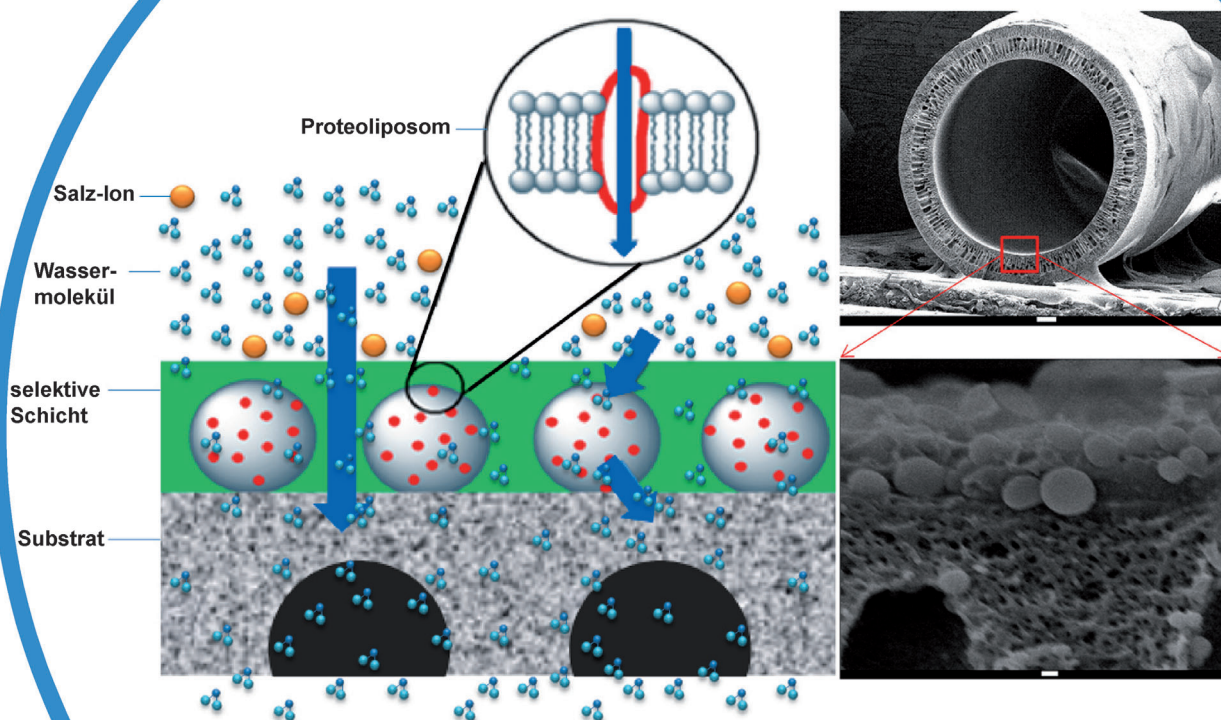


# Synthetische Membranen für die Wasseraufbereitung: aktueller Stand und Perspektiven

Anthony G. Fane,\* Rong Wang und Matthew X. Hu

## Stichwörter:

Materialien · Membrantechnologie ·  
Wasseraufbereitung



Aquaporin-basierte  
biomimetische Hohlfasermembran  
für die Wasserentsalzung

**M**embrantechnologien für die Aufbereitung von Meer- oder Abwasser bieten beste Möglichkeiten, den steigenden Wasserbedarf der Menschheit zu decken. Obwohl die Entsalzung mittels Umkehrosmose (RO, reverse osmosis) und die Abwasserreinigung in Membranbioreaktoren fest etablierte Verfahren sind, gibt es bei verschiedenen Membrantechnologien reichlich Spielraum für Verbesserungen, vor allem hinsichtlich Trenneigenschaften, Energiebedarf und Kosten. Wir sind jetzt in der Lage, ideale Membraneigenschaften anzugeben, und Fortschritte in der Materialwissenschaft und Chemie führen zu immer wirksameren Membranen. Wichtig ist, dass Entwicklungen im Bereich der Membranmaterialien auch von apparativen Verbesserungen der Membrantechnik begleitet werden. Es ist wahrscheinlich, dass Limitierungen in der Fluidmechanik und beim Stoffübergang eine Obergrenze der Membranleistung festlegen werden. Dennoch kann in den nächsten 20 Jahren mit großen Fortschritten gerechnet werden. Dabei dürfte die Umkehrosmose die zentrale Technologie für die Wasserentsalzung und -aufbereitung bleiben.

## Aus dem Inhalt

1. Einführung	3428
2. Materialien und Membranen	3432
3. Technische Herausforderungen	3437
4. Ausblick	3440
5. Schlussbemerkungen	3444

## 1. Einführung

### 1.1. Historische Perspektive

Synthetische Membranen leisten einen beträchtlichen Beitrag zur Verbesserung unserer Lebensqualität.<sup>[1]</sup> Seit ihrer Erfindung vor 50 Jahren hat sich die Umkehrosmose (RO) zum dominierenden Entsalzungsverfahren entwickelt und damit John F. Kennedys Hoffnung erfüllt, der 1962 sagte: „Wenn es uns jemals gelingen sollte, zu einem billigen Preis Süßwasser aus Salzwasser zu gewinnen, so würde dies jeden anderen wissenschaftlichen Fortschritt in den Schatten stellen.“ Durch Entsalzung mittels RO wird heute Süßwasser aus Meerwasser zu unter 1.00 US-Dollar pro Kubikmeter (1000 Liter) produziert, und dies mit einem Bruchteil der in den 60er Jahren benötigten Energie.<sup>[2]</sup> Darüber hinaus wurden weitere Membranverfahren wie Mikrofiltration (MF) und Ultrafiltration (UF) zu wichtigen Technologien für die Wasseraufbereitung aus nicht-salzhaltigen Quellen, zur Vorbehandlung für RO-Prozesse und für die Abwasserreinigung in Membranbioreaktoren entwickelt. Membranverfahren sind nunmehr etablierte Trennverfahren in der Industrie (Chemikalien, Mineralien, Nahrungsmittel, Biotechnologie, Pharmazeutika). Biomedizinische Trennungen, wie z.B. Hämodialyse, basieren auf Membranen.<sup>[3]</sup> Eine andere wichtige Anwendung ist die Gastrennung.<sup>[4]</sup> Dieser Aufsatz konzentriert sich auf synthetische Membranen für die Wasseraufbereitung – ein 6-Mrd.-Dollar-Business mit Wachstumsraten von jährlich 10 bis 15 %.<sup>[5]</sup> Wir geben einen kurzen Überblick über die Entwicklungsmotoren, beschreiben die Eigenschaften von Membranen für Wasser und identifizieren Merkmale, die verbessert werden könnten. Wir betrachten den Stand der Materialwissenschaft und Membrantechnik und erörtern die Zukunftsaussichten von synthetischen Membranen in der Wasserindustrie.

### 1.2. Entwicklungsmotoren

Die zukünftige Entwicklung von Membranen wird durch mehrere Faktoren angetrieben werden (Tabelle 1). Die Wasseraufbereitung mit Membranen wird angesichts zunehmender Wasserknappheit forciert werden und steht vor der Herausforderung, den hierfür benötigten Energieverbrauch zu senken. Membranverfahren haben in mehrerlei Hinsicht mit gezielt strukturierten Nanomaterialien zu tun, was immense Möglichkeiten für die Materialforschung und Membrantechnologie eröffnet.

### 1.3. Membranen und ihre Eigenschaften

Eine Membran ist definiert als eine dünne Schicht eines Materials, die dazu geeignet ist, einen selektiven Stofftransport durch diese Schicht zu bewirken.<sup>[6]</sup> Membranen können natürlichen Ursprungs oder synthetisch hergestellt sein, und sie sind entweder dicht (effektiv porenfrei) oder porös. In Abbildung 1 sind gängige Membrantypen gezeigt, darunter asymmetrische Membranen und Komposit-Membranen, die aus einer „hautähnlichen“ Trennschicht auf einer porösen Substratschicht bestehen. Die Komposit-Membran besteht aus Schichten unterschiedlicher Materialien, was eine separate Optimierung der Schichten ermöglicht. Die Hautschicht ist die Komponente, welche direkt die Trennung bewirkt, allerdings kann auch das Substrat mehr als nur als Träger fun-

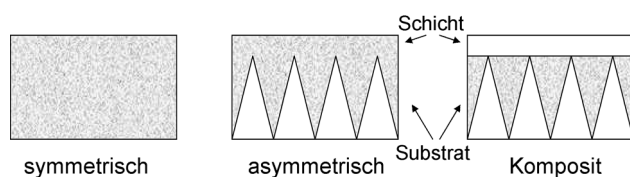
[\*] Prof. A. G. Fane, Prof. R. Wang, Prof. M. X. Hu  
Singapore Membrane Technology Centre, Nanyang Environment & Water Research Institute, Nanyang Technological University  
Singapore 639798 (Singapur)  
E-Mail: agfane@ntu.edu.sg



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201409783> zu finden.

