

Fouling von Nanofiltrationsmembranen durch Huminsäure und dessen Einfluss auf den Rückhalt von Bisphenol A

Dirk Vogel^{1,2}, Long D. Nghiem³, Stuart Khan⁴

¹ Technische Universität Dresden, Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten

² Pöyry GKW GmbH, Grunaer Weg 26, 01277 Dresden

³ University of Wollongong, School of Civil Mining and Environmental Engineering, Australia

⁴ University of New South Wales, Centre for Water and Waste Technology, Australia

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Studie wurde die Deckschichtbildung (Fouling) von Nanofiltrationsmembranen (NF-Membranen) durch Huminsäure und dessen Einfluss auf den Rückhalt organischer Spurenschadstoffe untersucht. Dabei kam das endokrin aktive Bisphenol A (BPA) als Indikatorsubstanz zur Anwendung, um verschiedene Mechanismen zu studieren, die zu Änderungen des Rückhalts gelöster Stoffe führen können. Für die Experimente wurden drei kommerziell erhältliche NF-Membranen verwendet. Ein sogenannter „Fouling-Mix“, bestehend aus einer Matrix aus Huminsäure und Elektrolyten, diente der beschleunigten Entwicklung einer Deckschicht auf den Membranen. Die Auswirkungen des Membranfoulings auf den Rückhalt von BPA wurden bezüglich der Porengröße der Membranen und der Charakteristika des Foulings interpretiert. Die hier präsentierten Ergebnisse lassen erkennen, dass die Calciumkonzentration in der Zulauflösung einen bedeutenden Einflussfaktor des durch die Huminsäure verursachten Foulingprozesses darstellen könnte. Zudem wurde eine kritische Calciumkonzentration im Zulauf beobachtet, bei der Fouling am ausgeprägtesten auftrat. Bei den Untersuchungen der Charakteristika des Membranfoulings bezüglich ihres Einflusses auf den BPA-Rückhalt zeigte sich in Abhängigkeit des beteiligten Rückhaltemechanismus' entweder ein Anstieg oder eine Abnahme des BPA-Rückhalts durch die drei Membranen. Es wird angenommen, dass diese Mechanismen gleichzeitig auftreten können und dass eine detaillierte Unterscheidung dieser nur schwer möglich ist. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass deren jeweiliger Anteil größtenteils von der Porengröße der Membrane abhängig ist. Das Verblocken der Poren trat vorherrschend bei der großporigen TFC-SR2-Membrane auf und führte zu einer deutlichen Verbesserung des Rückhaltes von BPA. Im Gegensatz dazu war der Effekt der deckschichtverstärkten Konzentrationspolarisation bei den dichteren NF-270 und NF-90 Membranen deutlich ausgeprägter. Bei hydrophoben Substanzen wie BPA könnte die Ausbildung einer Deckschicht außerdem in die Wechselwirkungen zwischen Membran und gelöster Substanz eingreifen und damit bedeutsamen Einfluss auf den Trennungsprozess nehmen.

Abstract

Fouling of nanofiltration (NF) membranes by humic acids was investigated using bisphenol A (BPA) as an indicator chemical to differentiate between various mechanisms that may lead to a change in solute rejection. Three commercially available NF membranes were investigated and an accelerated fouling condition was achieved with a foulant mixture containing humic acids in an electrolyte matrix. The effects of membrane fouling on the rejection of BPA were interpreted with respect to

the membrane pore size and the fouling characteristics. Results reported here indicate that the calcium concentration in the feed solution could be a major factor governing the humic acid fouling process. Moreover, a critical concentration of calcium in the feed solution was observed, at which membrane fouling was most severe. Membrane fouling characteristics were observed by their influence on BPA rejection. Such influence could result in either an increase or decrease in rejection of BPA by the three different membranes depending on the rejection mechanisms involved. It is hypothesized that these mechanisms could occur simultaneously and that the effects of each might not be easily distinguished. However, it was observed that their relative contribution was largely dependent upon membrane pore size. Pore blocking, which resulted in a considerable improvement in rejection, was prominent for the more open pore size TFC-SR2 membrane. In contrast, the cake enhanced concentration polarisation effect was more severe for the tighter NF-270 and NF-90 membranes. For hydrophobic solutes such as BPA, the formation of the fouling layer could also interfere with the solute – membrane interaction, and therefore, exert considerable influence on the separation process.

1 Einführung

Die Wiederverwendung kommunalen Abwassers zur Bereitstellung von Rohwasser für die Trinkwasserversorgung gewinnt in vielen Teilen der Welt zunehmend an Bedeutung. Die Einsatzbereiche der Wasserwiederverwendung sind vielfältig und umfassen neben industriellen und landwirtschaftlichen Anwendungen auch die Nutzung als Brauchwasser sowie als Ergänzung in der Trinkwasserversorgung. Außerdem nimmt die Bedeutung der Membranfiltration bei der Wasserwiederverwendung wegen der hohen Wasserqualität, die zu moderaten Preisen erzielt werden kann, stetig zu (Fane, 2007; Verliefe *et al.*, 2007).

Ein wesentlicher Nutzen von Membranfiltrationsanwendungen zur Wasserwiederverwendung liegt in der Entfernung von organischen Schadstoffen, die ubiquitär in Kläranlagenabläufen in Spurenkonzentrationen nachweisbar sind. Trotz dieser Bedeutsamkeit der Membranfiltrationsverfahren für die Wasserindustrie gibt es noch immer wenig Wissen zu den fundamentalen Mechanismen der Abtrennung von organischen Spurenstoffen. In kürzlich erschienenen Artikeln betonen die Autoren die Komplexität der Rückhaltemechanismen sowie die Vielfalt der Einflussfaktoren wie Membrancharakteristika, chemisch-physikalische Eigenschaften der gelösten Substanzen und die Chemie der Lösung (Bellona *et al.*, 2004; Nghiem and Schäfer, 2005). Zudem ist das Verhalten des Rückhalts von Spurenschadstoffen unter großtechnischen Bedingungen noch immer relativ unklar. Im Speziellen heißt das, die Effekte des Membranfoulings, das in großtechnischen Anwendungen unvermeidbar ist, auf den Rückhalt von organischen Spurenschadstoffen sind weiterhin wenig bekannt (Bacchin *et al.*, 2006; Fane, 2007).

Fouling gehört zu den größten Herausforderungen bei der Konstruktion und beim Betrieb von Membranfiltrationssystemen. Es wird als ein Prozess definiert, der durch Ablagerung von suspendierten oder gelösten Stoffen auf den äußeren Flächen, den Poreneingängen oder innerhalb der Poren einer Membran zu deren Leistungsverlust führt (Koros *et al.*, 1996). Obwohl die Deckschichtbildung durch optimierte Konstruktion, Betrieb und Reinigung reduziert werden kann, ist bei großtechnischen

Anwendungen ein bestimmtes Maß an Fouling unvermeidbar (Bacchin *et al.*, 2006; Fane, 2007). Bei der Wiederverwendung kommunalen Abwassers ist Fouling, verursacht durch organische Substanzen, vermutlich die vorherrschende Form des Membranfoulings. Frühere Studien haben gezeigt, dass organisches Fouling am stärksten bei niedrigen pH-Werten, hoher Ionenstärke und besonders bei Anwesenheit von Calcium auftritt (Schafer *et al.*, 1998; Manttari *et al.*, 2000; Yuan and Zydney, 2000; Li and Elimelech, 2004).

Fouling bei NF-Membranen durch organische Substanzen wird vor allem durch Verblocken der Poren verursacht. Dieses lässt sich in drei Kategorien einteilen: vollständiges Verblocken (Verblocken einer Pore durch eine Substanz mit ähnlicher Größe wie eine Pore), unvollständiges Verblocken und „Standard-Verblocken“ (schrittweise Verengung einer Pore durch anhaftende Substanzen, die viel kleiner als die Pore sind) (Al-Amoudi and Lovitt, 2007). Der Schwerpunkt der meisten existierenden Studien lag bisher auf der Untersuchung des Einflusses organischen oder kolloidalen Foulings auf den Permeatfluss und des Rückhalts anorganischer Salze. Erst kürzlich wurden die Effekte des Membranfoulings auf den Rückhalt organischer Spurenstoffe beleuchtet. Es konnte ein deutlicher Einfluss des Membranfoulings auf die Abtrennung organischer Spurenstoffe insbesondere bei NF-Membranen festgestellt werden (Plakas *et al.*, 2006; Agenson and Urase, 2007). Xu *et al.* zeigten, dass Membranfouling, verursacht durch biologisch gereinigtes Abwasser, den Rückhalt organischer Spurenstoffe durch NF- und Niederdruck-Umkehrosiose (UO)-Membranen signifikant beeinflusst wurde, während dies bei konventionellen Umkehrosiosemembranen weniger von Bedeutung war (Xu *et al.*, 2006). Diese Beobachtungen stimmen mit früheren Untersuchungen von Nghiem & Hawkes zum Einfluss organischen Foulings auf die Entfernung hydrophiler Arzneimittelwirkstoffe mittels NF-Membranen überein (Nghiem and Hawkes, 2007). Die Autoren konnten zeigen, dass die Porengröße einer Membran die Auswirkungen des Foulings auf den Rückhalt hydrophiler, organischer Spurenstoffe entscheidend beeinflusst. Dennoch bleiben viele Fragen zum Einfluss des Membranfoulings auf andere wichtige Rückhalte Mechanismen wie hydrophobe Adsorption und elektrostatische Abstoßung offen.

