger kommerzieller NF-Membranen.
- Kosteneinsparungen durch den Einsatz von LbL-Membranen anstelle von NF-Membranen in der Wasseraufbereitung sind besonders durch den Betrieb bei geringeren transmembranen Drücken möglich.
- Daneben bietet die Möglichkeit der Rückspülung der Multibore Membranen den großen Vorteil u.U. einen Aufbereitungsschritt einsparen zu können.
- Der Einsatz der Multibore Membranen bietet außerdem weitere Einsparungen durch die hohe Packungsdichte der Hohlfasermembranen.

Aus den gesammelten Daten dieser Arbeit geht hervor, dass die Beschichtung und die daraus resultierenden LbL modifizierten Membranen von vielen Faktoren beeinflusst werden. Dabei bestimmt die LbL-Beschichtung die Trenneigenschaften der modifizierten Membranen, so dass die Beschichtungsfaktoren eine entscheidende Rolle für die Charakteristik der resultierenden Membranen spielen. Weitere Untersuchungen hinsichtlich der Membrancharakterisierung könnten noch genaueren Aufschluss über das Rückhalteverhalten der modifizierten Membranen liefern, ebenso über das Zusammenspiel von MWCO und Oberflächenladung, das für den niedrigeren Rückhalt (im Vergleich zu NF-Membranen) verantwortlich zu sein scheint.

Das Trennverhalten der hier untersuchten LbL-Membranen ähnelt in vielen Punkten NF-Membranen, wobei sich die Unterschiede, die sich zeigen, für bestimmte Anwendungen als Vorteil nutzen lassen. Eine Möglichkeit für den Einsatz der LbL-Membranen in der Wasseraufbereitung ist eine Teilentfernung von Sulfat in der Trinkwasseraufbereitung. Dabei gilt es zu berücksichtigen, dass das Sulfat nicht vollständig entfernt werden muss, sondern eine Teilentfernung auf Konzentrationen unterhalb des Grenzwertes von 250 mg/L [97] ausreichend ist. Für diese Anwendung sind die hier untersuchten Membranen sehr gut geeignet, da sie mit einer Entfernrungsrate von 70% für eine Teilentfernung einen ausreichend hohen Sulfatrückhalt aufweisen und gleichzeitig bei niedrigen Drücken betrieben werden können. Auch besteht die Möglichkeit, je nachdem wie hoch die Sulfatentfernung sein muss, eine Beschichtung mit weniger LbL-Schichten zu wählen, so dass die Permeabilität noch etwas höher liegt als bei der *Standard coated membrane*. Auch eine Entfernung von Huminstoffen ist für die hier entwickelten LbL-Membranen ein mögliches Anwendungsgebiet. Eine Entfernung zu >98% erfolgt schon bei einer Beschichtung von 4 bzw. 4,5 DL, so dass nicht nur eine fast vollständige Entfernung dieser organischen Substanzen möglich ist, sondern auch ein Betrieb mit Membranen mit höheren Permeabilitäten (ca.  $18 \text{ L} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$  für die Multibore Membran und

40 L·m<sup>-2</sup>·h<sup>-1</sup>·bar<sup>-1</sup> für die Flachmembranen). Auch hier kann der Betrieb wieder bei einem Druck von 2-2,5 bar stattfinden und bietet so neben der erhöhten Permeabilität einen deutlichen Vorteil gegenüber den NF-Membranen.

In weiteren Versuchsreihen müsste die Übertragbarkeit der hier ermittelten Daten auf eine halbertechnische Anlage geprüft werden. Dabei ist insbesondere zu untersuchen, inwiefern ein dauerhafter Betrieb der LbL-Membranen zu stabilen Ergebnissen hinsichtlich Flux und Rückhalt führt. Weiter ist zu klären, inwieweit die Rückspülung der Multibore Membran in einer größeren Anlage stabil durchgeführt werden kann und abgelagerte Partikel von der Membran entfernt werden können. Auch stellt sich hier die Frage, ob die Beschichtung nach einer gewissen Anzahl von Rückspülungen oder durch den Einsatz von Säuren/Laugen zur Membranreinigung beschädigt wird. Ist die Rückspülung der Multibore Membran im realen Betrieb möglich, bietet diese Membran ein größeres Potential für den Einsatz in der Trinkwasseraufbereitung als die Flachmembranen. Im Gegensatz zu den meisten kommerziellen NF-Membranen, bei denen i.d.R. eine zusätzliche Membran zur Partikelentfernung benötigt wird, wäre es bei den Multibore Membranen möglich, beim Betrieb auf eine Vorbehandlung des Wassers verzichten zu können. Dies könnte erhebliche Investitions- und Betriebskosten einsparen.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] M.A. Shannon, P.W. Bohn, M. Elimelech, J.G. Georgiadis, B.J. Mariñas, A.M. Mayes, Science and technology for water purification in the coming decades, *Nature* 452 (2008) 301–310.
- [2] M. Elimelech, The global challenge for adequate and safe water, *J Water Supply Res Tec* 55 (2006) 3–10.
- [3] M. Elimelech, W.A. Phillip, The future of seawater desalination: energy, technology, and the environment, *Science (New York, N.Y.)* 333 (2011) 712–717.
- [4] J. Gelbrecht, A. Cabezas, M. Hupfer, D. Zak, Sulfatbelastung der Spree; Ursachen, Wirkungen und aktuelle Erkenntnisse, Leibniz- Institut für Gewässerökologie und Binnenfischerei, Berlin (2016).
- [5] N. Joseph, P. Ahmadiannamini, R. Hoogenboom, I.F.J. Vankelecom, Layer-by-layer preparation of polyelectrolyte multilayer membranes for separation, *Polym. Chem.* 5 (2014) 1817–1831.
- [6] M. Blázquez, A. Tellaetxe, J. de Grooth, J. Potreck, C. van Foeken, F.H.J. Borre, J.A. Gascón, Life cycle assessment of a layer by layer nanofiltration membrane - a case study of the Lblbrane project. Conference paper: AVNIR CONFERENCE (2014).
- [7] G. Decher, J.B. Schlenoff: Multilayer Thin Films: Sequential Assembly of Nanocomposite Materials, 2nd ed., Wiley-VCH, (2012).
- [8] S.-B. Kwon, J.S. Lee, S.J. Kwon, S.-T. Yun, S. Lee, J.-H. Lee, Molecular layer-by-layer assembled forward osmosis membranes, *Journal of Membrane Science* 488 (2015) 111–120.
- [9] J.F. Quinn, A.P.R. Johnston, G.K. Such, A.N. Zelikin, F. Caruso, Next generation, sequentially assembled ultrathin films: Beyond electrostatics, *Chemical Society reviews* 36 (2007) 707–718.
- [10] D. Menne, C. Üzümlü, A. Koppelman, J.E. Wong, C. van Foeken, F. Borre, L. Dähne, T. Laakso, A. Pihlajamäki, M. Wessling, Regenerable polymer/ceramic hybrid nanofiltration membrane based on polyelectrolyte assembly by layer-by-layer technique, *Journal of Membrane Science* 520 (2016) 924–932.
- [11] B. SU, T. Wang, Z. Wang, X. Gao, C. Gao, Preparation and performance of dynamic layer-by-layer PDADMAC/PSS nanofiltration membrane, *Journal of Membrane Science* 423-424 (2012) 324–331.
- [12] M. Adusumilli, M.L. Bruening, Variation of ion-exchange capacity, zeta potential, and ion-transport selectivities with the number of layers in a multilayer polyelectrolyte film, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* 25 (2009) 7478–7485.
- [13] R. Malaisamy, A. Talla-Nwafo, K.L. Jones, Polyelectrolyte modification of nanofiltration membrane for selective removal of monovalent anions, *Separation and Purification Technology* 77 (2011) 367–374.
- [14] D. Menne, Layer-by-Layer Design of Nanofiltration Membranes: Entwicklung von “Layer-by-Layer” Nanofiltrationsmembranen. Dissertation, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen (2017).
- [15] T. Melin, R. Rautenbach, Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung, 3rd ed., Springer, Berlin, New York, (2007).
- [16] R.W. Baker, Membrane technology and applications, 3rd ed., John Wiley & Sons, Chichester West Sussex, Hoboken, (2012).
- [17] V.M. Szwarc M., Ionic Polymerization and Living Polymers, Chapman & Hall, New York, 1993.