**Tabelle 1:** Entwicklungsmotoren der Membranentwicklung für die Wasseraufbereitung.

Entwicklungsmotor	Bemerkungen
Wasserknappheit	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Bis 2030 werden 50% der Weltbevölkerung von Wasserknappheit betroffen sein.</li> <li>● Erschöpfung von Grundwasservorräten und Klimaveränderung führen zur Verknappung des verfügbaren Süßwassers.</li> <li>● &gt; 40% der Bevölkerung leben näher als 100 km zum Meer.</li> </ul>
Energiebedarf, Nachhaltigkeit	<ul style="list-style-type: none"> <li>● Eine kohlenstoffarme Zukunft erfordert Verfahren zur Senkung des Energieverbrauchs und zur nachhaltigen Energiegewinnung.</li> <li>● Die für Entsalzungen aufzuwendende Energie hat einen thermodynamisch festgelegten Mindestwert.</li> <li>● Abwasserreinigung hat einen geringeren Energiebedarf.</li> </ul>
Neue Materialien und Herstellungsverfahren	<ul style="list-style-type: none"> <li>● In der Materialwissenschaft werden neue Materialien und Verfahren zur Herstellung kontrollierter Nanostrukturen entwickelt.</li> <li>● Additive Herstellungsverfahren bieten neuartige Möglichkeiten.</li> </ul>


**Abbildung 1.** Häufige Ausführungen synthetischer Membranen (Querschnitte).

gieren und ebenfalls die Leistung beeinflussen. Eine ganze Reihe von synthetischen Membranen mit unterschiedlichen Funktionen ist in Gebrauch, die aus Polymeren oder anorganischen Materialien oder Gemischen davon (Mixed-Matrix-Membranen) hergestellt werden. Es gibt einige Beispiele von Mixed-Matrix-Membranen, die Biomaterialien enthalten. Die gegenwärtig dominierende Materialklasse sind Polymermembranen. Die Tabellen S1 und S2 in den Hintergrundinformationen bieten einen Überblick über die zur Herstellung von Membranen verwendeten Materialien.

Die für die Wasseraufbereitung relevanten Membranverfahren sind in Tabelle 2 zusammengefasst, einschließlich der charakteristischen Eigenschaften und erwünschten Eigenschaften für künftige Membranentwicklungen. Die druckgetriebenen Verfahren (MF, UF, NF und RO) operieren mit unterschiedlichen Porengrößen, die in der angegebenen Reihenfolge abnehmen: MF dient zur Abtrennung von Partikeln, Bakterien und Trübstoffen, UF für Makrosolute,

Feinkolloide und Viren und NF und RO für ionische Spezies und niedermolekulare organische Verbindungen. Mittels NF werden große hydratisierte Ionen zurückgehalten, die typischerweise mehrwertig sind. Mittels RO werden die meisten einwertigen Ionen zurückgehalten, darunter  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$ . MF-, UF- und NF-Membranen weisen Poren auf, die im Elektronenmikroskop zu erkennen sind. RO-Membranen sind effektiv porenfrei, besitzen aber ein freies Volumen, wie durch Positronenannihilationslebensdauerspektroskopie (PALS) ermittelt wurde.<sup>[7]</sup>

Gängige MF- und UF-Membranen werden normalerweise durch Phaseninversion von Polymeren hergestellt und weisen eine relativ breite Porengrößenverteilung auf. Breite Porengrößenverteilungen haben erhebliche Nachteile, z. B. eine höhere Anfälligkeit gegen Fouling, da die größeren Poren einen überproportionalen Durchfluss erfahren ( $\text{Durchfluss} \propto d_{\text{pore}}^4$ ) und daher leichter blockieren.<sup>[8]</sup> Große Poren ermöglichen auch den Durchgang von Spezies, die eigentlich zurückgehalten werden sollen. Die Entwicklung isoporöser MF- und UF-Membranen ist daher ein wichtiges Ziel in der Membrantechnologie. Eine hohe Porendichte (Verhältnis Poren/Fläche) ist ebenfalls erwünscht, um eine hohe Wasserpermeabilität zu erzielen. Zu beachten ist, dass eine hohe Wasserpermeabilität nicht zwangsläufig einen hohen Fluss bedeutet, vielmehr operiert man hier bei konventionellen Flüssen und geringeren Nettodrücken. Dies tut man deshalb, weil durch den Transmembranfluss bewirktes Fouling den Nutzen eines hohen Durchflusses aufheben kann.



Anthony Fane arbeitet seit 1973 in der Membranforschung. Er war Direktor des UNESCO Centre for Membrane Science and Technology der University of New South Wales und Head of Chemical Engineering. Seit 2002 ist er an der Nanyang Technological University, Singapur, in der Membranforschung tätig, zunächst als Temasek Professor (2002–2006) und Founding Director (2008–2012) und seit 2013 als Director-Mentor am Singapore Membrane Technology Centre. Er ist Mitglied des Advisory Board des Journal of Membrane Science (und ehemaliger Herausgeber) und Kuratoriumsmitglied der Zeitschrift Desalination. 2013 erhielt er den Membrane Technology Award (IWA).



Rong Wang studierte an der Zhejiang University, China, und der Chinese Academy of Sciences. Sie ist Full Professor und Chair an der School of Civil and Environmental Engineering an der Nanyang Technological University, Singapur, und außerdem Direktorin des Singapore Membrane Technology Centre. Sie verfügt über mehr als 25 Jahre Forschungserfahrung in der Chemie- und Umwelttechnik sowie im Wasser- und Energiebereich, mit Schwerpunkt auf der Entwicklung neuartigen Membranen, Hybridmembransystemen und der Verfahrenssimulation. Sie ist Trägerin des Minister for National Development R&D Award (Merit) 2013.



MF- und UF-Membranen sollten in einem breiten pH-Bereich robust und unempfindlich gegen Oxidationsmittel sein (Reinigungsmittel wie Säuren, Alkalien und Hypochlorit werden verwendet). Mechanische Festigkeit ist wünschenswert, insbesondere bei Hohlfasern, die durch Rückspülung und induzierte Bewegung (durch Blasenbildung, Schwingungen usw.) beansprucht werden. Hydrophile Membranen sind gewöhnlich weniger anfällig für Fouling und leichter zu reinigen. Einige derzeit eingesetzte MF- und UF-Membranen sind relativ hydrophil mit Kontaktwinkeln von 60° bis 80°, angestrebt wird allerdings unter 30°. Fouling ist ein sehr großes Problem bei Membranverfahren, und die „Antifouling“-Membran ist eines der großen Ziele in der Membranforschung. Nach den bisherigen Erfahrungen dürfte dies eine extrem schwierige Herausforderung darstellen, doch könnten wir von Fouling-armen Oberflächen in der Natur lernen. Ein vielversprechender Ansatz sind Membranen mit einstellbaren oder responsiven Eigenschaften wie Oberflächenladung, Porengröße und Morphologie. Schließlich sollten MF- und UF-Membranen der nächsten Generation kostengünstig sein, wenn sie Wasser für die wachsende Weltbevölkerung liefern sollen.

Die meisten NF- und RO-Membranen sind dünne Kompositfilme bestehend aus einer Polyamidschicht auf einer Trägerschicht (ähnlich der von UF-Membranen).<sup>[2,9]</sup> Die Membranen werden in Folienform hergestellt und anschließend in Spiralwickelmodule (SWMs) integriert, die in zylindrische Druckbehälter hineinpassen. Für NF-Membranen wäre es wünschenswert, eine bessere Trennung zwischen ein- und zweiwertigen Ionen sowie einen schärferen Molekulargewichts-Cutoff für organische Spezies zu erzielen. Es ist bekannt, dass die Selektivität für organische Verbindungen mit der Solutverteilung in der Membran in Zusammenhang stehen kann,<sup>[9]</sup> sodass eine bessere Kontrolle dieser Wechselwirkungen erstrebenswert ist. Ein wichtiges Ziel bei RO-Membranen wären kommerzielle hochpermeable Membranen (UPMs, ultrapermeable membranes) mit einer signifikant höheren Wasserpermeabilität als herkömmliche Membranen, ohne dass man Abstriche bei der Salzzurückhaltung in Kauf nehmen müsste. Allerdings gibt es praktische Limitierungen für den Einsatz von UPMs, sodass signifikante Fortschritte bei der Membranentwicklung von apparativen und betriebstechnischen Verbesserungen begleitet sein müssen. Die Herstellung von UPMs in Hohlfaser- oder Folienform (für SWMs) könnte

erstrebenswert werden (siehe Abschnitt 3). Auf unserer „Wunschliste“ für die RO steht die Kontrolle des Biofouling, entweder durch die Entwicklung von Antifouling-Membranen oder von chlorbeständigen RO-Membranen. Eine Chlorverträgliche RO-Hohlfasermembran auf der Basis von Celulosetriacetat wurde beschrieben,<sup>[10]</sup> ihre Permeabilität ist aber weit entfernt von den für UPMs tauglichen Eigenschaften.

Bei der Vorwärtosmose (FO, forward osmosis) tritt Wasser aufgrund einer osmotischen Druckdifferenz durch die Membran. Das Interesse an der FO ist im letzten Jahrzehnt aufgeblüht,<sup>[11]</sup> vor allem wegen des Potenzials für energiearme Trennungen und die Verwendung von Sekundärwärme.<sup>[11]</sup> FO-Membranen ähneln RO-Membranen, der wesentliche Unterschied besteht in der Trägerschicht. Bei der FO kann an beiden Seiten der Membran eine Konzentrationspolarisation (CP, concentration polarization) auftreten, einschließlich einer internen Konzentrationspolarisation (ICP, internal concentration polarization) in der Trägerschicht, welche die effektive osmotische Druckdifferenz über die „Hautschicht“ reduziert. Für eine möglichst kleine ICP wird ein dünner und hochporöser Träger benötigt, der durch den Strukturfaktor  $S$  charakterisiert ist (siehe Fußnote [e] in Tabelle 2).<sup>[12]</sup> FO-Membranen der nächsten Generation sollten kleinere  $S$ -Werte haben, ohne dass ihre mechanische Festigkeit beeinträchtigt wird. Die druckverzögerte Osmose (PRO, pressure retarded osmosis) ist eine Form der FO, bei der aus osmotischen Gradienten Energie erzeugt werden kann.<sup>[13]</sup> Die Lösung mit dem höheren osmotischen Druck (Sog) wird unter Druck gesetzt, optimalerweise bis zum halben Wert der osmotischen Druckdifferenz (ca. 12 bar bei einem Gemisch aus Meer- und Süßwasser, 24 bar bei einem Gemisch aus Salz- und Abwasserlake in der Salzwasser-RO). Das Wasser geht in die unter Druck stehende Sog-Lösung über, und dieses zusätzliche Hochdruckwasser wird zum Antreiben einer Turbine verwendet. PRO-Membranen müssen eine größere Festigkeit haben, um Drücken von 15–25 bar standzuhalten. Eine Leistungsdichte von  $\geq 5 \text{ W m}^{-2}$  wurde empfohlen,<sup>[13b]</sup> ein Wert von  $\geq 20 \text{ W m}^{-2}$  würde auch Modulverluste erlauben.