Ziel dieser Studie war es, durch eine detaillierte Untersuchung der wesentlichen Rückhalte Mechanismen von BPA durch NF-Prozesse die Effekte des Membranfoulings aufzuzeigen. BPA ist ein in Kläranlagenablauf ubiquitär nachweisbarer organischer Spurenschadstoff mit endokriner Wirksamkeit. Die physikalischen Dimensionen und chemisch-physikalischen Eigenschaften von BPA ließen ein unterschiedliches Rückhalteverhalten unter wechselnden Bedingungen erwarten. Drei kommerziell erhältliche NF-Membranen mit unterschiedlichen Porengrößen wurden für die Untersuchung ausgewählt. Membranfouling wurde durch einen „Fouling-Mix“ mit Huminsäure als foulingverursachende Modellsubstanz in einer Elektrolytlösung künstlich hervorgerufen. Die Effekte des Membranfoulings auf den Rückhalt von BPA wurden mit Bezug auf die Porengröße der Membranen und die Charakteristika des Foulings systematisch untersucht.

2 Material und Methoden

2.1 Nanofiltrationsmembranen und Membrancharakterisierung

Drei kommerziell erhältliche Nanofiltrationsmembranen (NF-90, NF-270 und TFC-SR2) wurden im Rahmen dieser Untersuchung verwendet. Die ersten beiden Membranen wurden von Dow FilmTec (Minneapolis, MN, USA) und die dritte von Koch Membrane Systems (San Diego, CA, USA) zur Verfügung gestellt. Nach Angaben der Hersteller handelt es sich bei den Membranen um Polyamid-Dünnschicht-Verbundmembranen mit einer mikroporösen Stützschiicht aus Polysulfon. Der nominale Betriebsdurchfluss betrug für die NF-90, NF-270 und TFC-SR2 jeweils 41, 52 bzw. 60 l·m⁻²·h⁻¹ bei einem Transmembrandruck von 480, 480 bzw. 432 kPa. Die Membranen wurden als Flachmembran geliefert und bei 4 °C trocken gelagert. Jede Membran wurde vor dem Einsatz mit MilliQ-Wasser gespült. Die durchschnittlichen Porendurchmesser der Membranen wurden in einer früheren Studie mit Hilfe von Versuchen mit einer Reihe von niedermolekularen Kohlenwasserstoffen bei verschiedenen Permeatflüssen und durch die Anwendung eines Porentransportmodells abgeschätzt (Nghiem et al., 2004).

Messungen der Kontaktwinkel an neuen und Membranen nach Deckschichtbildung wurden mit einem Rame-Hart Goniometer (Modell 250, Rame-Hart, Netcong, NJ, USA) mit der standardisierten „Sessile-Drop-Methode“ durchgeführt. MilliQ-Wasser diente als Referenzflüssigkeit. Die Membranen mit Deckschicht vor der Messung an der Luft getrocknet. Die Messung erfolgte an 2 Membranproben jeweils mit wenigstens 5 Tropfen und an beiden Seiten eines jeden Tropfens.

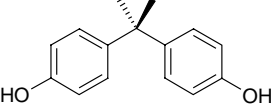
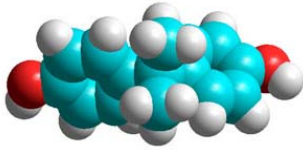
Die Oberflächenmorphologie der Membranen wurde mittels eines Rasterkraftmikroskops (AFM) (Digital Instruments, Santa Barbara, CA) analysiert. Die Abbildung erfolgte an der Luft im „Tapping Mode“ unter Verwendung einer SiN-Spitze. Die durchschnittliche Oberflächenrauheit der Membranen wurde dreifach über einer Oberfläche von 2 x 2 µm bestimmt.

2.2 Eigenschaften von Bisphenol A als Modellsubstanz

Bisphenol A, ein Mikroschadstoff mit endokriner Wirkung, wurde vielfach in Spurenkonzentrationen in Abwasser und biologisch behandeltem Abwasser nachgewiesen (z. B. Lee and Peart, 2000; Fromme et al., 2002). Höhere Konzentrationen dieser Substanz, bis zu einigen Milligramm pro Liter, wurden in Deponiesickerwasser bestimmt (Yamamoto et al., 2001). Die molekularen Dimensionen und wichtige physikochemische Eigenschaften zeigt Tabelle 1. Die molekulare Länge wurde als die Länge zwischen den am weitesten auseinanderliegenden Atomen im Molekül definiert; molekulare Breite und Höhe waren die Dimensionen senkrecht zur Längsachse des Moleküls. Die Werte wurden mittels der Software ChemOffice basierend auf der stabilsten Konfiguration des Moleküls berechnet. Die Dimensionen von BPA liegen in einem ähnlichen Bereich wie die Porengrößen von NF-Membranen. Dies ermöglicht die systematische Untersuchung der chemisch-physikalischen Interaktionen, die dem Einfluss von Membranfouling auf den Rückhalt kleiner organischer Substanzen zugrunde liegen. BPA hat einen moderat hohen Oktanol-Wasser-Verteilungs-koeffizienten (log K_{ow}), so dass Adsorption von BPA an hydrophobe Materialien, wie beispielsweise Membranoberflächen, möglich ist. BPA ist eine schwache Säure mit einem pK_a-Wert

von 10,1. Dementsprechend ist die Substanz in umweltrelevanten pH-Bereichen kaum dissoziiert und liegt vorherrschend in neutraler Form vor. Für die Untersuchungen wurde eine Stammlösung in Methanol (HPLC-Qualität) mit einer Konzentration von $1 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ BPA (Sigma Aldrich, Castle Hill, NSW, Australia) hergestellt. Diese Lösung wurde bei $-18 \text{ }^\circ\text{C}$ im Tiefkühlschrank gelagert und innerhalb eines Monats nach der Herstellung aufgebraucht.

Tabelle 1: Physikochemische Eigenschaften von BPA

Formel	$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$	Chemische Struktur	
Molekulare Masse (g/mol)	228		
Molekulare Breite (nm)	0,383		
Molekulare Höhe ^a (nm)	0,587		
Molekulare Länge ^a (nm)	1,068		
Löslichkeit in Wasser (mg/l)	129		
pK_a	10,1		
$\log K_{ow}$	3,32		

^a Berechnet mit ChemOffice, 2005

2.3 Huminsäure als organische Foulingsubstanzen

Huminsäure von Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA) wurde als organische Fouling-substanz für diese Studie ausgewählt. Huminsäure wurde intensiv untersucht und charakterisiert sowie in einer Vielzahl von Studien zum Membranfouling verwendet (Yuan and Zydney, 1999; Manttari *et al.*, 2000; Yuan and Zydney, 2000; Schäfer *et al.*, 2006; Tang *et al.*, 2007). Huminstoffe, die in der aquatischen Umwelt ubiquitär verbreitet sind, entstehen durch den Zerfall pflanzlicher und tierischer Rückstände wie Ligninen, Proteinen und Kohlenhydraten, die im Boden und in natürlichen Gewässern zu finden sind. Daraus ergibt sich, dass Huminsäuren komplexe und heterogene Verbände aus Makromolekülen sind, die als supermolekularer, kolloidaler Mix bezeichnet werden können (Costa *et al.*, 2006). In Tabelle 2 sind der Gehalt an carboxylischen und phenolischen Säuren, Aromatizität, molekulare Masse sowie eine Abschätzung der elementaren Zusammensetzung der gewählten Huminsäure angegeben. Die Existenz verschiedener funktionaler Gruppen (aliphatische, aromatische, carboxylische und phenolische) lässt eine große Variabilität der physikochemischen Eigenschaften der Huminsäure in Abhängigkeit der Chemie der Lösung erwarten. Ionisation von carboxylischen und phenolischen Gruppen der Huminsäure führt zu elektrostatischen Ladungen, die sowohl inter- als auch intramolekulare Interaktionen hervorrufen können. Diese Interaktionen können z. B. durch Änderungen des pH-Wertes oder der ionischen Zusammensetzung der Lösung beeinflusst werden. Daraus ergibt sich ein signifikanter Einfluss auf die Gestalt des Huminsäuremoleküls. Außerdem ist bekannt, dass Huminsäure als Komplexbildner mit multivalenten Kationen wie beispielsweise Calcium fungieren kann (Hong and Elimelech, 1997; Yoon *et al.*, 1998; Kilduff *et al.*, 2004). Die komplexen Interaktionen zwischen Huminsäure, Calcium und den funktionalen Gruppen der Membranoberfläche werden als einer der Hauptaspekte für das Foulingverhalten von NF-Membranen angesehen. Während die carboxylischen und die phenolischen funktionalen Gruppen eher zu hydrophilen Eigenschaften der Huminsäure führen,

kann diese aufgrund der Existenz aromatischer Ringe und unpolarer aliphatischer Kohlenstoffketten auch hydrophobe Eigenschaften besitzen.

Tabelle 2: Eigenschaften der Huminsäure von Sigma-Aldrich

Elementare Zusammensetzung ^a						Aromatizität (%)	Phenolische Säure (meq/g)	Carboxylische Säure (meq/g)	Durchschnittliche Molekularmasse (g/mol)	
C	H	N	S	O	Ash				M _m	M _z
50,7	4,5	1,2	0,2	31,4	7,5	57,7	3,6 ^a	7,9 ^a	4006 ^a	1395 ^a
							1,3 ^b	3,7 ^b	4100 ^c	1630 ^c

^a Ref. (Karanfil *et al.*, 1996), ^b Ref. (Vermeer and Koopal, 1998), ^c Ref. (Chin *et al.*, 1994)

M_m: Massenmittel der molekularen Masse, M_z: Zahlenmittel der molekularen Masse

2.4 Laborversuchsanlage zur Membranfiltration

Für die Untersuchung kam eine Querstrom-Versuchsanlage für Nanofiltrations- und Umkehrosmosemembranen im Labormaßstab zur Anwendung (Abbildung 1).