- 
- [18] E.R. Nightingale JR., Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions (1959).
- [19] T. Luxbacher, The Zeta potential for solid surface analysis: a practical guide to streaming potential measurement, Anton Paar GmbH, Austria, (2014).
- [20] F.A. Schäfer Andrea, Nanofiltration - Principles and Applications, Elsevier, Oxford, (2006).
- [21] P. Luis, Fundamental Modeling of Membrane Systems: Membrane and Process Performance, 1st ed., Elsevier, Amsterdam, Netherlands, (2018).
- [22] K.V. Peinemann, S.P. Nunes, Membranes for life sciences, Wiley-VCH, Weinheim, (2008).
- [23] H.D. Baehr, K. Stephan, Wärme- und Stoffübertragung, Springer, Berlin, Heidelberg, (2016).
- [24] M. Mulder, Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, (1996).
- [25] Anton Paar, Bildungsmaterial zum Zetapotential der Fa. Anton Paar, <https://wiki.anton-paar.com/corp-de/zetapotenzial/>, letzter Zugriff: September (2021).
- [26] J.C. Crittenden, MWH's water treatment: Principles and design, 3rd ed., John Wiley and Sons, Hoboken, N.J, (2012).
- [27] T.P. Ferguson, J. Qu, Moisture and temperature effects on the reliability of interfacial adhesion of a polymer/metal interface, in: IEEE Components, Packaging and Manufacturing Technology Society Staff Jan. 2004, 54th Electron, pp. 1752–1758.
- [28] Y. Baek, J. Kang, P. Theato, J. Yoon, Measuring hydrophilicity of RO membranes by contact angles via sessile drop and captive bubble method: A comparative study, Desalination (2012) pp. 18-23.
- [29] G. Decher, J.D. Hong, J. Schmitt, Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process: III. Consecutively alternating adsorption of anionic and cationic polyelectrolytes on charged surfaces, Thin Solid Films (1992) 831–835.
- [30] W. Tong, X. Song, C. Gao, Layer-by-layer assembly of microcapsules and their biomedical applications, Chemical Society reviews 41 (2012) 6103–6124.
- [31] D.R. Rolison, J.W. Long, J.C. Lytle, A.E. Fischer, C.P. Rhodes, T.M. McEvoy, M.E. Bourg, A.M. Lubers, Multifunctional 3D nanoarchitectures for energy storage and conversion, Chemical Society reviews 38 (2009) 226–252.
- [32] S.T. Dubas, J.B. Schlenoff, Swelling and Smoothing of Polyelectrolyte Multilayers by Salt, Langmuir 17 (2001) 7725–7727.
- [33] R.A. Ghostine, M.Z. Markarian, J.B. Schlenoff, Asymmetric growth in polyelectrolyte multilayers, Journal of the American Chemical Society 135 (2013) 7636–7646.
- [34] W. Shan, P. Bacchin, P. Aimar, M.L. Bruening, V.V. Tarabara, Polyelectrolyte multilayer films as backflushable nanofiltration membranes with tunable hydrophilicity and surface charge, Journal of Membrane Science 349 (2010) 268–278.
- [35] J. Saqib, I.H. Aljundi, Membrane fouling and modification using surface treatment and layer-by-layer assembly of polyelectrolytes: State-of-the-art review, Journal of Water Process Engineering 11 (2016) 68–87.
- [36] A. Krywko-Cendrowska, S. Di Leone, M. Bina, S. Yorulmaz-Avsar, C.G. Palivan, W. Meier, Recent Advances in Hybrid Biomimetic Polymer-Based Films: from Assembly to Applications, Polymers 12 (2020).
- [37] M. Schönhoff, Layered polyelectrolyte complexes: physics of formation and molecular properties, J. Phys.: Condens. (2003) R1781–R1808.
- [38] M.R. Bohmer, O.A. Evers, J.H.M.M. Scheutjens, Weak polyelectrolytes between two surfaces: adsorption and stabilization, Macromolecules 23 (1990) 2288–2301.
- [39] S.S. Ilyas, Multifunctional weak polyelectrolyte multilayers for membrane applications. Dissertation, University of Twente, (2017).
-

- 
- [40] J. de Groot, B. Haakmeester, C. Wever, J. Potreck, W.M. de Vos, K. Nijmeijer, Long term physical and chemical stability of polyelectrolyte multilayer membranes, *Journal of Membrane Science* 489 (2015) 153–159.
- [41] K.D. Kelly, H.M. Fares, S. Abou Shaheen, J.B. Schlenoff, Intrinsic Properties of Polyelectrolyte Multilayer Membranes: Erasing the Memory of the Interface, *Langmuir* 34 (2018) 3874–3883.
- [42] J. Stumme, O. Ashokkumar, S. Dillmann, R. Niestroj-Pahl, M. Ernst, Theoretical Evaluation of Polyelectrolyte Layering during Layer-by-Layer Coating of Ultrafiltration Hollow Fiber Membranes, *Membranes* 11 (2021).
- [43] L. Kolarik, D.N. Furlong, H. Joy, C. Struijk, R. Rowe, Building Assemblies from High Molecular Weight Polyelectrolytes, *Langmuir* 15 (1999) 8265–8275.
- [44] S. Ji, G. Zhang, Z. Liu, Y. Peng, Z. Wang, Evaluations of polyelectrolyte multilayer membranes assembled by a dynamic layer-by-layer technique, *Desalination* 234 (2008) 300–306.
- [45] K.D. Kelly, Kinetics and Application of Polyelectrolyte Membranes and Multilayers. Dissertation, Florida State University 2016.
- [46] Y. Lee, I. Stanish, V. Rastogi, T.-c. Cheng, A. Singh, Sustained Enzyme Activity of Organophosphorus Hydrolase in Polymer Encased Multilayer Assemblies, *Langmuir* 19 (2003) 1330–1336.
- [47] S.S. Shiratori, M.F. Rubner, pH-Dependent Thickness Behavior of Sequentially Adsorbed Layers of Weak Polyelectrolytes, *Macromolecules* 33 (2000) 4213–4219.
- [48] M. Salomäki, I.A. Vinokurov, J. Kankare, Effect of temperature on the buildup of polyelectrolyte multilayers, *Langmuir* 21 (2005) 11232–11240.
- [49] D. Menne, J. Kamp, J. Erik Wong, M. Wessling, Precise tuning of salt retention of backwashable polyelectrolyte multilayer hollow fiber nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 499 (2016) 396–405.
- [50] G. Zhang, W. Gu, S. Ji, Z. Liu, Y. Peng, Z. Wang, Preparation of polyelectrolyte multilayer membranes by dynamic layer-by-layer process for pervaporation separation of alcohol/water mixtures, *Journal of Membrane Science* 280 (2006) 727–733.
- [51] S. Mulyati, R. Takagi, A. Fujii, Y. Ohmukai, H. Matsuyama, Simultaneous improvement of the monovalent anion selectivity and antifouling properties of an anion exchange membrane in an electrodialysis process, using polyelectrolyte multilayer deposition, *Journal of Membrane Science* 431 (2013) 113–120.
- [52] Y. Huang, J. Sun, D. Wu, X. Feng, Layer-by-layer self-assembled chitosan/PAA nanofiltration membranes, *Separation and Purification Technology* 207 (2018) 142–150.
- [53] Z. Adamczyk, M. Zembala, P. Warszyński, B. Jachimska, Characterization of polyelectrolyte multilayers by the streaming potential method, *Langmuir the ACS journal of surfaces and colloids* 20 (2004) 10517–10525.
- [54] D.M. Reurink, J.P. Haven, I. Achterhuis, S. Lindhoud, Roesink, Erik H. D. W., W.M. de Vos, Annealing of Polyelectrolyte Multilayers for Control over Ion Permeation, *Adv. Mater. Interfaces* 5 (2018) 1800651.
- [55] J. Benecke, Gypsum scaling during reverse osmosis desalination – characterization and effects of natural organic matter. Dissertation. Hamburg University of Technology, TUHH Universitätsbibliothek, (2018).
- [56] Sigma Aldrich, Strukturformel PDADMAC (Poly (diallyldimethylammonium chloride)), PSS (Poly (sodium 4- styrenesulfonate)).: <https://www.sigmaaldrich.com/catalog/papers/23190399>, letzter Zugriff: Januar (2021).
- [57] BASF Inge GmbH, <https://www.basf.com/at/de/media/science-around-us/ultrafiltration-creates-clear-conditions.html>, letzter Zugriff: November 2020.
-