Die Membrandestillation (MD) ist ein temperaturgesteuertes Membranverfahren, das für einen Betrieb durch Solarwärme oder Abwärme geeignet ist.<sup>[14]</sup> Eine Dampfdruckdifferenz zwischen dem erwärmten Zulaufstrom und dem kalten Permeat treibt den Wasserdampf durch die Membranporen. Um die Benetzung der Poren zu verhindern, muss die Membran hydrophobe Eigenschaften haben (Kontaktwinkel  $> 90^\circ$ ); eine verbesserte Leistung könnte durch Superhydrophobie erzielt werden. Effektive Membrantransportkoeffizienten erfordern relativ poröse und dünne Membranen. Die Erfordernis eines hydrophoben Materials macht die Herstellung einer MD-Antifouling-Membran zu einer Herausforderung.

Die Elektrodialyse (ED) unterscheidet sich von allen anderen diskutierten Verfahren, weil nur die gelösten Stoffe (ionische Spezies), jedoch nicht das Wasser die Membran passieren. Ein Vorteil dieses Verfahren ist die gezielt abstimmbare Salzabtrennung, nachteilig sind die relativ teuren Ionenaustauschermembranen, die typischerweise gestapelt sind, sowie geometrische Zwänge wegen der zur Erzeugung



*Xiao Hu (Matthew) ist Professor an der School of Materials Science and Engineering an der Nanyang Technological University, Singapur. Er promovierte an der University of Manchester und wechselte 1992 in das Materials Department der NTU. Seine Arbeitsgruppe befasst sich mit der Entwicklung, Herstellung und Verarbeitung von Funktionsmaterialien. Seit 2009 ist er Mitglied des Singapore Membrane Technology Centre.*

**Tabelle 2:** Membranprozesse: essenzielle und gewünschte Eigenschaften.

Membranprozess	Essenzielle Eigenschaften (Stand der Technik)	Zusätzliche gewünschte Eigenschaften
Mikrofiltration (MF)	<ul style="list-style-type: none"> <li>● mittlere Porengrößen: 50–1000 nm</li> <li>● Wasserpermeabilität<sup>[a]</sup> <math>&gt; 10^3</math></li> <li>● robust (günstiger pH-Bereich, Oxidationsmittel)</li> <li>● gute mechanische Festigkeit</li> <li>● nicht hydrophob</li> <li>● leicht herstellbar (FS und/oder HF)<sup>[b]</sup></li> <li>● moderate Kosten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● isoporös (sehr enge Verteilung)</li> <li>● Wasserpermeabilität <math>&gt; 2 \times 10^3</math></li> <li>● breiterer pH-Bereich und starke Oxidationsmittel</li> <li>● sehr hohe mechanische Festigkeit und Beständigkeit</li> <li>● sehr hydrophil</li> <li>● leicht herstellbar (FS und HF)</li> <li>● geringe Kosten</li> <li>● Antifouling-Wirkung</li> <li>● einstellbar (Oberflächenladung, Porengröße)</li> <li>● Selbstheilung (Intaktheit)</li> </ul>
Ultrafiltration (UF)	<ul style="list-style-type: none"> <li>● mittlere Porengrößen: 20–50 nm</li> <li>● Wasserpermeabilität<sup>[a]</sup> <math>&gt; 500</math></li> <li>● wie bei MF</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● –</li> <li>● Wasserpermeabilität <math>&gt; 10^3</math></li> <li>● wie bei MF</li> </ul>
Nanofiltration (NF)	<ul style="list-style-type: none"> <li>● mittlere Porengröße: <math>\leq 2</math> nm</li> <li>● Wasserpermeabilität für Wasser<sup>[a]</sup> <math>\leq 10</math></li> <li>● Rückhaltung von <math>M^+</math> (partiell), von <math>M^{++}</math> (gut)</li> <li>● partielle Fraktionierung organischer Verbindungen</li> <li>● relativ robust (günstiger pH-Bereich)</li> <li>● gute mechanische Festigkeit</li> <li>● nicht hydrophob</li> <li>● leicht herstellbar (FS)<sup>[c]</sup></li> <li>● moderate Kosten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● –</li> <li>● Wasserpermeabilität <math>&gt; 15</math></li> <li>● Rückhaltung von <math>M^+</math> (null), von <math>M^{++}</math> (vollständig)</li> <li>● Fraktionierung organischer Verbindungen</li> <li>● breiterer pH-Bereich und starke Oxidationsmittel</li> <li>● sehr hohe mechanische Festigkeit und Beständigkeit</li> <li>● sehr hydrophil</li> <li>● leicht herstellbar (FS und HF)</li> <li>● geringe Kosten</li> <li>● Antifouling-Wirkung</li> <li>● einstellbar (Oberflächenladung)</li> </ul>
Umkehrosiose (RO)	<ul style="list-style-type: none"> <li>● mittlere Porengröße: <math>\leq 1</math> nm</li> <li>● Wasserpermeabilität<sup>[a]</sup> <math>\leq 5</math></li> <li>● Rückhaltung von NaCl (<math>&gt; 99\%</math>)</li> <li>● Rückhaltung von Bor (<math>&gt; 90\%</math>)</li> <li>● relativ robust (günstiger pH-Bereich)</li> <li>● gute mechanische Festigkeit</li> <li>● nicht hydrophob</li> <li>● leicht herstellbar (FS)<sup>[c,d]</sup></li> <li>● moderate Kosten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● –</li> <li>● Wasserpermeabilität <math>&gt; 5</math></li> <li>● Rückhaltung von NaCl (<math>&gt; 99.9\%</math>)</li> <li>● Rückhaltung von Bor (<math>&gt; 95\%</math>)</li> <li>● breiterer pH-Bereich und starke Oxidationsmittel</li> <li>● sehr hohe mechanische Festigkeit und Beständigkeit</li> <li>● sehr hydrophil</li> <li>● leicht herstellbar (FS und HF)</li> <li>● geringe Kosten</li> <li>● Antifouling-Wirkung</li> <li>● einstellbar (Oberflächenladung)</li> </ul>
Vorwärtosiose (FO)	<ul style="list-style-type: none"> <li>● wie oben und mit einem S-Faktor<sup>[e]</sup> <math>&lt; 500 \mu\text{m}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● wie oben und mit einem S-Faktor <math>&lt; 200 \mu\text{m}</math></li> </ul>
Druckverzögerte Osmose (PRO)	<ul style="list-style-type: none"> <li>● wie oben und mit einer Leistungsdichte <math>PD \geq 5 \text{ W m}^{-2[f]}</math></li> <li>● muss Druckdifferenzen von mindestens 15 bar standhalten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● wie oben und mit <math>PD \geq 20 \text{ W m}^{-2}</math></li> <li>● muss Druckdifferenzen von mindestens 25 bar standhalten<sup>[g]</sup></li> </ul>
Membrandestillation (MD)	<ul style="list-style-type: none"> <li>● maximale Porengröße: <math>&lt; 500</math> nm</li> <li>● Porosität <math>&gt; 50\%</math></li> <li>● hydrophob</li> <li>● leicht herstellbar (FS)<sup>[c]</sup></li> <li>● moderate Kosten</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● isoporös</li> <li>● Porosität <math>\geq 85\%</math></li> <li>● superhydrophobe Poren</li> <li>● leicht herstellbar (FS und HF)</li> <li>● geringe Kosten</li> <li>● Antifouling-Wirkung</li> </ul>

**Tabelle 2:** (Fortsetzung)

Membranprozess	Essenzielle Eigenschaften (Stand der Technik)	Zusätzliche gewünschte Eigenschaften
Elektrodialyse (ED)	<ul style="list-style-type: none"> <li>● dichte Membranen mit geringer Wasserpermeabilität</li> <li>● Ionenaustauschcharakter mit sowohl anionischen als auch kationischen Eigenschaften</li> <li>● geringer elektrischer Widerstand</li> <li>● robust (mechanisch und chemisch)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>● verbesserte Permselectivität</li> <li>● geringer elektrischer Widerstand</li> <li>● verbesserte chemische Beständigkeit</li> <li>● reduzierte Kosten</li> </ul>

[a] Wasserpermeabilität in  $\text{L m}^{-2} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$ . [b] FS = Flachfolie (flexibel), HF = Hohlfaser. [c] FS wie in Spiralwickelmodulen (dominierendes Modul-konzept). [d] In HF-Ausführung, aber nicht als TLC verfügbar. [e]  $S$  ist ein Strukturparameter des Trägers,  $S = \text{Tortuosität} \times \text{Dicke/Porosität}$  (in  $\mu\text{m}$ ). [f] Der Wert für PD von  $5 \text{ W m}^{-2}$  ist ein Richtwert auf Basis einer Analyse von Statkraft.<sup>[13b]</sup> [g] Unter der Annahme einer osmotischen Druckdifferenz von 50 bar.

des Spannungsgradienten verwendeten Elektroden. Die ED zeichnet sich ferner durch eine potenziell bessere Fouling-toleranz aus, da sie die Möglichkeit einer Elektrodialyseumkehr (EDR) mit periodischem Polaritätswechsel zur Entfernung beginnender Ablagerungen bietet.<sup>[15]</sup> Interessanterweise geht die ED der RO als Entsalzungsverfahren um mehr als zehn Jahre voraus. Das Aufkommen der Dünnschicht-Kompositmembranen (TFC-Membranen) für die RO (Mitte der 70er Jahre) verschaffte der RO einen kommerziellen Vorteil, sodass die ED/EDR heute eine Nischentechnologie ist. Dies könnte sich durch Verbesserungen bei den Membrankosten, dem elektrischen Widerstand und der chemischen Beständigkeit ändern (siehe Abschnitt 4.6).