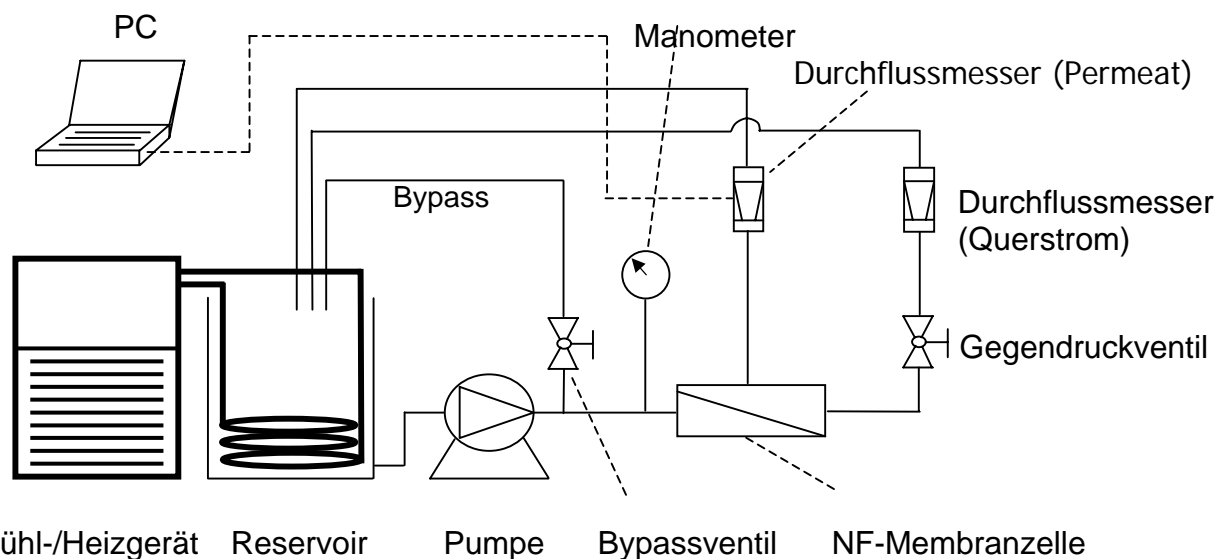


Abbildung 1: Übersichtsschema der Nanofiltrationsversuchsanlage

Die Vorrichtung bestand aus einer Edelstahl-Membranzelle mit einer effektiven Oberfläche von 23,1 cm² (7,7 cm x 3,0 cm), einem Edelstahl-Zulaufreservoir und einer Hydra-Cell-Pumpe (Wanner Engineering Inc., Minneapolis, MN, USA). Der Permeatfluss wurde mittels eines digitalen Durchflussmessers (Optiflow 1000, J&W Humonics, Folsom, CA) überwacht und mittels Verbindung zu einem Personalcomputer aufgezeichnet (Optiflow 1000, J&W Humonics, Folsom, CA). Der Retentatfluss wurde mit Hilfe eines Rotameters kontrolliert. Zulaufdruck und Querstromfließgeschwindigkeit wurden durch ein Bypassventil in Verbindung mit einem Gegendruckventil geregelt. Die Temperatur der Testlösung wurde während der Experimente mithilfe eines kombinierten Kühl- und Heizgerätes (Neslab RTE 7)

konstant gehalten, das mit einer direkt in das Zulaufreservoir getauchten Wärmeaustauscherschlange verbunden war.

2.5 Versuchsdurchführung

Die Versuchsdurchführung gliederte sich in drei aufeinanderfolgende Schritte: Membrankompaktierung, Ausbildung der Deckschicht und Rückhalteversuch. Vor jedem Membranfiltrationsexperiment wurde die Membran mit entmineralisiertem Wasser bei einem Druck von 1800 kPa für 1 h kompaktiert. Nachfolgend wurde ein speziell hergestellter „Fouling-Mix“ – entmineralisiertes Wasser mit Huminsäure und einer Elektrolytmatrix, bestehend aus 20 mM NaCl, 1 mM NaHCO₃ und einer variablen Konzentration an CaCl₂ – durch die Membran gepumpt, um auf der Membran eine Deckschicht (Fouling) aufzubauen. Das Volumen der Zulauflösung im Reservoir betrug in allen Experimenten 7 l. Nach der Zugabe des Fouling-Mixes wurden die Querstromgeschwindigkeit auf 30,4 cm·s⁻¹ und der Permeatfluss auf 48,5 μm·s⁻¹ (175 l·m⁻²·h⁻¹) eingestellt. Dieser anfängliche Permeatfluss wurde als J₀ definiert. Der Deckschichtaufbau wurde unter konstantem Druck durchgeführt, bis sich ein konstanter Permeatfluss eingestellt hatte. Dies war üblicherweise nach ca. 18 h der Fall. Während der Experimente wurden Permeat und Retentat generell in den Zulaufbehälter zurückgeführt. Nach Ausbildung der Deckschicht wurde der Permeatfluss auf 15 μm·s⁻¹ (54 l·m⁻²·h⁻¹) reduziert. Dieser Wert liegt im Bereich der Herstellerempfehlungen für den Permeatfluss (siehe Kapitel 2.1). Im Anschluss an die Einstellung des Permeatflusses wurde BPA in die Zulauflösung hinzugegeben. Die Endkonzentration in der Lösung betrug 750 μg·l⁻¹. Proben des Zulaufs und des Permeats (ca. 1,5 ml) wurden nach einem Probenahmeschema in regelmäßigen Intervallen entnommen. Die Temperatur der Zulauflösung wurde während der Experimente konstant auf 20 ± 0,1 °C gehalten. Die Untersuchung des BPA-Rückhalts für die saubere Membran (ohne Deckschicht) erfolgte nach demselben Ablaufplan, jedoch ohne den Schritt zur Deckschichtbildung. Der beobachtete BPA-Rückhalt berechnet sich nach folgender Beziehung: $R = 100 \times (1 - C_P/C_F)$, wobei C_P die Permeat- und C_F die Zulaufkonzentration ist.

2.6 Chemische Analyse

Zur chemischen Analyse von BPA wurde ein Shimadzu HPLC System (Kyoto, Japan) mit einer Discovery[®] C18 Säule (mit Durchmesser, Länge und Porengröße von 4,6 mm, 150 mm bzw. 5 μm) verwendet. Die Detektion erfolgte mittels eines UV-Detektors bei der Wellenlänge von 280 nm. Als mobile Phase kam eine vor der Analyse hergestellte Mischung aus Acetonitril (ACN, HPLC-Qualität) und einer wässrigen KH₂PO₄-Pufferlösung (25 mmol·l⁻¹) zur Anwendung. Für die Elution wurden zwei weitere Lösungen als mobile Phase zubereitet, als Eluent A (80 % ACN/20 % Pufferlösung) und als Eluent B (20 % ACN/80 % Pufferlösung). Der Fluss betrug 1 ml·min⁻¹, und ein Probenvolumen von 50 μl wurde injiziert. Kalibrierstandards wurden in entmineralisiertem Wasser hergestellt. Im Bereich der experimentellen Konzentrationen war die Kalibrierkurve linear (R² = 0,99). Die chemische Analyse erfolgte unmittelbar nach Abschluss eines Experimentes.

Die Analyse des gesamten organischen Kohlenstoffs (TOC) wurde mit einem Shimadzu TOC V-CSH Analyzer (Kyoto, Japan) vorgenommen. Die TOC-Proben

wurden vor der BPA-Zugabe entnommen. Natrium and Calcium wurden mit einem Varian Atomadsorptionspektrometer bestimmt.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Membraneigenschaften

Die drei für diese Studie ausgewählten Nanofiltrationsmembranen bestehen jeweils aus einer sehr dünnen, aktiven Schicht, die sich auf einer porösen Stützsicht aus Polysulfon befindet. Die aktive Schicht der NF-270 Membran ist aus einem teilaromatischen Polyamid auf der Basis von Piperazin hergestellt. Dagegen haben sowohl die NF-90 als auch die TFC-SR2 Membrane eine aktive Schicht aus einem vollaromatischen Polyamid. Die drei Membranen haben relativ charakteristische Eigenschaften, wie Tabelle 3 zeigt. Die Porengrößen erstrecken sich über einen weiten Bereich und steigen in der folgenden Reihenfolge an: NF-90 < NF-270 < TFC-SR2. Die NF-90 ist ein relativ engporige NF-Membran mit einem durchschnittlichen Porendurchmesser von nur 0,68 µm. Dagegen kann die NF-270 als eine großporige NF-Membran (0.84 µm), die TFC-SR2 sogar als sehr großporige NF-Membran (1,28 mm) betrachtet werden. Die Porengrößen der beiden großporigen Membranen sind größer als das BPA-Molekül (siehe Tabelle 1). Eine gute Korrelation ergab sich zwischen den Porengrößen der Membranen und deren Rückhalt für Natrium und Calcium, wie Tabelle 3 zeigt. Bei der TFC-SR2 Membran war der Rückhalt für Natrium und Calcium sehr niedrig, so dass diese nach der Definition des Rückhalts anorganischer Salze eher der Ultrafiltration zuzuordnen ist. Trotz ihrer deutlichen Unterschiede in der Porengröße zeigten alle drei Membranen einen guten Rückhalt für Huminsäure. Dies könnte der großen molekularen Masse dieser foulingverursachenden organischen Substanz zugeschrieben werden (Tabelle 2). Die Analyse der Oberflächentopographie mittels AFM lässt bei den NF-270 und TFC-SR2 Membranen eine sehr glatte Oberfläche erkennen, was sich in den niedrigen mittleren Rauheiten von nur 8,55 nm und 8,13 nm widerspiegelt. Im Gegensatz dazu ist die Rauheit der NF-90 Membran deutlich höher und liegt damit im Bereich (einige 10 nm) typischer UO-Membranen (Freger *et al.*, 2002). AFM-Bilder der drei Membranen zeigt Abbildung 2. Die Messungen der Kontaktwinkel deuten auf eine moderate Hydrophilie der NR-90 Membran hin (Kontaktwinkel von 42,20°). Die NF-270 und TFC-SR2 Membranen sind mit Kontaktwinkeln von nur 23,40° bzw. 18,70° sehr hydrophil. Die Hydrophilie der NF-270 Membran wurde laut einer früheren Studie (Manttari *et al.*, 2004) als Ursache für die Beständigkeit dieser Membran gegenüber organischem Fouling angegeben.