- 
- [58] G. Abbt-Braun, F.H. Frimmel, Basic characterization of norwegian NOM samples - similarities and differences, *Environment International* 25 (1998) 161-180.
- [59] L.O. Villacorte, Liquid Chromatography – Organic Carbon Detection (LC-OCD), in: Drioli, Giorno (Hg.) (2016) – *Encyclopedia of Membranes*, pp. 1100–1102.
- [60] S.A. Huber, A. Balz, M. Abert, W. Pronk, Characterisation of aquatic humic and non-humic matter with size-exclusion chromatography--organic carbon detection--organic nitrogen detection (LC-OCD-OND), *Water research* 45 (2011) 879–885.
- [61] S.K. Sharma, S.K. Maeng, S.-N. Nam, G. Amy, Characterization Tools for Differentiating Natural Organic Matter from Effluent Organic Matter, *Treatise on Water Science*, Elsevier (2011) 417–427.
- [62] G.L. Squires, *Practical Physics*, 4th ed., Cambridge University Press, (2001).
- [63] Multibore Product Data Sheet, Membrane Data Sheet inge UF DS Multibore Membrane. Hersteller Inge GmbH, Dupont, Greifenberg, Germany.
- [64] Microdyn-Nadir, Membrane Data Sheet Product Specification Nadir UP150 P. Hersteller Microdyn-Nadir, Wiesbaden, Germany.
- [65] Microdyn-Nadir, Membrane Data Sheet Product Specification Nadir UV150 T. Hersteller Microdyn-Nadir, Wiesbaden, Germany.
- [66] L.Y. Ng, A.W. Mohammad, C.Y. Ng, C.P. Leo, R. Rohani, Development of nanofiltration membrane with high salt selectivity and performance stability using polyelectrolyte multilayers, *Desalination* 351 (2014) 19–26.
- [67] J. de Grooth, R. Oborný, J. Potreck, K. Nijmeijer, W.M. de Vos, The role of ionic strength and odd-even effects on the properties of polyelectrolyte multilayer nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 475 (2015) 311–319.
- [68] 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* 620 (2021) 118831.
- [69] S.G. Salinas-Rodriguez, G.L. Amy, J.C. Schippers, M.D. Kennedy, The Modified Fouling Index Ultrafiltration constant flux for assessing particulate/colloidal fouling of RO systems, *Desalination* 365 (2015) 79–91.
- [70] G. Kamińska, J. Bohdziewicz, L. Palacio, A. Hernández, P. Prádanos, Polyacrylonitrile membranes modified with carbon nanotubes: characterization and micropollutants removal analysis, *Desalination and Water Treatment* 57 (2015) 1344–1353.
- [71] N.G.P. Chew, S. Zhao, C. Malde, R. Wang, Superoleophobic surface modification for robust membrane distillation performance, *Journal of Membrane Science* 541 (2017) 162–173.
- [72] R. Khan, M.K. Khan, H. Wang, K. Xiao, X. Huang, Grafting d-amino acid onto MF polyamide nylon membrane for biofouling control using biopolymer alginate dialdehyde as a versatile platform, *Separation and Purification Technology* 231 (2020) 115891.
- [73] Z. Lin, Q. Zhang, Y. Qu, M. Chen, F. Soyekwo, C. Lin, A. Zhu, Q. Liu, LBL assembled polyelectrolyte nanofiltration membranes with tunable surface charges and high permeation by employing a nanosheet sacrificial layer, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 14819–14827.
- [74] S. Dillmann, S.A. Kaushik, J. Stumme, M. Ernst, Characterization and Performance of LbL-Coated Multibore Membranes: Zeta Potential, MWCO, Permeability and Sulfate Rejection, *Membranes* 10 (2020).
- [75] T. Luxbacher, Assessment of Surface Charge for Polymer Hollow Fibre Membranes, *Procedia Engineering* 44 (2012) 1440–1442.

- 
- [76] D.M. Reurink, E. Te Brinke, I. Achterhuis, H.D.W. Roesink, W.M. de Vos, Nafion-Based Low-Hydration Polyelectrolyte Multilayer Membranes for Enhanced Water Purification, *ACS applied polymer materials* 1 (2019) 2543–2551.
- [77] M.D. Miller, M.L. Bruening, Correlation of the Swelling and Permeability of Polyelectrolyte Multilayer Films, *Chemistry of Materials* 17 (2005) 5375–5381.
- [78] W. Cheng, C. Liu, T. Tong, R. Epsztein, M. Sun, R. Verduzco, J. Ma, M. Elimelech, Selective removal of divalent cations by polyelectrolyte multilayer nanofiltration membrane: Role of polyelectrolyte charge, ion size, and ionic strength, *Journal of Membrane Science* 559 (2018) 98–106.
- [79] M. McCormick, R.N. Smith, R. Graf, C.J. Barrett, L. Reven, H.W. Spiess, NMR Studies of the Effect of Adsorbed Water on Polyelectrolyte Multilayer Films in the Solid State, *Macromolecules* 36 (2003) 3616–3625.
- [80] V.V. Tsukruk, V.N. Bliznyuk, D. Visser, A.L. Campbell, T.J. Bunning, W. Adams, Electrostatic Deposition of Polyionic Monolayers on Charged Surfaces, *Macromolecules*, (1997) 6615–6625.
- [81] M. Elzbieciak, S. Zapotoczny, P. Nowak, R. Krastev, M. Nowakowska, P. Warszyński, Influence of pH on the structure of multilayer films composed of strong and weak polyelectrolytes, *Langmuir* 25 (2009) 3255–3259.
- [82] O. Mermut, C.J. Barrett, Effects of Charge Density and Counterions on the Assembly of Polyelectrolyte Multilayers, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 2525–2530.
- [83] N. Parveen, M. Schönhoff, Swelling and Stability of Polyelectrolyte Multilayers in Ionic Liquid Solutions, *Macromolecules* 46 (2013) 7880–7888.
- [84] M.U. Mortimer C.E., *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*, 10th ed., Thieme, Stuttgart, (2010).
- [85] J.V. Nicolini, C.P. Borges, H.C. Ferraz, Selective rejection of ions and correlation with surface properties of nanofiltration membranes, *Separation and Purification Technology* 171 (2016) 238–247.
- [86] B. Tian, X. Ge, G. Pan, Z. Luan, Effect of nitrate or sulfate on flocculation properties of cationic polymer flocculants, *Desalination* 208 (2007) 134–145.
- [87] C.K.-H. Zhu X., Nitrate Removal from Contaminated Water Using Polyelectrolyte-Enhanced Ultrafiltration, *Desalination* (2006) 350–360.
- [88] I.L. Küchler, N. Miekeley, Ultrafiltration of humic compounds through low molecular mass cut-off level membranes, *Sci. Total Environ.* (1994) pp. 23–28, Sep.
- [89] N. Hilal, M. Al-Abri, H. Al-Hinai, M. Abu-Arabi, Characterization and retention of NF membranes using PEG, HS and polyelectrolytes, *Desalination* 221 (2008) 284–293.
- [90] Y. Liu, G.Q. Chen, X. Yang, H. Deng, Preparation of Layer-by-Layer Nanofiltration Membranes by Dynamic Deposition and Crosslinking, *Membranes* 9 (2019).
- [91] K. Remmen, B. Müller, J. Köser, M. Wessling, T. Wintgens, Assessment of Layer-By-Layer Modified Nanofiltration Membrane Stability in Phosphoric Acid, *Membranes* 10 (2020).
- [92] NX-Filtration, dNF40 Membran, data sheet. Hersteller NX-Filtration, Enschede, Niederlande. <https://nxfiltration.com/products/nano/>, letzter Zugriff: September (2021).
- [93] J. Jährig, L. Vredenbregt, D. Wicke, U. Miehe, A. Sperlich, Capillary Nanofiltration under Anoxic Conditions as Post-Treatment after Bank Filtration, *Water* 10 (2018) 1599.
- [94] M.G. Elshof, W.M. de Vos, J. de Groot, N.E. Benes, On the long-term pH stability of polyelectrolyte multilayer nanofiltration membranes, *Journal of Membrane Science* 615 (2020) 118532.
-