In den obigen Ausführungen und in Tabelle 2 haben wir wesentliche und gewünschte Eigenschaften von verschiedenen in der Wasseraufbereitung eingesetzten Membranen aufgezeigt. In Abschnitt 2 werden Entwicklungen bei neuen Materialien und Membranen beschrieben, die zu einigen der gewünschten Eigenschaften führen könnten. In Abschnitt 3 werden offene technische Herausforderungen für die Entwicklung von Membranen der nächsten Generation diskutiert, bevor wir in Abschnitt 4 einen Blick auf die Zukunftsaussichten von zukünftige Membranen in der Wasserbehandlung werfen.

## 2. Materialien und Membranen

### 2.1. Allgemeine Aspekte

Die Entwicklung neuer Membranen stand schon immer im Zusammenhang mit der Entwicklung neuer Polymere und anorganischer Materialien und, in jüngerer Zeit, den Möglichkeiten der Nanotechnologie. So bot sich beispielsweise mit der Selbstorganisation von Blockcopolymeren ein neues Konzept für die Herstellung von isoporösen Membranen. Neue Tieftemperatursynthesen anorganischer Materialien ermöglichen die direkte Bildung von anorganischen oder keramischen Schichten auf porösen Polymersubstraten, ohne dass ein Hochtemperatursintern erforderlich wäre. Die Integration „intelligenter“ und responsiver Polymere in oder auf Membranen ermöglicht zusätzliche Funktionalitäten. Entwicklungen bei Polymer-Nanokompositen haben zu neuen Mixed-Matrix-Membranen mit verbesserter Leistung, Festigkeit und Robustheit geführt. Moleküldynamiksimulationen liefern wertvolle Erkenntnisse und bieten eine nützliche

Orientierung für ein gezieltes Membrandesign.<sup>[16]</sup> Neue 3D-Druckverfahren ermöglichen heute schnelle Prototypentwicklungen<sup>[17]</sup> für die apparative Optimierung, beispielsweise von Strömungskanalspacern. Der 3D-Druck hat noch nicht den Grad der Feinauflösung, der zur Herstellung von Membranen erforderlich wäre, aber die Entwicklung wird wahrscheinlich dahin gehen.

### 2.2. Dünnschicht-Komposite und Dünnschicht-Nanokomposite

Das Konzept der Grenzflächenpolymerisation (IP, interfacial polymerization), das erstmals 1965 von Morgan vorgestellt wurde,<sup>[18]</sup> ist heute das bevorzugte Verfahren für die Herstellung kommerzieller TFC-Membranen für die RO und NF. Das Verfahren wird auch bei neuen FO- und PRO-Membranen angewendet.<sup>[12,19]</sup> Das Grundprinzip der IP beruht auf einer Polymerisations- oder Polykondensationsreaktion zwischen zwei monomeren Reaktanten, von denen der eine in einer wässrigen Phase und der andere in einer organischen Phase gelöst ist. Die gängigsten Monomerpaa-re sind polyfunktionelle Amine und Säurechloride. Werden die beiden Phasen auf dem porösen Membransubstrat in Kontakt gebracht, dringt das Amin (wässrige Phase) in die organische Phase nahe der organisch/wässrigen Grenzfläche ein und wird an beiden Enden acyliert.<sup>[20]</sup> Die Reaktion verläuft über eine irreversible Kupplung von Säurechlorid-terminierten Oligomeren mit dem Amin. Mit zunehmender Konzentration und Größe der Oligomere bildet sich ein Polyamid-Netzwerk, das sich auf der Oberfläche der Trägerschicht abscheidet.<sup>[21]</sup> Die Bildung des vernetzten Dünnschichtfilms unterbindet in einem späteren Stadium den Kontakt zwischen den beiden Reaktanten, somit ist die IP ein selbstbegrenzender Prozess, der zur Bildung eines ultradünnen Polyamidfilms führt.<sup>[20a]</sup>

In den letzten drei Jahrzehnten wurden viele Arbeiten zum IP-Verfahren durchgeführt, wie in früheren Übersichtsartikeln detailliert beschrieben wurde.<sup>[9,22]</sup> Ein umfassender Überblick über die meisten handelsüblichen RO- und NF-Membranen bis 1992 findet sich bei Petersen.<sup>[23]</sup> Untersuchungen haben gezeigt, wie die Leistung von TFC-Polyamidmembranen durch das Polymerisationsverfahren beeinflusst wird. Beteiligte Faktoren sind Monomertyp, Monomerkonzentration, Verhältnis der Monomerkonzentrationen (von wässriger zu organischer Phase), Art des organischen Lösungsmittels, Reaktionsgeschwindigkeit, Reaktionszeit usw. So führen hohe Monomerkonzentrationen, hohe Reak-

tionsgeschwindigkeiten und lange Reaktionszeiten gewöhnlich zu einer geringeren Wasserpermeabilität und höherem Solatrückhalt.<sup>[24]</sup> Membranen auf der Basis aromatischer Amine zeigen in der Regel einen höheren Solatrückhalt und geringere Wasserdurchflüsse als solche auf der Basis aliphatischer Amine.<sup>[25]</sup> Da die IP-Reaktion in der organischen Phase stattfindet, wirken sich andere Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemische auf die Diffusionsgeschwindigkeit der Monomere in der organischen Phase aus, was Änderungen der Membraneigenschaften zur Folge hat.<sup>[26]</sup> In Tabelle S3 (Hintergrundinformationen) sind übliche und neu entwickelte Monomere sowie gängige organische Lösungsmittel und Additive aufgeführt, die in der IP-Reaktion eingesetzt werden.

In den wässrigen oder organischen Phasen werden Additive eingesetzt, um die Polymerisationsreaktion zu steuern und die Hydrophobie, Rauigkeit, Dichte, Ladung und Antifouling-Eigenschaften der resultierenden IP-Schicht zu modifizieren. Tenside,<sup>[27]</sup> Säureakzeptoren,<sup>[28]</sup> Phasentransferkatalysatoren<sup>[24b,29]</sup> und Nanopartikel<sup>[30]</sup> werden als Additive eingesetzt. 2001 wurde erstmals versucht, Nanopartikel in RO-Membranen einzubauen, um eine Antifouling-Wirkung zu erreichen,<sup>[30a]</sup> indem TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel durch Selbstorganisation nach der IP-Reaktion eingeführt wurden. TFCs mit eingebundenen Nanopartikeln (TFNs, Dünnschicht-Nanokomposite) wurden erstmals in Form von Zeolith-Polyamid-TFNs durch Grenzflächenpolymerisation erhalten.<sup>[30b]</sup> Bei dieser Methode wurden superhydrophile Zeolith-Nanopartikel verwendet, um bei gleichbleibendem Salatrückhalt die Wasserpermeation zu steigern. Die Methode bietet die Möglichkeit, die spezielle Funktionalität verschiedener Nanopartikel in herkömmliche Polymermembranen zu integrieren und damit maßgeschneiderte Membraneigenschaften zu erzeugen. Das TFN-Konzept kann daher als Durchbruch bei der Herstellung von RO- und NF-Membranen angesehen werden.