Tabelle 3: Eigenschaften der in dieser Studie verwendeten Membranen

Membran	Klarwasser Permeabilität (l·m ⁻² ·h ⁻¹ ·bar ⁻¹)	Mittlerer Porendurchmesser (nm)	Rauheit (nm)	Kontaktwinkel (°)	NaCl-Rückhalt (%)	CaCl ₂ -Rückhalt (%)	TOC-Rückhalt (%)
NF-90	6,4	0,68	76,8	42,2	85,0	95,0	92,7
NF-270	13,5	0,84	8,55	23,4	40,0	43,0	88,9
TFC-SR2	15,4	1,28	8,13	18,7	9,8	21,2	82,8

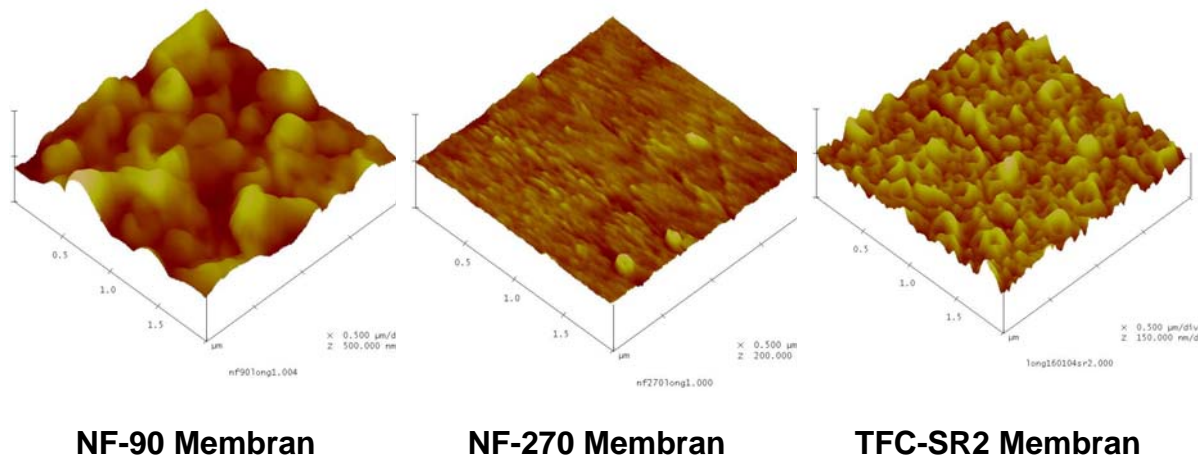


Abbildung 2: Oberflächentopographie der NF-90, NF-270 und TFC-SR2 Membranen

3.2 Foulingverhalten der Membranen

Huminsäure und Calcium in der Zulauflösung konnten eindeutig als bedeutsame Einflussfaktoren auf den Permeatfluss bestimmt werden. In Abbildung 3 sind die normalisierten Permeatflüsse, in Abhängigkeit von der Zeit, für die Phase des Deckschichtaufbaus bei variablen Zulaufkonzentrationen für die Dauer von 18 h aufgetragen. Während bei Abwesenheit der Huminsäure kein Membranfouling beobachtet wurde, trat dieses besonders stark auf, wenn der Zulauf $20 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ Huminsäure enthielt. Zudem war die Intensität des Foulings von der Calciumkonzentration im Zulauf abhängig.

Die Rolle von multivalenten Kationen wie z. B. Calcium wurde im Rahmen mehrerer früherer Studien diskutiert (Hong and Elimelech, 1997; Seidel and Elimelech, 2002). Die Autoren geben an, dass Calcium eine bedeutsame Rolle bei der zwischenmolekularen Brückenbildung zwischen foulingverursachenden, organischen Substanzen und der Membranoberfläche spielt (Seidel and Elimelech, 2002). Zudem kam es zur Komplexbildung zwischen Calcium und polaren funktionellen Gruppen der Huminsäure (Interaktion zwischen gelösten Substanzen), was zu einer Verringerung der elektrostatischen Abstoßung zwischen den funktionalen Gruppen führte. In der Folge bildeten sich kleine, spiralartige Makromoleküle. Durch Calcium konnten die negativen Ladungen sowohl auf der Membranoberfläche als auch der Huminsäure neutralisiert werden, was eine Verringerung der elektrostatischen Interaktion hervorrief (Yoon et al., 1998).

Bei allen drei Membranen wurden zwei getrennte Abschnitte der Foulingentwicklung beobachtet, die möglicherweise zwei verschiedenen Foulingmechanismen zugeschrieben werden können. Der Fluss verringerte sich schnell während der ersten 8 h jedes Filtrationsexperiments. Diese anfängliche, schnelle Foulingphase wird wahrscheinlich durch Adsorption der Huminsäure auf der Membranoberfläche und durch Verblockung der Poren verursacht.

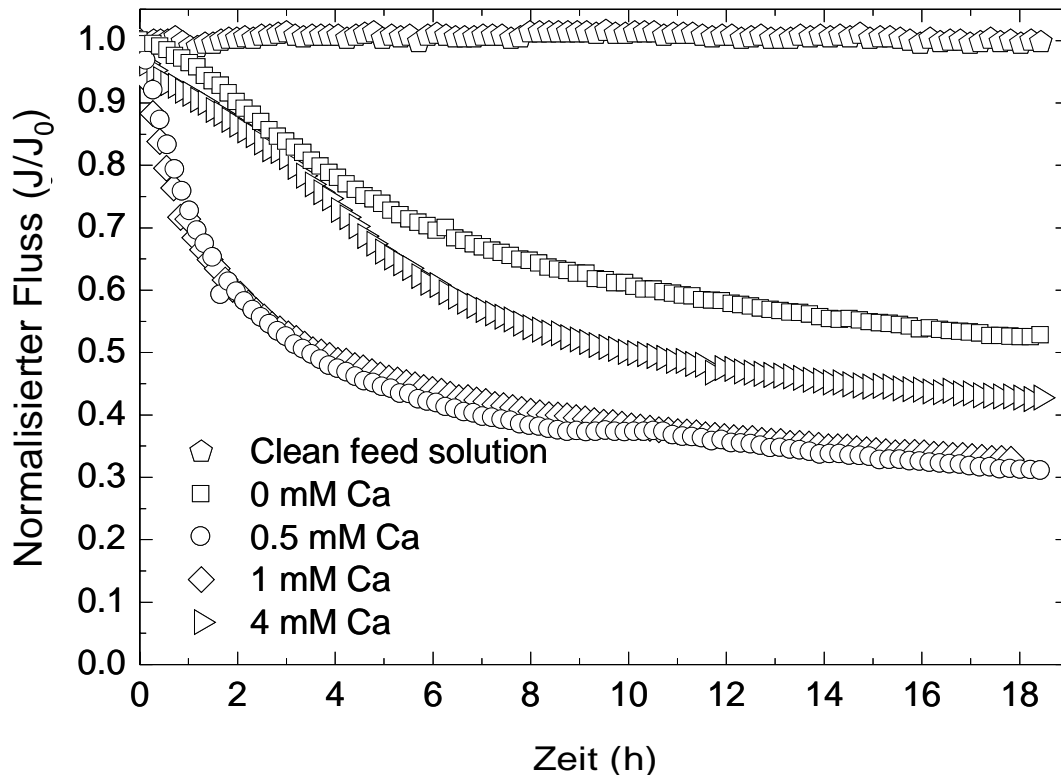


Abbildung 3: Einfluss der Calciumkonzentration im Zulauf auf den Permeatfluss der NF-270 Membran.

Die Zulaufösung enthielt 1 mM NaHCO_3 , 20 mM NaCl , 20 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ Huminsäure (keine Huminsäure beim Klarwassertest) und veränderliche Konzentrationen an Calcium. $\text{pH} = 8$.

Diese Aussage stimmt mit den Ergebnissen früherer Studien überein, in denen Verblocken der Poren durch kleine Flocken als Hauptursache für das stärkste beobachtete Fouling identifiziert wurde, wenn sich 0,5 oder 1 mM Calcium im Zulauf befanden (Nghiem et al., 2006). Dagegen verlangsamte sich die Abnahme des Flusses nach der anfänglichen, schnellen Foulingphase. Außerdem schien die Calciumkonzentration auf die Verringerung des Flusses in den späteren Stadien der Experimente keinen Einfluss mehr zu haben. Die Verdichtung und die Vergrößerung der Deckschicht könnten charakteristische Mechanismen der zweiten Foulingphase sein.

In Abbildung 4 sind die normalisierten Permeatflüsse für die drei getesteten Membranen während der Deckschichtbildung bei gleichen Bedingungen und gleichem Ausgangswert des Permeatflusses wie bei dem oben beschriebenen Experiment dargestellt. Bei der TFC-SR2 Membran zeigte sich das stärkste Fouling, obwohl diese die glatteste und hydrophilste Membran im Test war. Der beobachtete Effekt könnte durch Verblocken der Poren in Verbindung mit dem relativ großen durchschnittlichen Porendurchmesser der TFC-SR2 hervorgerufen worden sein. Dies ist plausibel, da der Stokes-Radius von Huminsäuremolekülen, berechnet auf der Basis der Gleichungen von Wilke-Chang und Stokes-Einstein (Geankoplis, 1993) mit den Zahlenmittelwerten der Tabelle 2, im Bereich von 0,947 bis 1,02 nm lag und demzufolge ein Verblocken der Poren plausibel ist.