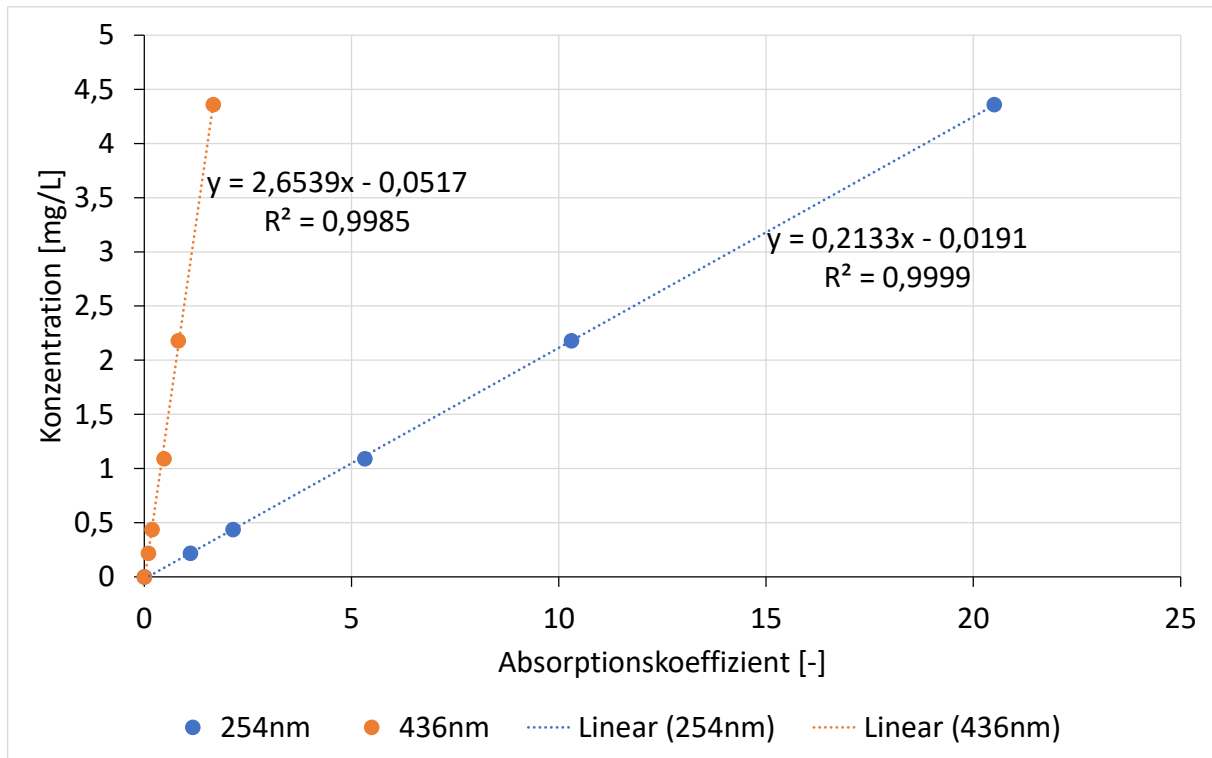
- 
- [95] Z. Chen, J. Luo, X. Hang, Y. Wan, Physicochemical characterization of tight nanofiltration membranes for dairy wastewater treatment, *Journal of Membrane Science* 547 (2018) 51–63.
- [96] A. Al-Amoudi, P. Williams, S. Mandale, R.W. Lovitt, Cleaning results of new and fouled nanofiltration membrane characterized by zeta potential and permeability, *Separation and Purification Technology* 54 (2007) 234–240.
- [97] Bundesministerium der Justiz und für Verbraucherschutz, Verordnung über die Qualität von Wasser für den Menschlichen Gebrauch (Trinkwasserverordnung-TrinkwV): TrinkwV2001, (2001).
- [98] van Dijk L., Hubrich M., Koppe J., Kozariszczuk M., LuningL., Naves A., Niewersch C., Padilla Vivas B., Patrut C., Rastetter N., Remmen K., Vila S., Wahlström U., Innovative Solutions in the Process Industry for next generation Resource Efficient Water Management, Projektbericht: Inspire Water; Project no. 723702 (2019).
- [99] G. Artug, Modelling and Simulation of Nanofiltration Membranes. Dissertation, Technische Universität Hamburg-Harburg, (2007).
- [100] Sterlitech, Nanofiltration Flat-Sheet Membranes, data sheets. Hersteller Sterlitech, Kent, USA. <https://www.sterlitech.com/nanofiltration-nf-membrane.html>, letzter Zugriff: September (2021).
- [101] Synder, Nanofiltration Flat-Sheet Membranes, data sheets. Hersteller Synder, Vacaville, CA, USA. <https://synderfiltration.com/nanofiltration/membranes/>, letzter Zugriff: September (2021).
- [102] A.S. Colburn, N. Meeks, S.T. Weinman, D. Bhattacharyya, High Total Dissolved Solids Water Treatment by Charged Nanofiltration Membranes Relating to Power Plant Applications, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 4089–4097.
- [103] Lenntech - Nitto Hydranautics, Flat-Sheet Membranes, data sheets. Hersteller Nitto-Hydranautics, Oceanside, CA, USA. <https://www.lenntech.de/produkte/membranen/hydranautics/hydranautics-membranes-de.htm>, letzter Zugriff: September (2021).
- [104] R.R. Nair, E. Protasova, S. Strand, T. Bilstad, Implementation of Spiegler-Kedem and Steric Hindrance Pore Models for Analyzing Nanofiltration Membrane Performance for Smart Water Production, *Membranes* 8 (2018).
- [105] M.S.M. Sueb, J. Zdarta, T. Jesionowski, G. Jonsson, A.S. Meyer, H. Jørgensen, M. Pinelo, High-performance removal of acids and furans from wheat straw pretreatment liquid by nanofiltration, *Separation Science and Technology* 52 (2017) 1901–1912.
- [106] A.H.M. Anwar-Sadmani, The Rejection of Pharmaceutically Active and Endocrine Disrupting Compounds via Nanofiltration as a Function of Natural Water Components. Dissertation, University of Toronto (2014).
- [107] A. Llansana, E. Ferrero, V. Ayala, J.J. Malfeito, Characterization of nanofiltration membranes and their evaluation for RO desalination pre-treatment, Conference Paper: IDA World Congress-Maspalomas, Gran Canaria –Spain October 21-26, 2007 (2007).
- [108] F. Grahl, N. Beitlich, M. Fechter, K. Speer, V. Herdegen, M. Eßlinger, R. Haseneder, J.-U. Repke, Neuer stofflicher Nutzungspfad von Treberpresswasser aus Biertreber unter Einsatz von Membrantrenntechnik in Lebens- oder Nahrungsergänzungsmitteln, *Chemie Ingenieur Technik* 91 (2019) 1314–1325.
- [109] E. Negaresh, A. Antony, M. Bassandeh, D.E. Richardson, G. Leslie, Selective separation of contaminants from paper mill effluent using nanofiltration, *Chemical Engineering Research and Design* 90 (2012) 576–583.
-