Vor kurzem wurde über die Herstellung von Kompositmembranen für FO und PRO durch Grenzflächenpolymerisation berichtet.<sup>[31]</sup> Die erste speziell für die FO entwickelte TFC-Hohlfasermembran wurde 2010 vorgestellt.<sup>[19b]</sup> Das angewendete IP-Verfahren ähnelt dem bei RO-Membranen, doch die Struktur des porösen Substrats beeinträchtigt infolge interner Konzentrationspolarisation erheblich die Membranleistung.<sup>[32]</sup> Die Substratstruktur muss durch verschiedene Verfahren mit anderen Materialien zugeschnitten werden, was sich wiederum auf die nachfolgende IP auf der Substratoberfläche auswirkt.<sup>[33]</sup> Außer durch das Einbringen von Nanopartikeln in die Polyamidschicht<sup>[34]</sup> kann der Strukturfaktor des Substrats auch durch das Einbinden von porösen Zeolith-Nanopartikeln in das Polysulfonsubstrat verbessert werden.<sup>[34b]</sup>

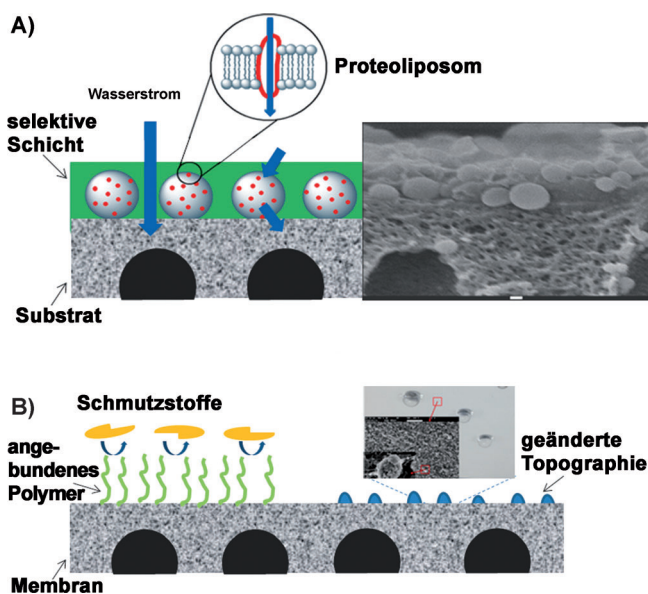
### 2.3. Bioinspirierte Membranen

Typische synthetische Membranen besitzen keine gut kontrollierten Nanostrukturen oder multifunktionalen Eigenschaften, was zu suboptimalen Trennungen, einem hohen Energiebedarf und einem Produktivitätsrückgang mit der Zeit führt. Demgegenüber können Biomembranen hocheffi-

ziente Trennungen vollziehen und sind daher ideale Modelle für synthetische Membranen. Das Gebiet der Biomimetik befasst sich mit der Nachahmung der Modelle, Systeme und Elemente der Natur, um herausfordernde Probleme der Menschheit zu lösen.<sup>[35]</sup> Biomimetische Membranen, die entweder biologische Elemente enthalten, biologische Strukturen nachahmen oder Konzepte biologischer Systeme nutzen, haben in den letzten Jahren zunehmende Aufmerksamkeit erlangt.

Es gibt eine umfangreiche Literatur zu biomimetischen oder bioinspirierten Membranen, darunter Übersichtsartikel über biomimetische Membranen auf Blockcopolymerbasis,<sup>[36,37]</sup> biomimetische Membranen auf der Basis trägergebundener Lipide<sup>[38,39]</sup> und biomimetische Entsalzungsmembranen auf Aquaporinbasis.<sup>[40]</sup> Eine kürzlich veröffentlichte Übersicht behandelt biologische Konzepte und Theorien mit Relevanz für Trennmembranen und stellt Strategien für die Entwicklung und Synthese von biomimetischen Membranen für praktische Anwendungen vor.<sup>[41]</sup>

Obwohl es viele Typen biomimetischer/bioinspirierter Membranen gibt,<sup>[41]</sup> haben für die Wasseraufbereitung die folgenden zwei Arten die größte Bedeutung: 1) biomimetische Membranen zur Steigerung der Filtrationsleistung hinsichtlich Permeation und Rückhaltung; 2) bioinspirierte Membranen zur Verringerung von Membran-Fouling bzw. Membranbenetzung. In Abbildung 2 sind diese beiden Membranarten dargestellt.



**Abbildung 2.** Schematische Strukturen biomimetischer/bioinspirierter Membranen. A) Einbringen von Kanalproteinen in eine synthetische Membran. B) Oberflächenmodifizierung durch Anbindung von bioinspirierten Molekülen oder durch Verändern der Oberflächentopographie.

In einem naturinspirierten Ansatz werden biologische Kanalproteine<sup>[42]</sup> oder künstliche Kanäle oder Nanoporen, die die Funktion natürlicher Kanalproteine nachahmen,<sup>[43]</sup> in synthetische Membranen integriert. Ein Beispiel sind biomimetische Membranen auf Aquaporinbasis. Aquaporine sind



Wasserkanalproteine, die in den Zellmembranen Poren bilden und bis zu 3 Milliarden Wassermoleküle pro Sekunde pro Molekül transportieren können, während alle anderen Solute zurückgehalten werden.<sup>[44]</sup> Man kann erwarten, dass biomimetische Membranen auf Aquaporinbasis eine hohe Wasserpermeabilität bei hohem Solutrückhalt haben werden<sup>[42]</sup> – eine ideale Kombination für Membranen zur Entsalzung oder Abwasseraufbereitung. Diese Membranen dürften viel wirksamer als herkömmliche RO-Membranen sein. Hochpermeable Membranen (UPMs) würden einen Betrieb nahe am osmotischen Druck ermöglichen, verbunden mit erheblichen Energieeinsparungen bei der Meerwasserentsalzung (siehe Abschnitt 3.4). Diese Perspektive hat in den letzten Jahren weltweit umfassende Bemühungen ausgelöst.<sup>[45]</sup> Das aussichtsreichste Verfahren, das bisher entwickelt wurde, ist das Einbetten von Proteoliposomen auf Aquaporinbasis in eine quervernetzte Polyamid-Matrix mittels IP.<sup>[46]</sup> Damit wurden Permeabilitätssteigerungen von 50 bis 100 % erzielt.

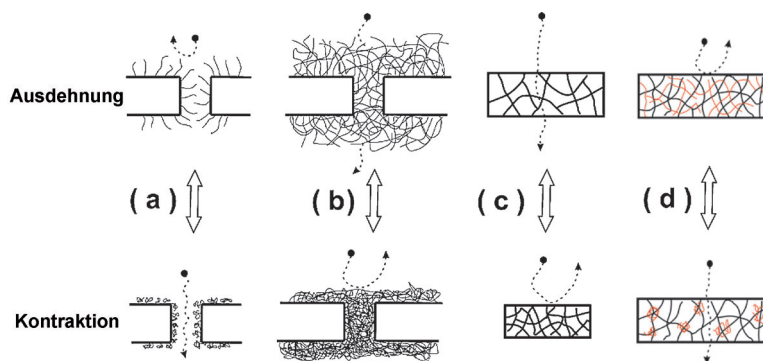
Bioinspirierte Antifouling-Membranen und nicht benetzbare Membranen sind erfolgversprechend, um die Probleme des Membran-Fouling bei der Wasser- bzw. Flüssigkeitsfiltration und der Membranbenetzung bei Anwendungen der Membrandestillation zu überwinden. So erzeugt beispielsweise die Oberflächenmodifizierung mit bioinspirierten Molekülen wie Phospholipid-Einheiten<sup>[47]</sup> eine Energiebarriere für die Anhaftung von Schmutzstoffen an die Membranoberfläche. Eine andere Möglichkeit ist die Veränderung der Oberflächentopographie, um super-superhydrophile oder hydrophobe Membranoberflächen zu erhalten, die spezifische Anforderungen erfüllen können.<sup>[48]</sup>

#### 2.4. Responsive Membranen

Responsive Membranen gehören zu den „intelligenten“ Systemen, deren Eigenschaften durch äußere Stimuli abgestimmt und beeinflusst werden können. Zum Beispiel lassen sich Transmembranfluss und Solutelektivität über die Konformation von Polymerketten einstellen, die wiederum durch Stimuli wie pH-Wert, Ionenstärke und Temperatur beeinflusst werden. Bei diesen responsiven Membranen wird die Konformationsänderung von Polymerketten zwischen ausgedehnten und kontrahierten Zuständen bei verschiedenen pH-Werten,<sup>[49]</sup> Ionenstärken<sup>[50]</sup> und Temperaturen<sup>[51]</sup> genutzt, um zwischen „On“- und „Off“-Zuständen zu schalten. Eine andere Klasse von responsiven Trennmembranen kann durch Licht gesteuert werden, basierend auf Änderungen der *cis-trans*-Konformation oder der Polarität von funktionellen Gruppen, wie z.B. Azobenzol-,<sup>[52]</sup> Spiropyran-,<sup>[53]</sup> Diarylethen-<sup>[54]</sup> und Viologengruppen.<sup>[55]</sup> Andere Stimuli wie biologische Moleküle, elektrische und magnetische Felder<sup>[56]</sup> wurden bei responsiven Membranen für molekulare Sensoren und die Stofftrennung verwendet. Es steht in Aussicht, durch Kombinieren verschiedener Stimuli-induzierter Prozesse auf molekularer Ebene nicht nur bessere Membranleistungen,

sondern auch neuartige Funktionalitäten für breitere Anwendungsbereiche zu erschließen. So wurde demonstriert, dass intelligente Membranen mit zwitterionischen Eigenschaften, die auf die Ionenstärke ansprechen, Antifouling-Potential für Proteine haben.<sup>[57]</sup> Bisher wurden poröse responsive Membranen fast immer entweder durch Pfropfung von responsiven Polymerketten auf die Außenoberfläche der Membran oder an die Porenwänden oder durch Einführung stimuliempfindlicher Materialien in die Poren hergestellt. Nichtporöse responsive Membranen werden vor der Membranherstellung durch Einbau von responsiven funktionellen Gruppen in die Polymerketten während der Synthese vorbereitet.

Eine der Herausforderungen bei der Konstruktion funktioneller Membranen besteht darin, Membranstabilität und mechanische Integrität zu gewährleisten. Durch Methoden der chemischen Modifizierung oder die Entwicklung neuer Membranmaterialien können z.B. reaktive, katalytische und enzymatisch aktive Membranen synthetisiert und hergestellt werden, die multifunktionelle Eigenschaften für spezifische Anwendungen haben. Responsive Membranen, die unter komplexeren und weniger definierten Situationen ansprechen können und die Funktionalitäten lebender Systeme nachahmen,<sup>[58]</sup> stellen ein Forschungsgebiet dar, das noch nicht vollständig erschlossen ist. Die Prinzipien, die in Abbildung 3 gezeigt sind, verweisen auf viele mögliche Wege zur



**Abbildung 3.** Auswirkungen der Konformationsänderung von Polymerketten auf das Schalten zwischen „On“- und „Off“-Zuständen verschiedener Membranen: a) Poröse Membran mit geringer Pfropfdichte auf der Porenoberfläche; b) poröse Membran mit Hydrogel-befüllten Poren (oder mit hoher Pfropfdichte an der Porenwandung) oder beschichteter Außenoberfläche; c) nichtporöse responsive Membran; d) nichtporöse IPN-Membran mit responsiven linearen Polymeren.