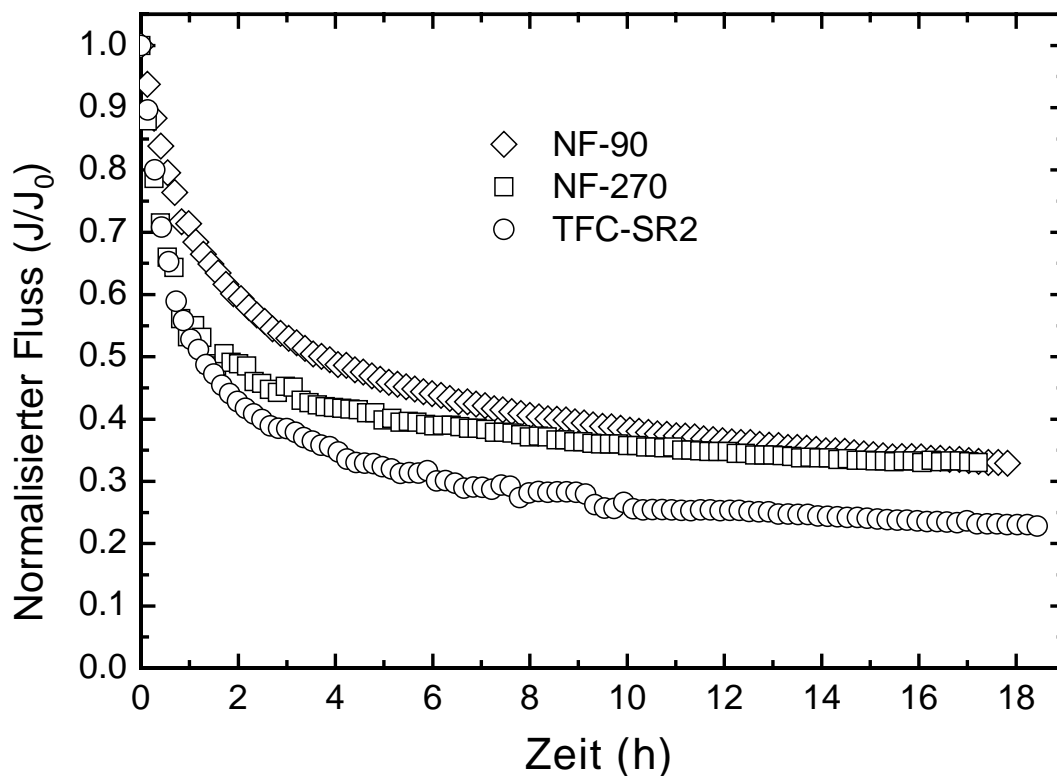


Abbildung 4: Normalisierter Permeatfluss der drei Membranen – NF-90, NF-270 und TFC-SR2 – als Funktion der Filtrationszeit

(Zulauflösung: 1 mM NaHCO₃, 20 mM NaCl, 1 mM CaCl₂ und 20 mg·l⁻¹ Huminsäure)

Interessanterweise scheint es dabei eine kritische Calciumkonzentration zu geben, bei der Fouling am stärksten auftritt (Abbildung 5). Der relative Rückgang des Permeatflusses für die NF-270 Membrane nach 18 h nahm in Abhängigkeit von der Calciumkonzentration wie folgt ab: 0,5 mM > 1 mM > 4 mM > 0 mM. Diese Ergebnisse zeigen Übereinstimmung mit einer früheren Studie, welche bei der Ultrafiltration von Grauwasser Foulingsspitzen bei vergleichbaren Calciumkonzentrationen zeigte (Nghiem et al., 2006). Auffällig war, dass Calciumkonzentrationen im „Fouling-Mix“ über den anscheinend kritischen Konzentrationen von 0,5 mM bis 1 mM Ca²⁺ wieder zu einem geringeren Ausmaß an Fouling führen. Dieser Effekt wurde auch bei den NF-90 und TFC-SR2 Membranen beobachtet. Bei beiden Membranen ergab sich das stärkste Fouling bei 1 mM Ca²⁺ im Zulauf, der auch 20 mg·l⁻¹ Huminsäure enthielt (Abbildung 5). Seidel & Elimelech (2002) nehmen an, dass eine hohe Calciumkonzentration zur Ausbildung von großen und kompakten Aggregaten (oder Flocken) führen könnte, die ihrerseits eine eher großporige Deckschicht ergeben. Zudem besteht die Möglichkeit, dass diese Aggregate aufgrund ihrer Größe nicht in die Membran eindringen konnten, was zu einem Verblocken geführt hätte. Dagegen bildeten sich bei niedrigeren Calciumkonzentrationen deutlich kleinere Aggregate, was Beobachtungen in früheren Studien für kolloidale Systeme bestätigten (Waite, 1999).

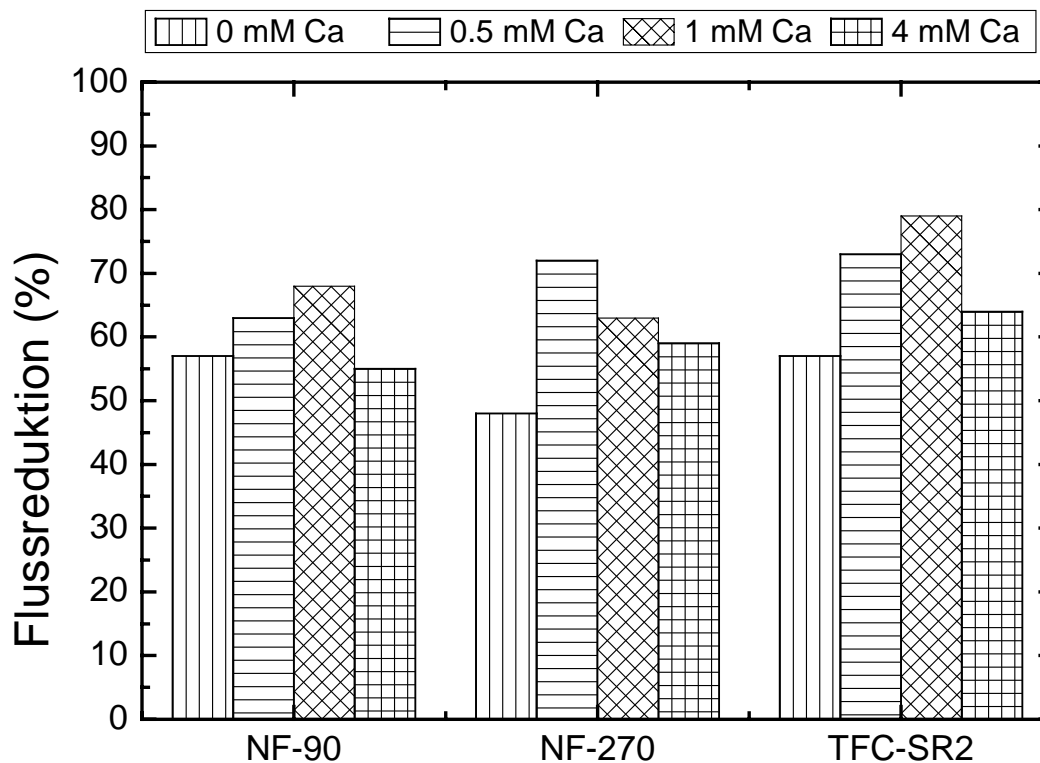


Abbildung 5: Abnahme des Permeatflusses nach 18 h Deckschichtausbildung in Abhängigkeit von der Calciumkonzentration im Zulauf (die Abnahme des Flusses ist definiert als $100 \times (1 - J_{18}/J_0)$).
Zulauflösung: 1 mM NaHCO₃, 20 mM NaCl, 20 mg·l⁻¹ Huminsäure und veränderliche Konzentrationen an CaCl₂, pH = 8.

3.3 Änderung der Membranhydrophobie

Am Ende eines jeden Foulingexperiments konnte eine dunkelbraune, fest haftende Schicht der Huminsäure auf der Membranoberfläche beobachtet werden. Wie zuvor schon diskutiert, kann wegen der aromatischen und aliphatischen Komponenten und der Möglichkeit der Chelatierung des Calciums mit den carboxylischen oder phenolischen Gruppen und der daraus folgenden Reduzierung der elektrischen Ladung der Huminsäuremoleküle mit einer recht hydrophoben organischen Foulingsschicht gerechnet werden. Diese Hydrophobie konnte bei allen drei Membranen eindeutig durch einen deutlichen Anstieg des Kontaktwinkels bei den Membranen mit Deckschicht gegenüber dem Neuzustand nachgewiesen werden (Abbildung 6). Die Kontaktwinkel der Membranen mit Deckschicht lagen alle auf demselben Niveau, was darauf hindeutet, dass die Hydrophobie der Membran primär durch das Anhaften der Huminsäureschicht bestimmt wird, unabhängig von den Oberflächeneigenschaften der neuen Membran. Die Ergebnisse in Abbildung 6 deuten darauf hin, dass die Deckschicht der Huminsäure mit der Membran um hydrophobe Wechselwirkungen mit hydrophoben Verbindungen wie BPA in Konkurrenz tritt. In der Konsequenz kann die hydrophobe Deckschicht möglicherweise den Abtrennungsprozess von BPA durch den Nanofiltrationsprozess beeinflussen. Die Details dazu werden im Kapitel 3.4 diskutiert.