- 
- [110] R. Boda, W.T. Bates, C.R. Bartels, Use of Color Removal Membranes on Waste Water Treatment in the Pulp and Paper Industry, Conference paper: MDIW 2010, Membranes in Drinking and Industrial Water Treatment, 27-30 June 2010, NTNU – Trondheim, Norway (2010).
- [111] CSM, Nanofiltration Data sheets. Hersteller CSM, Korea. <http://www.csmfilter.com/>, letzter Zugriff: September (2021).
- [112] H. Al-Zoubi, A. Rieger, P. Steinberger, W. Pelz, R. Haseneder, G. Härtel, Nanofiltration of Acid Mine Drainage, *Desalination and Water Treatment* 21 (2010) 148–161.
- [113] L. Madhura, S. Kanchi, M.I. Sabela, S. Singh, K. Bisetty, Inamuddin, Membrane technology for water purification, *Environ Chem Lett* 16 (2018) 343–365.
- [114] Nanostone, Nanofiltration Company Overview and Introduction to Dairy Products. Hersteller Nanostone, Eden Prairie, MN, USA. [https://www.serinkataforez.com.tr/PDF/Nanostone\\_Brochure\\_Dairy-Web.pdf](https://www.serinkataforez.com.tr/PDF/Nanostone_Brochure_Dairy-Web.pdf), letzter Zugriff: September (2021).
- [115] T. Cooray, Y. Wei, J. Zhang, L. Zheng, H. Zhong, S.K. Weragoda, R. Weerasooriya, Drinking-Water Supply for CKDu Affected Areas of Sri Lanka, Using Nanofiltration Membrane Technology: From Laboratory to Practice, *Water* 11 (2019) 2512.
- [116] H. Rho, K. Chon, J. Cho, Surface charge characterization of nanofiltration membranes by potentiometric titrations and electrophoresis: Functionality vs. zeta potential, *Desalination* 427 (2018) 19–26.
- [117] V.A.Y. Quintanilla, Rejection of Emerging Organic Contaminants by Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes Effects of Fouling, Modelling and Water Reuse. Dissertation. Delft University of Technology, (2010).
- [118] M.N. Fini, H.T. Madsen, J. Muff, Performance Evaluation of NF/RO Membranes for Separation of BAM, MCPA and MCPP from Danish Drinking Water, Conference Paper: AMTA/AWWA Membrane Technology Conference, West Palm Beach, FL; 03/13/2018 (2018).
- [119] J. Schaep, C. Vandecasteele, A.W. Mohammad, W.R. Bowen, Modelling the retention of ionic components for different nanofiltration membranes, *Separation and Purification Technology* (2001) 169–179.

## 7 Anhang

### Ergänzungen Kapitel 3: Material und Methoden

Abbildung A80: Kalibriergerade für SAK 254 und SAK 436 Messungen.



### Ergänzungen Kapitel 4: Ergebnisse und Diskussion

#### Ergänzungen Kapitel 4.1.2: Zetapotentialmessungen der Polymermembranen

| Multibore, unbeschichtet |        |         | Multibore, 8 DL V1 |        |         | Multibore, 8 DL V2 |        |         | UP150, unbeschichtet |        |         | UP150, 8 DL V1 |        |         | UP150, 8 DL V2 |        |         |
|--------------------------|--------|---------|--------------------|--------|---------|--------------------|--------|---------|----------------------|--------|---------|----------------|--------|---------|----------------|--------|---------|
| pH                       | ζ [mV] | ζ Stdev | pH                 | ζ [mV] | ζ Stdev | pH                 | ζ [mV] | ζ Stdev | pH                   | ζ [mV] | ζ Stdev | pH             | ζ [mV] | ζ Stdev | pH             | ζ [mV] | ζ Stdev |
| 8,94                     | -44,08 | 0,19    | 8,71               | -17,10 | 0,38    | 9,01               | -24,07 | 0,54    | 8,50                 | -28,59 | 0,30    | 8,78           | -27,67 | 0,71    | 8,93           | -31,98 | 1,21    |
| 8,51                     | -43,49 | 0,32    | 7,58               | -16,14 | 0,35    | 8,74               | -24,34 | 0,44    | 8,00                 | -28,00 | 0,25    | 8,45           | -27,58 | 0,65    | 8,71           | -31,42 | 0,38    |
| 6,98                     | -39,14 | 0,11    | 6,43               | -13,21 | 0,30    | 7,55               | -22,72 | 0,45    | 7,44                 | -27,27 | 0,21    | 7,17           | -27,15 | 0,38    | 7,70           | -37,15 | 0,36    |
| 6,15                     | -37,40 | 0,40    | 5,53               | -10,54 | 0,25    | 6,96               | -21,12 | 0,62    | 6,98                 | -26,67 | 0,29    | 6,62           | -24,62 | 0,59    | 6,89           | -34,50 | 0,46    |
| 4,60                     | -30,62 | 0,14    | 4,26               | -4,63  | 0,08    | 6,03               | -17,18 | 0,64    | 6,41                 | -25,89 | 0,46    | 5,72           | -20,03 | 0,59    | 5,94           | -27,55 | 1,31    |
| 4,11                     | -26,91 | 0,30    | 3,94               | -3,10  | 0,08    | 5,05               | -12,55 | 0,54    | 6,01                 | -25,08 | 0,55    | 3,47           | 1,00   | 0,69    | 3,49           | 3,90   | 2,37    |
| 3,74                     | -22,55 | 0,10    | 3,65               | -1,77  | 0,05    | 3,98               | -5,56  | 0,16    | 4,65                 | -21,69 | 1,22    | 3,15           | 3,78   | 0,95    | 3,15           | 6,69   | 1,40    |
| 3,55                     | -20,01 | 0,25    | 3,48               | -1,15  | 0,05    | 3,70               | -3,75  | 0,32    | 3,92                 | -19,34 | 1,17    |                |        |         |                |        |         |
| 3,31                     | -17,50 | 0,32    | 3,27               | -0,37  | 0,07    | 3,41               | -1,90  | 0,19    | 3,52                 | -16,52 | 1,59    |                |        |         |                |        |         |
| 3,11                     | -15,83 | 0,16    | 3,07               | 0,08   | 0,06    | 3,18               | -0,40  | 0,34    | 3,25                 | -13,81 | 1,94    |                |        |         |                |        |         |
|                          |        |         |                    |        |         |                    |        |         | 3,09                 | -12,48 | 1,69    |                |        |         |                |        |         |