Entwicklung responsiver Membranen, um Permeabilität und Rückhaltung auf unterschiedliche Weise effektiv abstimmen zu können. Ein anderer Ansatz bei responsiven Membranen ist die Entwicklung piezoelektrischer Membranen, die in einem Wechselstromfeld schwingen.<sup>[59]</sup> Durch die Oberflächenschwingung aus der Ebene heraus werden ein erhöhter Transmembranfluss und ein stärkeres Antifouling erreicht.

#### 2.5. Isoporöse Membranen

Isoporöse Membranen weisen eine einheitliche Porengröße auf, was für viele Anwendungen wie z.B. molekulare Trennung, Wirkstofftransport, Pathogennachweis, Gewebe-



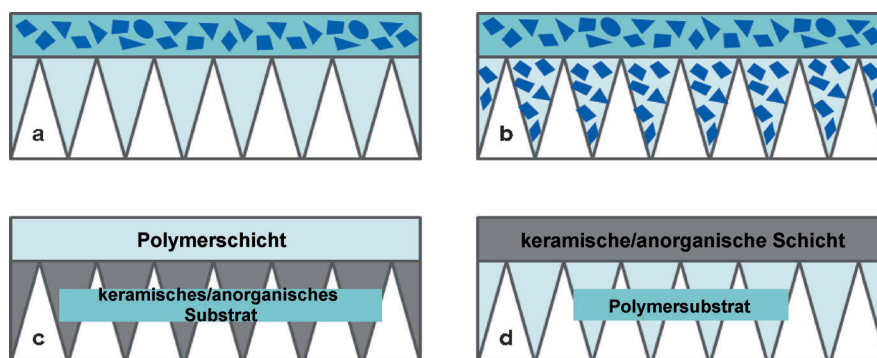
züchtung und Mikrofluidik ideal ist.<sup>[60]</sup> Die offensichtlichsten Vorteile isoporöser Membranen gegenüber herkömmlichen Membranen sind, dass sie einen scharfen Molekulargewichts-Cutoff zur Erzielung einer präziseren Trennung aufweisen und die Isoporosität zudem die Anfälligkeit gegenüber Fouling verringert. Die übliche Spurätztechnik zur Herstellung isoporöser Materialien wird bei Polymermembranen erfolgreich angewendet, obwohl die begrenzte Porosität Fouling-Probleme verstärken kann; ideale Membranen wären isoporös und hochporös. Die von der Halbleiterindustrie übernommenen MEMS-Verfahren (MEMS = mikroelektromechanische Systeme) wie Elektroplattierung<sup>[60]</sup> und Lithographie<sup>[61]</sup> sind schon genügend ausgereift für die Herstellung isoporöser Membranen aus anorganischen Materialien wie Silicium, Siliciumdioxid und Siliciumnitrid. Andere Verfahren wie Stempel-, Mikroformgebungs- und Nanoprägetechniken<sup>[62]</sup> haben sich bei organischen und polymeren Materialien bewährt. Mit MEMS hergestellte isoporöse Membranen sind von hoher Qualität und können, wenn auch mit hohem Aufwand, skaliert werden. Die meisten der auf MEMS-Basis hergestellten Membranen haben eine relativ große Porengröße (MF-Bereich), obwohl auch feine Poren möglich sind.<sup>[60]</sup> Anodisierung ist eine weitere Technik zur Herstellung isoporöser Membranen. Die Methode beruht auf der Abscheidung selbstorganisierter poröser Oxidschichten auf metallischen Dünnschichten (gewöhnlich aus Aluminium) durch eine geeignete elektrische Spannung in einer Elektrolytlösung. Abgesehen von der begrenzten Auswahl an verwendbaren metallischen Materialien ist die Herstellung großer Flächen einer defektfreien isoporösen Membran aufgrund der Brüchigkeit der Metalloxidschichten immer noch eine Herausforderung.

Vielversprechend sind organische isoporöse Membranen, die auf der Selbstorganisation von Blockcopolymeren basieren. Sehr kleine Porengrößen sind damit möglich. Nanoskalige Domänen mit unterschiedlichen Morphologien wie Kugeln, Lamellen und Zylinder sind über den Volumenanteil des jeweiligen Blocks im Polymer einstellbar,<sup>[63]</sup> und verschiedene Stimuli<sup>[64]</sup> können angewendet werden, um die Nanostruktur auszurichten, die später zur Bildung von Poren in einem spezifischen Lösungsmittel aufgelöst wird. Die molekulare Selbstorganisation von Copolymeren ist die einzige Methode, mit der isoporöse Membranen mit einer Porengröße unter 2 nm erhalten werden können.<sup>[60]</sup> Die Bildung isoporöser Membranen über Blockcopolymere wird in Abhängigkeit von den Molekülstrukturen, dem Lösungsmittelsystem und den Substratreaktionen meistens semiempirisch vollzogen. Neuere Entwicklungen beinhalten einstellbare Porengrößen, Hohlfasern und robuste UF-Membranen mit verbesserter Permeabilität.<sup>[65]</sup> Die zukünftigen Herausforderungen bei dieser aussichtsreichen Methode liegen in der

Einbindung derartiger Gefüge in robuste Systeme, die mit der Rolle-zu-Rolle-Fertigung und/oder der großtechnischen Herstellung ohne Defekte vereinbar sind.

## 2.6. Mixed-Matrix-Membranen

Mixed-Matrix-Membranen bestehen aus organischen/polymeren und anorganischen Materialien und nutzen die unterschiedlichen Eigenschaften beider Materialklassen. Man unterscheidet vier Arten von Mixed-Matrix-Membranen, wie in Abbildung 4 veranschaulicht.



**Abbildung 4.** Verschiedene Arten von Mixed-Matrix-Membranen aus organischen/polymeren und anorganischen Materialien: a) Anorganische Füllstoffe, einschließlich Nanofüllstoffen, in der oberen Rückhalteschicht; b) anorganische Füllstoffe sowohl in der Rückhalteschicht als auch im Substrat; c) Polymerschicht auf einem porösen keramischen Substrat; d) bei tiefer Temperatur auf ein poröses Polymersubstrat aufgewachsene keramische/anorganische Schicht.

Ein Ansatz besteht darin, aufrecht stehende Kohlenstoffnanoröhren(CNT)-Bündel in eine Polymermatrix einzubetten oder einen CNT-„Wald“ auf einem makroporösen keramischen Substrat aufwachsen zu lassen.<sup>[66]</sup> Variierende Porengrößen von kleiner als 1 nm bis größer als 100 nm eröffnen Möglichkeiten für unterschiedliche Anwendungen, darunter Entsalzung und Mikrofiltration. Mixed-Matrix-Membranen auf Basis von Kohlenstoffmaterialien wie CNTs und Graphen befinden sich noch in der Frühphase ihrer Entwicklung, sind aber äußerst erfolgversprechend, wie auch durch mehrere Simulationsstudien bestätigt wurde.<sup>[67]</sup> Polymermembranen wurden über Jahrzehnte hinweg erforscht und weiterentwickelt, der schwierige intrinsische Kompromiss zwischen Selektivität und Permeabilität<sup>[68]</sup> wurde indes noch nicht gelöst. Anorganische Membranen gerieten aufgrund der teuren großtechnischen Produktion defektfreier Membranen ins Hintertreffen, obwohl anorganische nanoporöse Membranen das Potenzial haben, gleichzeitig eine hohe Selektivität und Permeabilität zu erzielen. Demzufolge sind Mixed-Matrix-Membranen bestehend aus nanoporösen anorganischen Partikeln in einer Polymermatrix höchst attraktiv, da sie die einfache Verarbeitbarkeit von Polymeren mit der höheren Selektivität und Permeabilität anorganischer Materialien vereinen. Eindimensionale poröse Füllstoffe wie CNTs<sup>[67a,69]</sup> und anorganische Nanoröhren<sup>[70]</sup> wurden in Po-

lyermembranen integriert und für Anwendungen in der Entsalzung, Gastrennung und Pervaporation genutzt. Zweidimensionale poröse Füllstoffe, insbesondere Zeolithe, wurden in Entsalzungsmembranen eingeführt<sup>[30]</sup> (siehe Abschnitt 2.2). Der zweite wichtige zweidimensionale Füllstoff ist Graphen, dessen wohl interessanteste Anwendung in der Entsalzung liegt. Für die Gastrennung ist Graphen ungeeignet, da es luftundurchlässig, aber wasserdurchlässig ist.<sup>[71]</sup> Es wurde gezeigt, dass Mixed-Matrix-Membranen mit nanoporösen Füllstoffen ein breites Spektrum von Molekülen (von Protonen bis Kohlenwasserstoffen) mit einer viel höheren Permeabilität und Selektivität als herkömmliche Membranen trennen.<sup>[72]</sup> Der Schwerpunkt der Forschung wird eindeutig in der Synthese neuartiger Mixed-Matrix-Membranen liegen, allerdings wird der zukünftige Erfolg auch von Methoden zur gleichmäßigen Verteilung und Exfolierung der Nanopartikel in der Membranismatrix sowie einem besseren Verständnis der Mechanismen der selektiven Permeation in Gegenwart von Nanofüllstoffen abhängen.