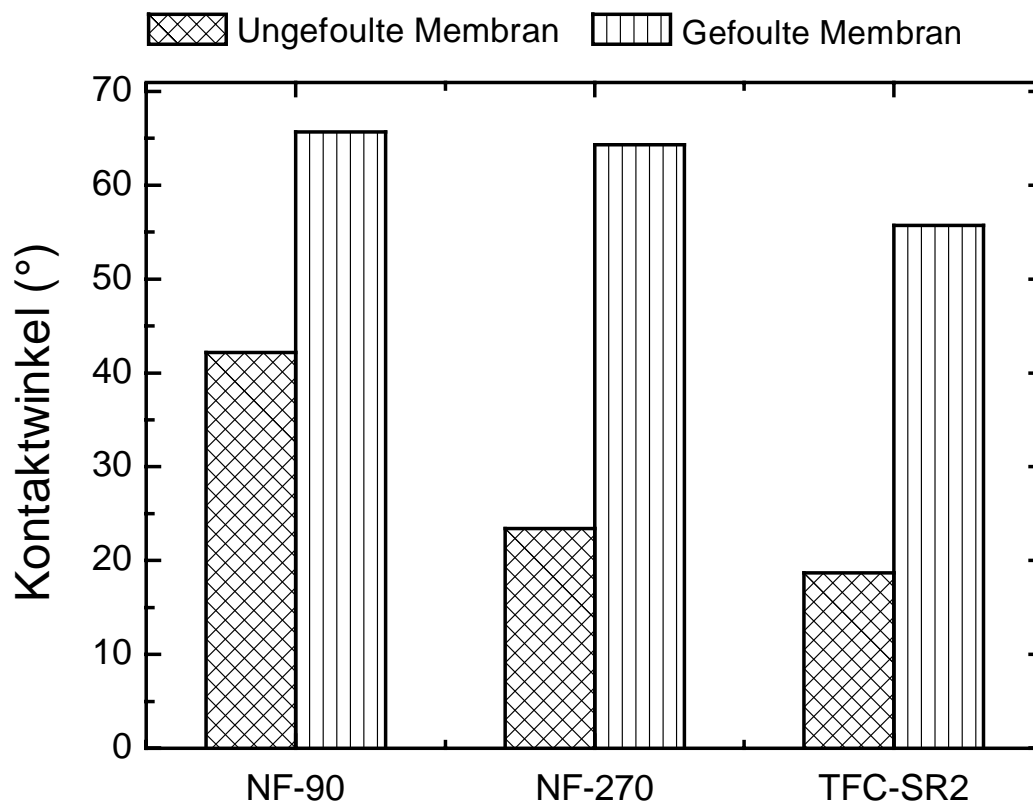


Abbildung 6: Änderung der Hydrophobie der Membranenoberfläche durch Huminsäurefouling bei den NF-90, NF-270 und TFC-SR2 Membranen.
Zulauflösung: 1 mM NaHCO₃, 20 mM NaCl, 1 mM CaCl₂ und 20 mg·l⁻¹ Huminsäure, pH = 8.

3.4 Effekte des organischen Foulings auf die Nanofiltration von BPA

Zur Untersuchung der Effekte organischen Foulings auf den Rückhalt von organischen Spurenstoffen wurde BPA in die Zulauflösung gegeben, nachdem eine Deckschicht auf der Membranoberfläche aufgebracht worden war. Eine Massenbilanzanalyse ergab eine erhebliche Adsorption an die Membranoberfläche in allen Experimenten. Diese Adsorption spiegelte sich in dem starken Anstieg der BPA-Konzentration im Permeat wider bevor nachfolgend ein konstanter Wert erreicht wurde. Abbildung 7 zeigt den zeitlichen Verlauf der BPA-Konzentration im Zulauf und im Permeat für zwei typische Experimente mit der NF-270 Membran. Diese Membran ist eine relativ großporige Nanofiltrationsmembran mit einer Porengröße leicht über der molkularen Breite und Höhe von BPA. Demzufolge kann die anfänglich niedrige BPA-Konzentration im Permeat der Adsorption der Substanz an die Membranoberfläche zugeschrieben werden. Aufgrund der geringen Porengröße der Membran und der in dieser Studie verwendeten vergleichsweise hohen BPA-Konzentration war die Abnahme der BPA-Konzentration im Zulauf gering, aber trotzdem erkennbar (Abbildung 7). Dabei wurden weder eine erkennbare Adsorption von BPA an Flächen der Experimentieranordnung noch ein BPA-Abbau beobachtet. Dies zeigte sich daran, dass die BPA-Konzentration konstant blieb, nachdem eine BPA-Lösung für 10 h in dem Membransystem ohne Membranprobe zirkuliert worden war. Frühere Studien deuten darauf hin, dass die Adsorption von organischen

Spurenstoffen zu einem geringeren Rückhalt aufgrund diffusiven Transports der gelösten Substanz durch die aktive Schicht der Membranen führt (Nghiem *et al.*, 2004; Nghiem *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2006).

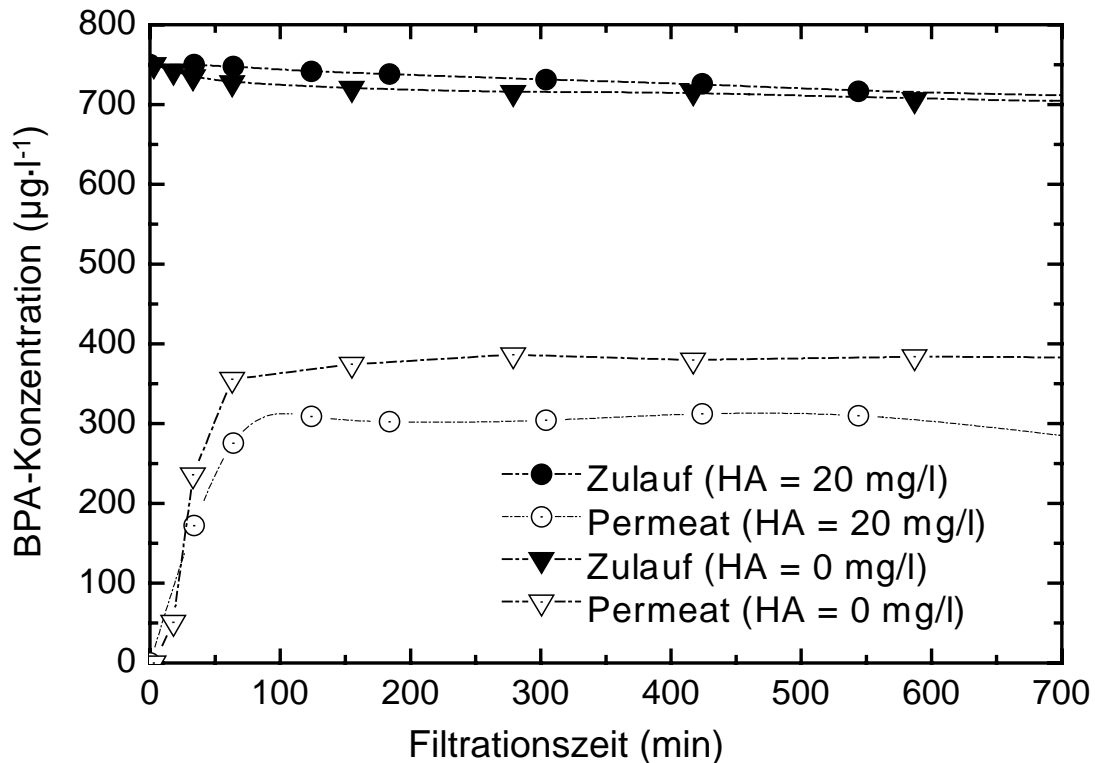


Abbildung 7: BPA-Konzentrationen im Zulauf und Permeat und Rückhalt von BPA durch die NF-270 Membran im Neu- und gefoulten Zustand.

Der Zulauf enthielt $750 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ BPA, 1 mM NaHCO_3 , 20 mM NaCl , 1 mM CaCl_2 und 0 oder $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ Huminsäure, $\text{pH} = 8$.

Die Adsorption von BPA an die Membran trat nach Massenbilanzberechnungen sowohl mit als auch ohne Deckschicht in gleicher Größenordnung auf. Dagegen war es eine interessante Beobachtung, dass die Höhe der stabilisierten BPA-Konzentration im Permeat in Abhängigkeit des Ausmaßes des Membranfoulings deutlich variierte. Die in Abbildung 7 gezeigten Ergebnisse gehen mit einer Studie von Xu *et al.* konform, die ebenfalls einen Anstieg des Rückhalts (oder Abnahme der Permeatkonzentration) hydrophober Spurenstoffe durch Membranen mit Deckschicht beobachteten (Xu *et al.*, 2006). Es ist möglich, dass die Bildung einer hydrophoben Foulingschicht auf der Membran zu einer Isolation und damit Behinderung der Interaktionen zwischen Membran und den gelösten Substanzen geführt haben kann. Dies könnte zu einer schlechteren Substanzverteilung und Diffusion durch die Membran führen, einem Prozess der als bedeutender Transportmechanismus hydrophober Substanzen in der NF- und UO-Filtration betrachtet wird (Bellona *et al.*, 2004; Nghiem *et al.*, 2004). Der Gesamteffekt des Membranfoulings auf den Rückhalt von BPA ist jedoch sehr komplex und kann mehreren, gegenläufig wirkenden Mechanismen zugeschrieben werden. Diese werden im nächsten Abschnitt detailliert diskutiert.

3.5 Effekte des organischen Foulings auf den Rückhalt: Die Mechanismen

Das Vorhandensein einer Deckschicht führt möglicherweise zu dem Phänomen der durch die Deckschicht verstärkten Konzentrationspolarisation, wie dies auch Ng und Elimelech berichten (Ng and Elimelech, 2004). Die Deckschicht behinderte die Diffusion von BPA zurück in die Lösung außerhalb der Deckschicht, so dass sich innerhalb dieser eine erhöhte BPA-Konzentration einstellte. In der Konsequenz ergab sich ein erhöhter BPA-Konzentrationsgradient zwischen Konzentrat- und Permeatseite der Membran und daraus folgend ein geringerer Rückhalt. Dieses Phänomen führte zu einem deutlich niedrigeren BPA-Rückhalt durch die NF-270 Membran, die zuvor mit einem „Fouling-Mix“ mit 0 bis 4 mM Ca^{2+} behandelt worden war, verglichen mit einer Membran ohne Deckschicht (dargestellt durch eine gestrichelte Linie in Abbildung 8). Die Experimente mit den Membranen ohne Deckschichten wurden zweifach durchgeführt mit Abweichungen zwischen beiden von weniger als 5 %.