| PVDF, unbeschichtet |        |         | PVDF, 8 DL V1 |        |         | PVDF, 8 DL V2 |        |         | PAN, unbeschichtet |        |         | PAN, 8 DL V1 |        |         | PAN, 8DL V2 |        |         |
|---------------------|--------|---------|---------------|--------|---------|---------------|--------|---------|--------------------|--------|---------|--------------|--------|---------|-------------|--------|---------|
| pH                  | ζ [mV] | ζ Stdev | pH            | ζ [mV] | ζ Stdev | pH            | ζ [mV] | ζ Stdev | pH                 | ζ [mV] | ζ Stdev | pH           | ζ [mV] | ζ Stdev | pH          | ζ [mV] | ζ Stdev |
| 8,92                | -58,10 | 0,30    | 7,96          | -23,79 | 1,17    | 7,37          | -25,70 | 2,50    | 7,95               | -29,38 | 0,54    | 8,57         | -11,92 | 0,26    | 8,43        | -32,43 | 2,99    |
| 7,05                | -50,96 | 0,38    | 6,93          | -21,43 | 0,93    | 6,75          | -19,66 | 5,61    | 6,89               | -27,89 | 0,90    | 7,48         | -10,79 | 0,26    | 7,67        | -30,20 | 8,10    |
| 5,68                | -46,83 | 0,20    | 6,23          | -17,91 | 0,75    | 6,10          | -12,67 | 6,90    | 6,13               | -27,21 | 0,44    | 6,36         | -8,07  | 0,12    | 6,70        | -29,01 | 6,02    |
| 4,99                | -40,40 | 0,20    | 5,79          | -14,82 | 0,48    | 5,63          | -5,85  | 7,06    | 5,64               | -25,88 | 0,85    | 5,34         | -5,03  | 0,09    | 6,24        | -26,95 | 4,31    |
| 4,02                | -23,20 | 0,11    | 4,42          | -3,52  | 0,56    | 4,30          | 13,63  | 2,79    | 4,28               | -23,89 | 0,26    | 4,17         | 3,88   | 0,51    | 5,35        | -21,49 | 2,45    |
| 3,74                | -17,76 | 0,10    | 3,38          | 13,40  | 0,69    | 3,37          | 39,65  | 1,43    | 3,35               | -20,95 | 0,67    | 3,34         | 12,58  | 0,83    | 3,39        | 8,25   | 2,17    |
| 3,47                | -12,64 | 0,09    | 3,10          | 15,60  | 0,55    | 3,10          | 46,26  | 1,98    | 3,08               | -20,03 | 0,31    | 3,09         | 14,03  | 0,91    | 3,09        | 10,62  | 1,31    |
| 3,31                | -9,71  | 0,00    |               |        |         |               |        |         |                    |        |         |              |        |         |             |        |         |

| Roti+, unbeschichtet |        |         | Roti+, 8 DL V1 |        |         | Roti+, 8 DL V2 |        |         | Roche+, unbeschichtet |        |         | Roche+, 8 DL V1 |        |         | Roche+, 8 DL V2 |        |         |
|----------------------|--------|---------|----------------|--------|---------|----------------|--------|---------|-----------------------|--------|---------|-----------------|--------|---------|-----------------|--------|---------|
| pH                   | ζ [mV] | ζ Stdev | pH             | ζ [mV] | ζ Stdev | pH             | ζ [mV] | ζ Stdev | pH                    | ζ [mV] | ζ Stdev | pH              | ζ [mV] | ζ Stdev | pH              | ζ [mV] | ζ Stdev |
| 7,89                 | -11,09 | 0,40    | 7,72           | -26,16 | 0,64    | 7,27           | -68,23 | 3,24    | 7,34                  | -24,49 | 0,41    | 7,44            | 16,50  | 0,98    | 7,45            | 7,90   | 1,87    |
| 6,99                 | -10,94 | 0,14    | 6,98           | -24,36 | 1,12    | 6,81           | -62,29 | 2,33    | 6,65                  | -22,85 | 2,13    | 6,84            | 17,40  | 0,46    | 6,89            | 9,71   | 1,59    |
| 6,32                 | -10,14 | 0,04    | 6,44           | -22,09 | 1,57    | 6,33           | -55,77 | 1,90    | 5,97                  | -21,98 | 1,26    | 6,30            | 18,24  | 0,45    | 6,37            | 11,43  | 1,36    |
| 5,85                 | -8,18  | 0,11    | 6,10           | -18,89 | 1,66    | 6,01           | -48,84 | 2,05    | 5,44                  | -17,52 | 1,17    | 5,94            | 18,84  | 0,32    | 6,02            | 12,96  | 0,98    |
| 4,47                 | 0,13   | 0,37    | 5,05           | -6,27  | 1,60    | 4,83           | -18,46 | 0,97    | 4,22                  | -3,73  | 1,88    | 4,75            | 21,17  | 0,31    | 4,92            | 17,00  | 0,26    |
| 3,37                 | 15,39  | 0,77    | 3,40           | 20,33  | 1,05    | 3,40           | 35,47  | 1,09    | 3,36                  | 10,93  | 2,23    | 3,42            | 29,64  | 0,33    | 3,41            | 27,80  | 1,76    |
| 3,09                 | 17,64  | 0,50    | 3,10           | 21,46  | 0,96    | 3,11           | 41,43  | 1,95    | 3,09                  | 12,39  | 1,13    | 3,13            | 30,91  | 0,18    | 3,11            | 27,75  | 1,81    |

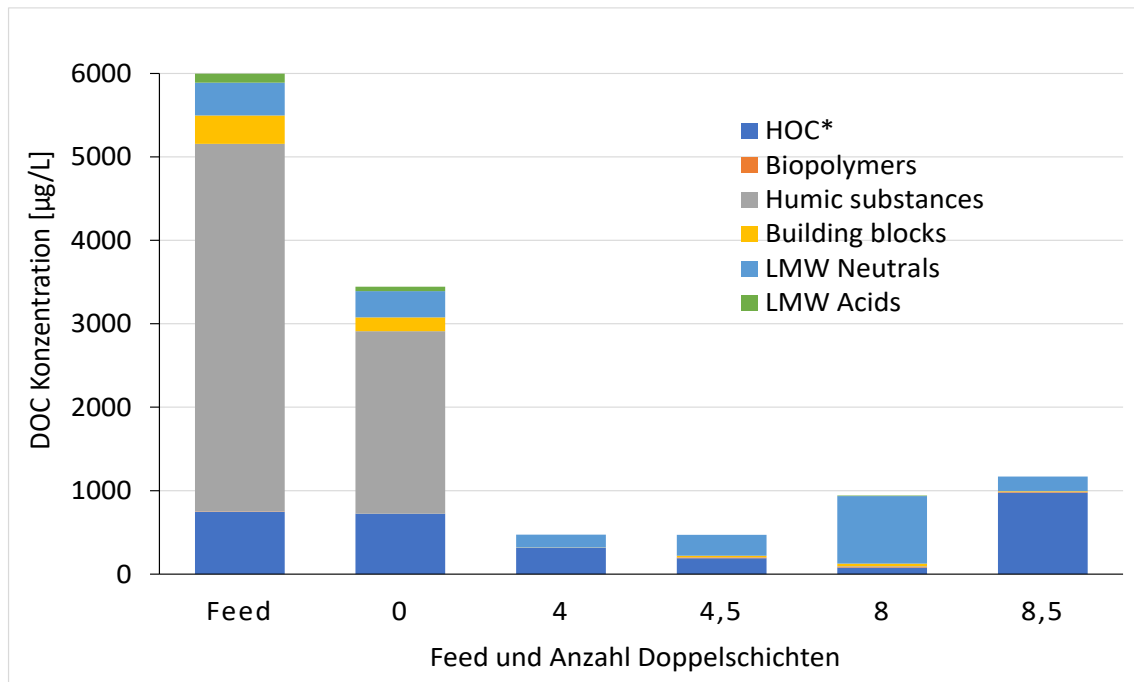
### Ergänzungen Kapitel 4.2.1: Zetapotentialmessungen der Multibore Membran und Flachmembran UP150 im Rahmen der Methodenentwicklung