## 2.7. Oberflächenmodifizierte Membranen

Die Trennleistung einer Membran hängt nicht nur von ihrer Oberflächenporenstruktur, sondern auch von ihren Oberflächeneigenschaften ab. So ist Fouling ein häufiges Problem, welches mit der Wechselwirkung zwischen Schmutzstoffen im Zulaufstrom mit der Membranoberfläche zusammenhängt. Es gibt mehrere Ansätze, um Membranfouling zu reduzieren: 1) Funktionalisierung der Membranoberfläche, entweder um unerwünschte Wechselwirkungen wie Adsorption oder Adhäsion zu minimieren, die Membranfouling bei der Flüssigkeitsfiltration oder Membranbenutzung im MD-Verfahren verursachen, oder um zusätzliche Wechselwirkungen wie Affinität, Ansprechempfindlichkeit oder katalytische Eigenschaften zur Verbesserung der Trennung oder zur Erzeugung einer neuen Trennfunktion einzubringen;<sup>[73]</sup> und 2) gezielte Einstellung der Charakteristika der Oberflächenporen (Größe und Verteilung), damit die Membran an die unterschiedlichen Anforderungen an die Trennung (von Ultrafiltration bis Nanofiltration) angepasst werden kann.<sup>[74]</sup> Wichtige Methoden zur Modifizierung sind Pfpolymerisation, klassische chemische Behandlung, chemische Vernetzung und Oberflächenbeschichtung. Ein umfassender Überblick über Methoden zur Oberflächenfunktionalisierung von Membranen findet sich bei Ulbricht.<sup>[73]</sup> Einige weitere Übersichtsartikel zur Oberflächenmodifizierung von Membranen liegen vor.<sup>[75]</sup>

*Pfpolymerisation* bezeichnet die kovalente Anbindung eines Monomers oder Polymers an die Membranoberfläche. Um den Vorgang auszulösen, muss die Oberfläche durch chemische Initiatoren oder verschiedene Arten von Bestrahlung, z. B. UV-,<sup>[76]</sup> Plasma-<sup>[77]</sup> oder Ionenstrahlen,<sup>[78]</sup> aktiviert werden, um aktive Stellen am Polymergerüst der Membranoberfläche zu erzeugen. Im nächsten Schritt wird die aktivierte Oberfläche den Monomeren ausgesetzt, die dort polymerisieren. Die Oberflächeneigenschaften der resultierenden Membran werden im Wesentlichen durch die aufgepfropfte Polymerschicht bestimmt. So wendeten Akbari

et al. beispielsweise eine UV-induzierte Pfpolymerisation an, um Hohlfasermembranen aus Polyethersulfon (PES) unter Verwendung von *p*-Styrolsulfonat als Vinylmonomer zu modifizieren.<sup>[79]</sup> Die sich daraus ergebende NF-Membran besitzt eine negativ geladene selektive Schicht, die für die Behandlung von Lösungen anionischer Farbstoffe geeignet ist.<sup>[79]</sup> Pfpolymerisation von Methacrylsäure wurde verwendet, um die Membranhydrophilie zu erhöhen und negative Ladungen auf die Membranoberfläche zu übertragen.<sup>[80]</sup> Eine Celluloseacetat-Membran wurde durch strahlungsinduzierte Pfpolymerisation von Styrol modifiziert, um die hydrophile in eine hydrophobe Oberfläche umzuwandeln.<sup>[81]</sup> Yang et al. modifizierten PVDF-Membranen durch Plasmastrahlung mit dem Monomer 1H,1H,2H,2H-Perfluordecylacrylat. Der Kontaktwinkel der Membran stieg von 88° auf 105°, was günstiger für MD-Anwendungen ist.<sup>[82]</sup>

*Klassische chemische Behandlung*, wie Sulfonierung, Nitrierung, Säure/Base-Behandlung, Behandlung mit organischen Lösungsmitteln usw., wird bei UF- und RO-Membranen entweder zur Verengung oder zur Aufweitung der Oberflächenporen breit angewendet. Solche Methoden werden außerdem genutzt, um die Membranoberfläche für die Weiterbehandlung chemisch reaktiv zu machen.<sup>[83]</sup> Beispielsweise wurden UF-Flachfolienmembranen aus Polysulfon durch Nitrierung mit NO und NO<sub>2</sub> und anschließende Aminierung in NF-Membranen umgewandelt.<sup>[84]</sup> Polyamid(PA)-Kompositmembranen für die RO wurden unter Verwendung von protischen Säuren modifiziert, um die Carbonylgruppen zu hydrolysieren und die quervernetzte Struktur zu öffnen, was zu mehr Ladungen und einem erhöhten Wasserdurchfluss führte.<sup>[85]</sup> Allerdings sollte die Langzeitbeständigkeit der mit diesem Verfahren hergestellten Membranen geprüft werden, da die harschen Behandlungsbedingungen die Membran schädigen können.

*Chemische Quervernetzung* ist ein gängiges Behandlungsverfahren, das auf der Membranoberfläche angewendet wird, um die Polymerketten miteinander zu verbinden und damit die Porengröße zu verkleinern und/oder zusätzliche funktionelle Gruppen auf die Membran zu übertragen. Je nach Funktionalität der Membranmaterialien sind mit der Auswahl eines geeigneten Quervernetzlers milde Behandlungsbedingungen möglich. So erhielten NF-Kompositmembranen auf der Basis von Polyvinylalkohol (PVA) durch Quervernetzung mittels Glutaraldehyd eine verbesserte chemische Beständigkeit.<sup>[86]</sup> Membranoberflächen auf Polyimid- oder Copolyimidbasis können mit Diaminen oder Polyaminen quervernetzt werden, um eine ähnliche Selektivität wie mit NF-Membranen zu erzielen. Der Mechanismus dieser Reaktion beinhaltet die Öffnung von Imidringen durch den Amin-Modifikator. Es wurde berichtet, dass die Polyimid-Flachfolienmembran P84 über die Amingruppen von verzweigtem Polyethylenimin (PEI) funktionalisiert wurde, um eine positiv geladene NF-Membran zu bilden.<sup>[87]</sup> Setiawan et al. beschrieben die Oberflächenmodifizierung von FO-Hohlfasermembranen aus Polyamidimid (PAI) durch Nachbehandlung mit einem Amin-terminierten Polyelektrolyten (Polyethylenimin).<sup>[88]</sup> Die resultierende Membran trug positive Ladungen und zeigte gute Rückhalteigenschaften und eine hohe Wasserpermeabilität. Ein ähnliches Verfahren

wurde auch angewendet, um hydrophobe MD-Membranen zu erhalten. Eine Aminverbindung mit einer endständigen langen Alkylkette, z. B. Octadecylamin, wurde als Modifizierungsreagens verwendet, um lange Alkylketten auf der Oberfläche und über den gesamten Querschnitt von PAI-Membranen zu erzeugen, wodurch die Hydrophobie der Membranen erhöht wurde.<sup>[89]</sup>

*Oberflächenbeschichtung* ist ein einfaches physikalisches Verfahren zum Aufbringen einer dünnen Schicht auf der Membranoberfläche, mit dem Ziel, die Oberflächenenergie zu erhöhen oder zu senken oder die Oberflächenrauigkeit zu verändern. Gugliuzza et al. stellten eine superhydrophobe Membran aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) durch Beschichten der Oberfläche mit einer dünnen Schicht aus Tetrafluorethylen (TFE) und 2,2,4-Trifluor-5-trifluormethoxy-1,3-dioxol her (Hyflon AD X60).<sup>[90]</sup> Die resultierende Membran war mit einem Kontaktwinkel bis zu 147° stark hydrophob. Vor kurzem stellten Lv et al. eine superhydrophobe Membranfaser aus PP durch Abscheidung einer rauen Schicht von gelöstem granuliertem PP auf der Membranoberfläche her.<sup>[91]</sup> Ein möglicher Nachteil dieser Methode ist jedoch die Instabilität der Beschichtung aufgrund der schwachen physikalischen Adsorption.

Für die Oberflächenmodifizierung von Membranen wird häufig eine Kombination von Methoden genutzt. Eine stark hydrophobe Membran aus Polyvinylidenfluorid-Hexafluorpropylen-Copolymer (PVDF-HFP) wurde durch Modifizierung mit 10 % Natriumhydroxid (NaOH) und anschließende Behandlung mit einem Lösungsgemisch aus Tetraethoxysilan (TEOS) und FS-10 erhalten, wobei eine Vergrößerung des Kontaktwinkels um etwa 30° erreicht wurde.<sup>[83]</sup> Zur Herstellung stark hydrophober Hohlfasermembranen aus PAI wurde ein Amin-funktionalisiertes Silan als Kupplungsreagens eingesetzt, um die Hydroxygruppen auf die Oberfläche der PAI-Membran über die Wechselwirkung der Imidgruppe mit dem Amin-Modifikator, der mit der perfluorierten Silanverbindung weiterreagierte, zu übertragen.<sup>[92]</sup> Durch plasmainduziertes Aufpfropfen von Polyethylenglykol und nachfolgende Tauchbeschichtung mit einer TiO<sub>2</sub>-Lösung wurde die Hydrophobie einer Membran aus Polyvinylidenfluorid (PVDF) wirksam verringert und somit die Leistung von MD-Membranen für ölhaltige Zulaufströme verbessert.<sup>[93]</sup> Ein weiteres Beispiel ist der direkte Einbau von fluoriertem Siliciumdioxid (fSiO<sub>2</sub>) in die Oberfläche einer PEI-Membran über eine Kombination aus chemischer Vernetzung und Sol-Gel-Prozessen unter Bildung von Hohlfasermembranen auf Basis organisch-anorganischer Komposite für Anwendungen in Membrankontakoren. Die Imidgruppe in der PEI-Polymerkette reagiert mit einem als Kupplungsmittel eingesetzten Amin-funktionalisierten Silan, wodurch sich die Silanolgruppen an die Membranoberfläche anlagern können und die behandelte Membran für die Reaktion mit der fSiO<sub>2</sub>-Vorläuferlösung aktiviert wird.<sup>[94]</sup>