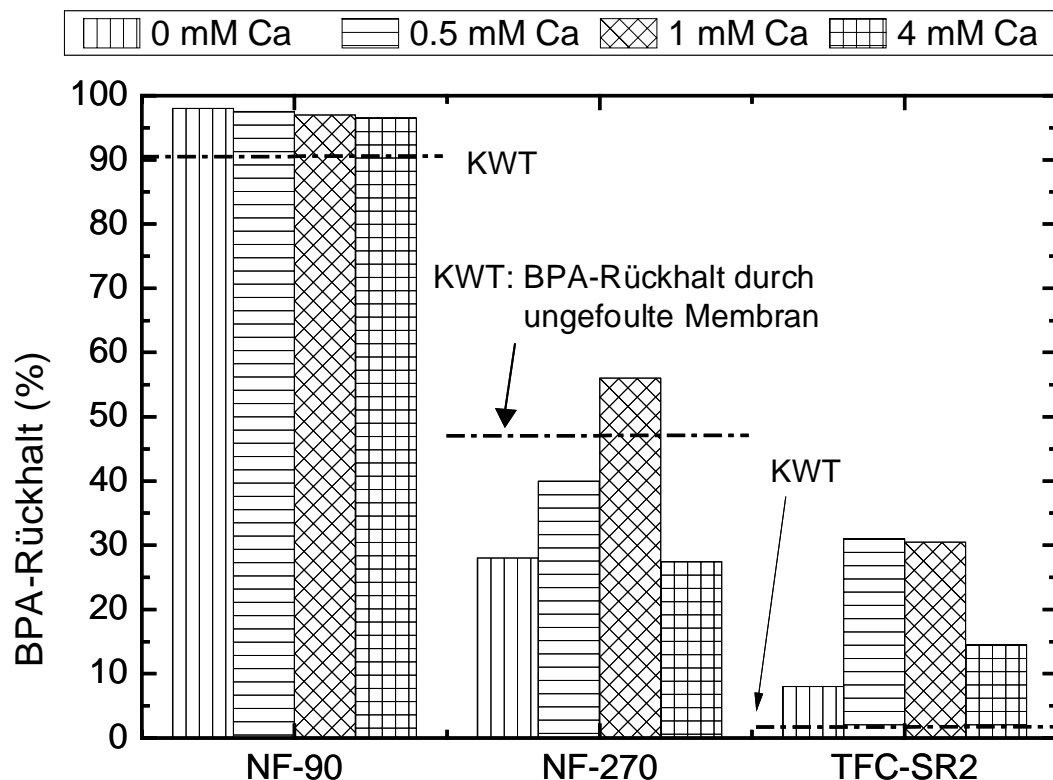


Abbildung 8: BPA-Rückhalt durch die NF-90, NF-270 und TFC-SR2 Membranen bei variablen Foulingbedingungen (Aufnahme der Werte nach Stabilisierung des Systems für 10 h, um mögliche Adsorptionseffekte zu vermeiden).

Die gestrichelte Linie zeigt den BPA-Rückhalt unter Klarwasserbedingungen (Klarwassertest, KWT) für die drei Membranen. Der Zulauf enthielt $750 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ BPA, 1 mM NaHCO_3 , 20 mM NaCl , $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ Huminsäure und variable Konzentrationen an CaCl_2 , $\text{pH} = 8$.

Im Gegensatz zu dem nachteiligen Effekt der deckschichtverstärkten Konzentrationspolarisation auf den BPA-Rückhalt konnte Membranfouling den Rückhalt gelöster Stoffe durch Verblocken der Poren deutlich erhöhen. Wie oben

diskutiert trat ein Verblocken der Poren bei kritischen Calciumkonzentrationen (0,5 mM bis 1 mM Ca^{2+}) auf. Tatsächlich konnte eine deutliche Steigerung des BPA-Rückhalts bei diesen Bedingungen beobachtet werden (siehe Abbildung 8). Vor allem bei einer Calciumkonzentration von 1 mM im Zulauf erhöhte sich der BPA-Rückhalt sogar auf Werte oberhalb derer des Klarwassertests (KWT, Membran ohne Fouling). Dieser Effekt des erhöhten BPA-Rückhalts, der wahrscheinlich dem Verblocken der Poren zuzuschreiben ist, trat bei der recht großporigen TFC-SR2 Membran sehr deutlich zu auf. Abbildung 8 zeigt den deutlichen Anstieg des BPA-Rückhalts bei dieser Membran unter Foulingbedingungen. Zudem zeigte sich eine gute Korrelation zwischen dem Ausmaß des Anstiegs und dem Grad des Membranfoulings. Ein Anstieg des Rückhalts um 30 % zeigte sich bei den stärksten Foulingbedingungen (Abbildung 9). Der Effekt der deckschichtverstärkten Konzentrationspolarisation sollte bei der TFC-SR2 Membran minimal sein, da diese Membran wegen ihrer relativ großen Porengröße nur eine vernachlässigbare Konzentrationspolarisation verursachen wird.

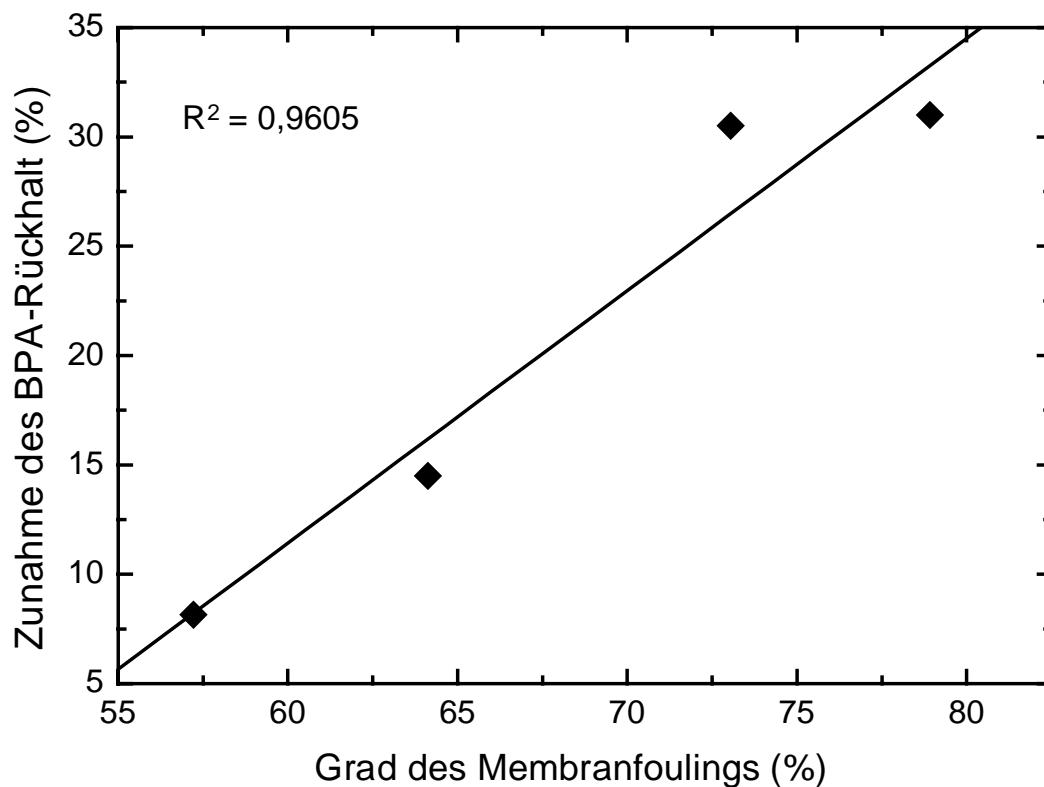


Abbildung 9: Korrelation zwischen dem Grad des Membranfoulings (dargestellt als Abnahme des Flusses) und Zunahme des BPA-Rückhalts durch eine TFC-SR2 Membran.

Zulaufkonzentration: 750 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ BPA, 1 mM NaHCO_3 , 20 mM NaCl, 20 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ Huminsäure und variable Konzentrationen an CaCl_2 , pH = 8.

Ein kleiner Anstieg des BPA-Rückhalts konnte auch für die NF-90 Membran unter Foulingbedingungen beobachtet werden (Abbildung 8). Die NF-90 Membran hat einen durchschnittlichen Porendurchmesser von nur 0,68 nm, was im selben Bereich oder sogar unter den Dimensionen des BPA-Moleküls liegt. Aus diesem Grund konnte dieser Anstieg nur in begrenztem Maß durch Verblocken der Poren verursacht worden sein. Wichtiger war dabei, wie schon zuvor diskutiert, die

trennende Eigenschaft der Foulingschicht und die daraus resultierenden Störungen der Interaktion zwischen den BPA-Molekülen und der Membranoberfläche. Während Massenbilanzuntersuchungen ergaben, dass die BPA-Verluste (wahrscheinlich durch Adsorption) sowohl ohne als auch mit Fouling ähnlich hoch waren, besteht die Möglichkeit, dass bei Membran mit Deckschicht ein bedeutsamer Teil des BPA an die relativ hydrophobe Deckschicht adsorbiert war (siehe Abbildung 6). In der Konsequenz könnte dies zu einer Behinderung der BPA-Verteilung und dessen Diffusion durch die Membran geführt haben. Im Ergebnis zeigte sich ein kleiner Anstieg des Rückhalts unter Foulingbedingungen.

4 Schlussfolgerungen

Die in diesem Artikel gezeigten Ergebnisse lassen einen deutlichen Einfluss der Calciumkonzentration im Zulauf von Nanofiltrationssystemen auf den Foulingprozess durch Huminsäure erkennen. Zudem scheint es eine kritische Calciumkonzentration im Zulauf zu geben, bei der Fouling am stärksten auftritt. Auch hatte das Membranfouling einen erheblichen Einfluss auf den Erfolg der Abtrennung des gewählten Spurenschadstoffes BPA. Dieser Einfluss äußerte sich in entweder einer Zu- oder einer Abnahme des Rückhalts, was als Resultat konkurrierender Foulingmechanismen interpretiert wurde. Diese Mechanismen können gleichzeitig auftreten, aber ihre individuellen Anteile an einer Zu- oder Abnahme des BPA-Rückhalts sind schwer zuordenbar. Jedoch schien deren relativer Beitrag abhängig von der Porengröße zu sein. Verblocken der Poren führte zu einer deutlichen Verbesserung des Rückhalts und war der vorherrschende Mechanismus bei der großporigen TFC-SR2 Membrane. Dagegen schien bei den kleinporigeren NF-90 und NF-270 Membranen der deckschichtverstärkte Effekt der Konzentrationspolarisation vorrangig zu sein. Die Bildung einer Deckschicht beeinträchtigte zudem die Wechselwirkung zwischen gelöster Substanz und Membran, speziell wenn sowohl die gelöste Substanz als auch die Deckschicht hydrophob waren, und nahm somit erheblichen Einfluss auf den Trennungsprozess.