| Multibore, unbeschichtet |        |         | Multibore, 8 DL |        |         | Multibore, 8,5 DL |        |         |      |        |         |      |        |      |      |       |      |
|--------------------------|--------|---------|-----------------|--------|---------|-------------------|--------|---------|------|--------|---------|------|--------|------|------|-------|------|
| V1                       |        |         | V2              |        |         | V1                |        |         | V2   |        |         |      |        |      |      |       |      |
| pH                       | ζ [mV] | ζ Stdev | pH              | ζ [mV] | ζ Stdev | pH                | ζ [mV] | ζ Stdev | pH   | ζ [mV] | ζ Stdev |      |        |      |      |       |      |
| 8,94                     | -44,08 | 0,19    | 8,78            | -31,05 | 3,66    | 8,71              | -17,10 | 0,38    | 9,00 | -13,62 | 0,71    | 8,96 | -11,34 | 3,25 | 8,64 | -9,12 | 2,45 |
| 8,51                     | -43,49 | 0,32    | 7,51            | -30,59 | 3,00    | 7,58              | -16,14 | 0,35    | 8,49 | -13,55 | 0,55    | 8,65 | -9,74  | 2,69 | 7,20 | -7,67 | 2,13 |
| 6,98                     | -39,14 | 0,11    | 6,05            | -28,99 | 2,60    | 6,43              | -13,21 | 0,30    | 6,87 | -11,13 | 0,28    | 7,35 | -3,98  | 2,18 | 5,30 | -4,23 | 1,87 |
| 6,15                     | -37,40 | 0,40    | 4,98            | -26,22 | 2,34    | 5,53              | -10,54 | 0,25    | 6,04 | -10,07 | 0,30    | 6,75 | -0,95  | 1,93 | 4,58 | -2,27 | 1,81 |
| 4,60                     | -30,62 | 0,14    | 4,23            | -23,42 | 1,99    | 4,26              | -4,63  | 0,08    | 4,32 | -3,98  | 0,09    | 5,33 | 4,89   | 1,93 | 4,09 | -0,72 | 1,87 |
| 4,11                     | -26,91 | 0,30    | 3,96            | -22,33 | 2,08    | 3,94              | -3,10  | 0,08    | 3,85 | -1,79  | 0,12    | 4,33 | 11,03  | 1,50 | 3,87 | 0,27  | 1,67 |
| 3,74                     | -22,55 | 0,10    | 3,68            | -20,98 | 1,80    | 3,65              | -1,77  | 0,05    | 3,50 | 0,42   | 0,16    | 3,84 | 13,63  | 1,18 | 3,62 | 1,28  | 1,71 |
| 3,55                     | -20,01 | 0,25    | 3,51            | -19,95 | 1,94    | 3,48              | -1,15  | 0,05    | 3,31 | 1,95   | 0,28    | 3,62 | 14,47  | 0,97 | 3,46 | 2,07  | 1,71 |
| 3,31                     | -17,50 | 0,32    | 3,30            | -18,58 | 1,52    | 3,27              | -0,37  | 0,07    | 3,08 | 3,65   | 0,12    | 3,38 | 15,64  | 0,95 | 3,26 | 3,17  | 1,56 |
| 3,11                     | -15,83 | 0,16    | 3,10            | -18,00 | 1,24    | 3,07              | 0,08   | 0,06    | 2,94 | 5,23   | 0,15    | 3,16 | 16,33  | 0,73 | 3,07 | 4,48  | 1,33 |

| UP150, unbeschichtet |        |         | UP150, 8 DL |        |         |      |        |      |      |        |      |
|----------------------|--------|---------|-------------|--------|---------|------|--------|------|------|--------|------|
| V1                   |        |         | V2          |        |         |      |        |      |      |        |      |
| pH                   | ζ [mV] | ζ Stdev | pH          | ζ [mV] | ζ Stdev |      |        |      |      |        |      |
| 7,04                 | -36,42 | 1,38    | 8,50        | -28,59 | 0,30    | 8,91 | -21,14 | 0,98 | 8,78 | -27,67 | 0,71 |
| 6,22                 | -35,35 | 1,11    | 8,00        | -28,00 | 0,25    | 8,57 | -21,14 | 0,86 | 8,45 | -27,58 | 0,65 |
| 5,04                 | -31,91 | 0,69    | 7,44        | -27,27 | 0,21    | 7,18 | -17,38 | 0,62 | 7,17 | -27,15 | 0,38 |
| 4,44                 | -28,98 | 0,44    | 6,98        | -26,67 | 0,29    | 6,52 | -16,90 | 0,68 | 6,62 | -24,62 | 0,59 |
| 3,97                 | -26,07 | 0,09    | 6,41        | -25,89 | 0,46    | 5,43 | -8,83  | 0,97 | 5,72 | -20,03 | 0,59 |
| 3,76                 | -24,26 | 0,10    | 6,01        | -25,08 | 0,55    | 4,23 | 1,92   | 0,13 | 3,47 | 1,00   | 0,69 |
| 3,52                 | -22,07 | 0,20    | 4,65        | -21,69 | 1,22    | 3,70 | 6,16   | 0,63 | 3,15 | 3,78   | 0,95 |
| 3,37                 | -20,68 | 0,26    | 3,92        | -19,34 | 1,17    | 3,47 | 8,06   | 0,22 |      |        |      |
| 3,17                 | -18,93 | 0,32    | 3,52        | -16,52 | 1,59    | 3,23 | 9,54   | 0,18 |      |        |      |
| 2,99                 | -17,25 | 0,41    | 3,25        | -13,81 | 1,94    | 3,01 | 11,42  | 0,52 |      |        |      |
|                      |        |         | 3,09        | -12,48 | 1,69    |      |        |      |      |        |      |

### Ergänzungen Kapitel 4.4.2: Daten der Multibore Membranen

Abbildung A81: Konzentrationsverteilung der DOC-Fractionen des Hohlohsee Wassers für den Feed und die Permeate der einzelnen Schichten der mit PDADMAC/PSS beschichteten Multibore Membranen.



### Ergänzungen Kapitel 4.5: Daten NF Membranen

Tabelle A15: Permeabilitäten kommerzieller NF Membran

| Membran   | Hersteller          | Permeabilität<br>[L/m <sup>2</sup> h bar] | Referenz                  |
|-----------|---------------------|-------------------------------------------|---------------------------|
| NF90      | Dow                 | 8,5                                       | Artug 2006 [99]           |
| NF270     | Dow                 | 11                                        | Artug 2006 [99]           |
| NF200     | Dow                 | 6                                         | Artug 2006 [99]           |
| NP010     | MN                  | 5                                         | Sterlitech (2020) [100]   |
| NP030     | MN                  | 1                                         | Sterlitech (2020) [100]   |
| DK        | GE Osmonics         | 5,4                                       | Sterlitech (2020) [100]   |
| DL        | GE Osmonics         | 3,1                                       | Sterlitech (2020) [100]   |
| HL        | GE Osmonics         | 9,6                                       | Sterlitech (2020) [100]   |
| Duraslick | GE Osmonics         | 7                                         | Artug 2006 [99]           |
| NFX       | Synder              | 5                                         | Synder (2021) [101]       |
| NFS       | Synder              | 8                                         | Synder (2021) [101]       |
| NFW       | Synder              | 10,6                                      | Synder (2021) [101]       |
| TS80      | Trisep              | 4,5                                       | Sterlitech (2020) [100]   |
| SB90      | Trisep              | 3,3                                       | Sterlitech (2020) [100]   |
| XN45      | Trisep              | 7,9                                       | Sterlitech (2020) [100]   |
| NF3A      | Nanostone           | 5,5                                       | Colburn et al. 2016 [102] |
| PNF2A     | Nanostone           | 5,1                                       | Colburn et al. 2016 [102] |
| NF4040    | Membranium          | 5,3                                       | Lenntech (2021) [103]     |
| NANO-SW   | Nitto- Hydranautics | 3,27                                      | Nair et al. 2018 [104]    |

|             |                     |      |                                   |
|-------------|---------------------|------|-----------------------------------|
| HYDRACoRE50 | Nitto- Hydranautics | 5,2  | <i>Nair et al. 2018 [104]</i>     |
| NTR 7450    | Nitto-Hydranautics  | 9,1  | <i>Sueb et al. 2017 [105]</i>     |
| SR2         | Koch                | 13,7 | <i>Artug 2006 [99]</i>            |
| DF90        | Origin water        | 8,9  | <i>Chen et al. 2018 [95]</i>      |
| NE70        | Toray-CSM           | 11,3 | <i>Anwar Sadmani 2014 [106]</i>   |
| NE90        | Toray-CSM           | 12,2 | <i>Llansana et al. 2007 [107]</i> |
| NF99HF      | Alfalaval           | 5,9  | <i>Grahl et al. 2019 [108]</i>    |
| HPA-150     | Permionics          | 8    | <i>Negaresh et al. 2012 [109]</i> |
| NF1         | Sepro               | 10,7 | <i>Artug 2006 [99]</i>            |
| NF2         | Sepro               | 13,1 | <i>Artug 2006 [99]</i>            |
| NF3         | Sepro               | 4    | <i>Artug 2006 [99]</i>            |
| NF4         | Sepro               | 10,7 | <i>Artug 2006 [99]</i>            |
| CA30        | Hoechst             | 23,2 | <i>Menne 2017 [14]</i>            |

Tabelle A16: Rückhalte für Magnesiumsulfat für kommerzielle NF Membran

| Membran     | Hersteller          | MgSO4 Rückhalt | Referenz                          |
|-------------|---------------------|----------------|-----------------------------------|
|             |                     | [%]            |                                   |
| NF90        | Dow                 | 99             | <i>Sterlitech (2020) [100]</i>    |
| NF270       | Dow                 | 99,2           | <i>Sterlitech (2020) [100]</i>    |
| NF200       | Dow                 | 97             | <i>Artug 2006 [99]</i>            |
| NP010       | MN                  | 25             | <i>Nicolini et al. 2016 [85]</i>  |
| NP030       | MN                  | 55             | <i>Nicolini et al. 2016 [85]</i>  |
| DK          | GE Osmonics         | 96             | <i>Sterlitech (2020) [100]</i>    |
| DL          | GE Osmonics         | 98             | <i>Sterlitech (2020) [100]</i>    |
| HL          | GE Osmonics         | 98             | <i>Sterlitech (2020) [100]</i>    |
| Duraslick   | GE Osmonics         | 98,6           | <i>Artug 2006 [99]</i>            |
| NFX         | Synder              | 99             | <i>Synder (2020) [101]</i>        |
| NFS         | Synder              | 99,5           | <i>Synder (2020) [101]</i>        |
| NFW         | Synder              | 97             | <i>Synder (2020) [101]</i>        |
| TS80        | Trisep              | 99             | <i>Sterlitech (2020) [100]</i>    |
| SB90        | Trisep              | 97             | <i>Sterlitech (2020) [100]</i>    |
| XN45        | Trisep              | 95             | <i>Sterlitech (2020) [100]</i>    |
| NF3A        | Nanostone           | 99,1           | <i>Colburn et al. 2016 [102]</i>  |
| PNF2A       | Nanostone           | 95             | <i>Colburn et al. 2016 [102]</i>  |
| NF4040      | Membranium          | 99             | <i>Lenntech (2021) [103]</i>      |
| NANO-SW     | Nitto- Hydranautics | 99,8           | <i>Lenntech (2021) [103]</i>      |
| HYDRACoRE50 | Nitto- Hydranautics | 35             | <i>Boda et al. 2010 [110]</i>     |
| NTR 7450    | Nitto-Hydranautics  | 53             | <i>Menne 2017 [14]</i>            |
| SR2         | Koch                | 97             | <i>Artug 2006 [99]</i>            |
| DF90        | Origin water        | 97             | <i>Chen et al. 2018 [95]</i>      |
| NE70        | Toray-CSM           | 98             | <i>CSM (2021) [111]</i>           |
| NE90        | Toray-CSM           | 98             | <i>CSM (2021) [111]</i>           |
| NF99HF      | Alfalaval           | 98             | <i>Al-Zoubi et al. 2010 [112]</i> |
| HPA-150     | Permionics          | 98             | <i>Negaresh et al. 2012 [109]</i> |
| NF1         | Sepro               | 90             | <i>Artug 2006 [99]</i>            |
| NF2         | Sepro               | 97             | <i>Artug 2006 [99]</i>            |
| NF3         | Sepro               | 98             | <i>Artug 2006 [99]</i>            |
| NF4         | Sepro               | 98             | <i>Artug 2006 [99]</i>            |
| CA30        | Hoechst             | 60             | <i>Menne 2017 [14]</i>            |

Tabelle A17: MWCO Werte für kommerzielle NF Membranen

| Membran        | Hersteller          | MWCO | Referenz                          |
|----------------|---------------------|------|-----------------------------------|
|                |                     | [Da] |                                   |
| NF90           | Dow                 | 200  | <i>Sterlitech (2020) [100]</i>    |
| NF270          | Dow                 | 300  | <i>Sterlitech (2020) [100]</i>    |
| NF200          | Dow                 | 300  | <i>Madhura et al. 2017 [113]</i>  |
| NP010          | MN                  | 1000 | <i>Sterlitech (2020) [100]</i>    |
| NP030          | MN                  | 400  | <i>Sterlitech (2020) [100]</i>    |
| DK             | GE Osmonics         | 225  | <i>Sterlitech (2020) [100]</i>    |
| DL             | GE Osmonics         | 225  | <i>Sterlitech (2020) [100]</i>    |
| HL             | GE Osmonics         | 225  | <i>Sterlitech (2020) [100]</i>    |
| NFX            | Synder              | 225  | <i>Synder (2021) [101]</i>        |
| NFS            | Synder              | 175  | <i>Synder (2021) [101]</i>        |
| NFW            | Synder              | 400  | <i>Synder (2021) [101]</i>        |
| TS80           | Trisep              | 150  | <i>Sterlitech (2020) [100]</i>    |
| SB90           | Trisep              | 150  | <i>Sterlitech (2020) [100]</i>    |
| XN45           | Trisep              | 500  | <i>Sterlitech (2020) [100]</i>    |
| NF4(Nanostone) | Nanostone           | 200  | <i>Nanostone (2021) [114]</i>     |
| NF8            | Nanostone           | 250  | <i>Nanostone (2021) [114]</i>     |
| NF3A           | Nanostone           | 200  | <i>Nanostone (2021) [114]</i>     |
| ESNA           | Nitto- Hydranautics | 200  | <i>Madhura et al. 2017 [113]</i>  |
| HYDRACoRE50    | Nitto- Hydranautics | 700  | <i>Boda et al. 2010 [110]</i>     |
| NTR 7450       | Nitto-Hydranautics  | 700  | <i>Madhura et al. 2017 [113]</i>  |
| SR2            | Koch                | 350  | <i>Negaresh et al. 2012 [109]</i> |
| DF90           | Origin water        | 400  | <i>Cooray et al. 2019 [115]</i>   |
| NE70           | Toray-CSM           | 350  | <i>Rho et al. 2018 [116]</i>      |
| NE90           | Toray-CSM           | 200  | <i>Quintanilla 2010 [117]</i>     |
| NF99HF         | Alfalaval           | 200  | <i>Fini et al. 2018 [118]</i>     |
| HPA-150        | Permionics          | 150  | <i>Negaresh et al. 2012 [109]</i> |
| CA30           | Hoechst             | 1000 | <i>Schaep et al. 2001 [119]</i>   |