5 Danksagung

Die Arbeiten wurden unterstützt durch das Australian Research Council Discovery Project "Adsorption and Removal of Trace Organic Compounds by Membrane Processes used in Water Treatment and Wastewater Recycling" (DP0557085). Zudem danken die Autoren Norm Gal und Joanne George für ihre intensive Unterstützung im Labor sowie dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (DAAD, Bonn) für das Stipendium für Dirk Vogel. Außerdem geht unser Dank an Dow Filmtec (Minneapolis, MN, USA) und Koch Membrane Systems (San Diego, CA, USA) für die Bereitstellung der Membranproben.

6 Literatur

Agenson, K. O. and Urase, T. (2007). "Change in membrane performance due to organic fouling in nanofiltration (NF)/reverse osmosis (RO) applications." *Separation and Purification Technology* **55**(2): 147.

- Al-Amoudi, A. and Lovitt, R. W. (2007). "Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency." *Journal of Membrane Science* **303**(1-2): 4.
- Bacchin, P., Aimar, P. and Field, R. W. (2006). "Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications." *Journal of Membrane Science* **281**(1-2): 42.
- Bellona, C., Drewes, J. E., Xu, P. and Amy, G. (2004). "Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment - a literature review." *Water Research* **38**(12): 2795-2809.
- Chin, Y.-P., Aiken, G. and O'Loughlin, E. (1994). "Molecular Weight, Polydispersity, and Spectroscopic Properties of Aquatic Humic Substances." *Environmental Science & Technology* **28**(11): 1853-1858.
- Costa, A. R., de Pinho, M. N. and Elimelech, M. (2006). "Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration." *Journal of Membrane Science* **281**(1-2): 716.
- Fane, A. G. (2007). "Sustainability and membrane processing of wastewater for reuse." *Desalination* **202**(1-3): 53.
- Freger, V., Gilron, J. and Belfer, S. (2002). "TFC polyamide membranes modified by grafting of hydrophilic polymers: an FT-IR/AFM/TEM study." *Journal of Membrane Science* **209**(1): 283-292.
- Fromme, H., Kuchler, T., Otto, T., Pilz, K., Muller, J. and Wenzel, A. (2002). "Occurrence of phthalates and bisphenol A and F in the environment." *Water Research* **36**(6): 1429.
- Geankoplis, C. J. (1993). *Transport Processes and Unit Operations*. Sydney, Prentice-Hall, Inc.
- Hong, S. and Elimelech, M. (1997). "Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes." *Journal of Membrane Science* **132**(2): 159.
- Karanfil, T., Kilduff, J. E., Schlautman, M. A. and Weber, W. J. (1996). "Adsorption of Organic Macromolecules by Granular Activated Carbon. 1. Influence of Molecular Properties Under Anoxic Solution Conditions." *Environmental Science & Technology* **30**(7): 2187-2194.
- Kilduff, J. E., Mattaraj, S. and Belfort, G. (2004). "Flux decline during nanofiltration of naturally-occurring dissolved organic matter: effects of osmotic pressure, membrane permeability, and cake formation." *Journal of Membrane Science* **239**(1): 39-53.
- Koros, W. J., Ma, Y. H. and Shimidzu, T. (1996). "Terminology for membranes and membrane processes (Reprinted from Pure & Appl Chem, vol 68, pg 1479-1489, 1996)." *Journal of Membrane Science* **120**(2): 149-159.
- Lee, H. B. and Peart, T. E. (2000). "Bisphenol A contamination in Canadian municipal and industrial wastewater and sludge samples." *Water Quality Research Journal of Canada* **35**(2): 283-298.
- Li, Q. and Elimelech, M. (2004). "Organic fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes: Measurements and mechanisms." *Environmental Science & Technology* **38**(17): 4683-4693.
- Manttari, M., Pekuri, T. and Nystrom, M. (2004). "NF270, a new membrane having promising characteristics and being suitable for treatment of dilute effluents from the paper industry." *Journal of Membrane Science* **242**(1-2): 107.
- Manttari, M., Puro, L., Nuortila-Jokinen, J. and Nyström, M. (2000). "Fouling effects of polysaccharides and humic acid in nanofiltration." *Journal of Membrane Science* **165**(1): 1-17.
- Ng, H. Y. and Elimelech, M. (2004). "Influence of colloidal fouling on rejection of trace organic contaminants by reverse osmosis." *Journal of Membrane Science* **244**(1-2): 215-226.

- Nghiem, L. D. and Hawkes, S. (2007). "Effects of membrane fouling on the nanofiltration of pharmaceutically active compounds (PhACs): Mechanisms and role of membrane pore size." *Separation and Purification Technology* **57**(1): 176.
- Nghiem, L. D., Oschmann, N. and Schäfer, A. I. (2006). "Fouling in greywater recycling by direct ultrafiltration." *Desalination* **187**(1-3): 283-290.
- Nghiem, L. D. and Schäfer, A. I. (2005). *Trace contaminant removal with nanofiltration. Nanofiltration - Principles and Applications*. A. I. Schäfer, A. Fane and D. Waite, Elsevier Science: 479-520.
- Nghiem, L. D., Schäfer, A. I. and Elimelech, M. (2004). "Removal of Natural Hormones by Nanofiltration Membranes: Measurement, Modeling, and Mechanisms." *Environmental Science & Technology* **38**: 1888-1896.
- Nghiem, L. D., Schäfer, A. I. and Elimelech, M. (2005). "Nanofiltration of hormone mimicking trace organic contaminants." *Separation Science & Technology* **40**(13): 2633-2649.
- Plakas, K. V., Karabelas, A. J., Wintgens, T. and Melin, T. (2006). "A study of selected herbicides retention by nanofiltration membranes--The role of organic fouling." *Journal of Membrane Science* **284**(1-2): 291.
- Schafer, A. I., Fane, A. G. and Waite, T. D. (1998). "Nanofiltration of natural organic matter: Removal, fouling and the influence of multivalent ions." *Desalination* **118**(1-3): 109-122.
- Schäfer, A. I., Nghiem, L. D. and Oschmann, N. (2006). "Bisphenol A retention in the direct ultrafiltration of greywater." *Journal of Membrane Science* **283**(1-2): 233.
- Seidel, A. and Elimelech, M. (2002). "Coupling between chemical and physical interactions in natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes: implications for fouling control." *Journal of Membrane Science* **203**(1-2): 245.
- Tang, C. Y., Kwon, Y.-N. and Leckie, J. O. (2007). "Fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes by humic acid--Effects of solution composition and hydrodynamic conditions." *Journal of Membrane Science* **290**(1-2): 86.
- Verliefde, A., Cornelissen, E., Amy, G., Van der Bruggen, B. and van Dijk, H. (2007). "Priority organic micropollutants in water sources in Flanders and the Netherlands and assessment of removal possibilities with nanofiltration." *Environmental Pollution* **146**(1): 281-289.
- Vermeer, A. W. P. and Koopal, L. K. (1998). "Adsorption of humic acids to mineral particles. 2. Polydispersity effects with polyelectrolyte adsorption." *Langmuir* **14**(15): 4210-4216.
- Waite, T. D. (1999). "Measurement and implications of floc structure in water and wastewater treatment." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **151**: 27-41.
- Xu, P., Drewes, J. E., Kim, T.-U., Bellona, C. and Amy, G. (2006). "Effect of membrane fouling on transport of organic contaminants in NF/RO membrane applications." *Journal of Membrane Science* **279**(1-2): 165.
- Yamamoto, T., Yasuhara, A., Shiraishi, H. and Nakasugi, O. (2001). "Bisphenol A in hazardous waste landfill leachates." *Chemosphere* **42**(4): 415.
- Yoon, S. H., Lee, C. H., Kim, K. J. and Fane, A. G. (1998). "Effect of calcium ion on the fouling of nanofilter by humic acid in drinking water production." *Water Research* **32**(7): 2180-2186.
- Yuan, W. and Zydney, A. L. (1999). "Effects of Solution Environment on Humic Acid Fouling during Microfiltration." *Desalination* **122**: 63-76.
- Yuan, W. and Zydney, A. L. (2000). "Humic acid fouling during ultrafiltration." *Environmental Science & Technology* **34**(23): 5043-5050.

Zhang, Y., Causserand, C., Aimar, P. and Cravedi, J. P. (2006). "Removal of bisphenol A by a nanofiltration membrane in view of drinking water production." *Water Research* **40**(20): 3793.

Lizenz

Dieses Werk ist nach Creative Commons Lizenz „Namensnennung-Keine kommerzielle Nutzung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland“ lizenziert. Weitere Informationen siehe (jeweils Zugriff 18.09.2008):

<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/> und
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/de/legalcode>



Dem Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten, Pirna, sowie dem Institut für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden, Pirna, ist die kommerzielle Nutzung gestattet.

Zitierweise

Vogel, D., Nghiem, L. D., Khan, S. (2009): Fouling von Nanofiltrationsmembranen durch Huminsäure und dessen Einfluss auf den Rückhalt von Bisphenol A. In: Bilitewski, B., Werner, P., Gehring, M. J. (2009): 4. Dresdner Tagung Endokrin aktive Stoffe in Abwasser, Klärschlamm und Abfällen. Beiträge zu Abfallwirtschaft und Altlasten, Schriftenreihe des Institutes für Abfallwirtschaft und Altlasten der TU Dresden, **Bd. 61**, Pirna: Forum für Abfallwirtschaft und Altlasten, 57-76. 2., korrigierte Fassung v. 02. Juni 2009.