## 2.8. Anorganische Membranen

Anorganische MF- und UF-Membranen wurden in den 70er Jahren in der Wasserindustrie eingeführt. Die ge-

bräuchlichsten Formen sind keramische Monolithe und Flatschichten. Derzeit stellen mindestens 15 Unternehmen weltweit keramische Membranen kommerziell her.<sup>[95]</sup> Typischerweise haben die Membranen drei Schichten – eine makroporöse Trägerschicht, eine Zwischenschicht zur Erzielung einer glatteren Grenzfläche und eine dünne Trennschicht. Sie werden mit einem mehrstufigen Verfahren erzeugt, das Extrusion oder Tauchbeschichtung und Sol-Gel-Verarbeitung einschließlich Kalzinieren und Sintern umfasst.<sup>[96]</sup> Die Materialien sind gewöhnlich Oxide von Al, Ti, Zr oder Si oder Komposite davon. Keramische Membranen besitzen einige attraktive Eigenschaften. Infolge der engen Porengrößenverteilungen der Vorstufen haben sie meist ebenfalls eine sehr enge Porengrößenverteilung, womit höhere Transmembranflüsse möglich sind. Sie sind außerdem mechanisch, chemisch und thermisch robuster als Polymermembranen. Ihr auf den ersten Blick größter Nachteil sind die hohen Investitionskosten, allerdings können die längere Lebensdauer und potenziell höheren Durchflüsse zu insgesamt günstigen Lebenszykluskosten führen. Keramische Membranen finden in Japan und zunehmend auch in Europa breite Anwendung zur Wasserbehandlung. Es wurden hohe Flüsse (> 200 L m<sup>-2</sup> h<sup>-1</sup>) demonstriert,<sup>[97]</sup> insbesondere in Verbindung mit einer Ozonisierung.<sup>[98]</sup> Auch wurden keramische NF-Membranen auf TiO<sub>2</sub>- und SiO<sub>2</sub>-Basis entwickelt.<sup>[95,99]</sup> Diese erzielen eine gute Rückhaltung von niedermolekularen organischen Verbindungen, allerdings verringert sich die Salzzückhaltung mit erhöhtem Salzgehalt, vermutlich weil elektrostatische Wechselwirkungen blockiert werden. Keramische Membranen haben eine zunehmende Bedeutung bei der Behandlung von Oberflächenwasser und bei einer Vielzahl von industriellen Anwendungen.<sup>[95]</sup> Neuere Anwendungen gibt es für die Vorbehandlung bei der SWRO und die Aufbereitung von Lagerstättenwasser. Umfangreiche Übersichten sind an anderer Stelle zu finden.<sup>[95,96]</sup>

Zeolithe sind Alumosilicat-Molekularsiebe, die ebenfalls für den Einsatz in Membrantrennungen untersucht wurden.<sup>[100]</sup> Gastrennungen haben die größte Aufmerksamkeit auf sich gezogen, doch es wurden auch Membranen auf Zeolithbasis für die Entsalzung entwickelt.<sup>[101]</sup> Bisher wurde eine akzeptable Salzzückhaltung erreicht (> 93 % bei NaCl), die Wasserdurchflüsse sind jedoch nicht zufriedenstellend. Eine kürzlich durchgeführte Moleküldynamiksimulation weist darauf hin, dass eine optimierte Zeolith-Dünnschicht viel höhere Transmembranflüsse erzielen könnte.<sup>[102]</sup> Die Entwicklung bei Zeolithmembranen war bislang eher träge, und die aussichtsreichsten Vertreter sind die in Abschnitt 2.2 beschriebenen Mixed-Matrix-TFNs.

## 3. Technische Herausforderungen

Die Zukunft der Membrantechnologie hängt nicht nur von Entwicklungen in der Materialwissenschaft und den Verfahren zur Membranherstellung ab. Die erfolgreiche Erschließung von Membranen der nächsten Generation erfordert vor allem auch Fortschritte in der Membrantechnik. In diesem Abschnitt werfen wir einen kurzen Blick auf einige Schlüsselfragen.

### 3.1. Modulentwicklung

Das Modul dient sowohl als Trägerelement für die Membran als auch für die Fluidführung der Eingangs- und Ausgangsströme. Durch die Fluidführung (mehr dazu in Abschnitt 3.2) müssen Druckabfälle bewältigt sowie Konzentrationspolarisation (CP) und Fouling eingeschränkt werden. Abbildung 5 veranschaulicht mit Querströmung (CF), Dead-End-Strömung (DE), Gegenströmung (CC) und Gleichströmung (CoC) die typischen Strömungsanordnungen bei Membranmodulen.

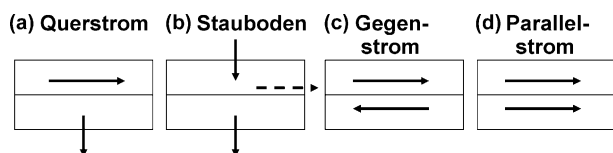


Abbildung 5. Typische Strömungsanordnungen in Membranmodulen.

Der Querstrommodus ist bei allen RO- und NF-Anwendungen und vielen MF- und UF-Anwendungen üblich. Die maßgebliche Rolle der Querströmung ist, auf der Membranoberfläche für eine Scherung zu sorgen, die den Rücktransport zurückgehaltener gelöster Stoffe fördert und eine Konzentrationspolarisation verringert. Der CP-Modul ( $M$ ) gibt das Verhältnis der gelösten Stoffe auf der Membranoberfläche zu denen im Bulkstrom wieder ( $M = C_w/C_b$ ). Bei der Entsalzung mittels RO beträgt  $M$  1.1–1.2, was bedeutet, dass der osmotische Druck auf der Membranoberfläche ( $\Pi_w$ ) 10 bis 20 % höher als in der Bulkflüssigkeit ist. Der für den RO-Prozess benötigte Druck ist abhängig von  $\Pi_w$ , wodurch es einen Anreiz zur Minimierung von  $M$  gibt. Hierin liegt die Herausforderung bei der Nutzung von UPMs mit dem Potenzial für zwei-, fünf- oder zehnmals höhere Transmembranflüsse als bei derzeitigen Membranen. Der entscheidende Parameter, der  $M$  bestimmt, ist die modifizierte Peclet-Zahl,<sup>[103]</sup> d.h. das Verhältnis von Transmembranfluss ( $J$ ) zu Stoffübergangskoeffizient der Grenzschicht ( $k$ ). Die eigentliche Herausforderung besteht also darin, den Quotienten  $J/k$  konstant zu halten, wenn höhere Flüsse angelegt werden. Wie in Abschnitt 3.2 erläutert, ist es nicht einfach,  $k$  genügend zu erhöhen, um den  $J$ -Wert auszugleichen.

Die häufigste Modulauführung bei der RO (und NF) ist das Spiralwickelmodul (SWM).<sup>[104]</sup> SWMs bestehen aus Flachfolienmembranen, die um ein zentrales Permeatrohr gewickelt werden. Zwischen den Blattelementen der Membranen positionierte Abstandhalter in den Strömungskanälen legen die Höhe der Strömungskanäle fest und erzeugen Wirbel, die den Stoffübergang ( $k$ ) verbessern. Eine Erhöhung der Querstromgeschwindigkeit kann zur Zunahme von  $k$  führen, allerdings ist es zurzeit unmöglich,  $k$  beispielsweise um das Fünffache zu erhöhen, um einen fünffach höheren Transmembranfluss auszugleichen (siehe Abschnitt 3.2). RO-Module werden auch als Hohlfasermembranmodul (HFM) ausgeführt, wobei eine große Zahl von Fasern in eine „Hülle-Röhre“-Anordnung eingekapselt wird. Der unter Druck gesetzte Zulaufstrom passiert die Hülle, und das Permeat tritt über

den Hohlraum aus. Um den hohen Aufgabedruck der SWRO standzuhalten, haben die Fasern einen kleinen Durchmesser ( $< 200 \mu\text{m}$ ) und relativ dicke Wandungen. Die Fasern werden gewickelt, um eine gute Strömungsverteilung zu fördern.<sup>[10]</sup> Sowohl bei SWM-Anwendungen als auch bei HFM-Anwendungen ist die Geometrie auf der Permeatseite entscheidend, da sie den dortigen Gegendruck beeinflusst. Der Permeatseitendruck verringert die Triebkraft, was im SWM zu einer mangelhaften Verteilung des Durchflusses und zu örtlich begrenztem Fouling führen kann.<sup>[104]</sup> Das Problem wäre bei UPMs mit erhöhten Transmembranflüssen noch verschärft, und in diesem Fall wäre eine gewisse Umgestaltung des SWM nötig. Ein bei UPM-Flüssen betriebenes HFM würde vermutlich kürzere Fasern benötigen, es sei denn, der Hohlraumdurchmesser könnte vergrößert werden, was aber viel stärkere Membranmaterialien erfordern würde. HFMs könnten jedoch attraktiv für UPMs mit verbesserter Fluidführung sein (siehe Abschnitt 3.2). Die oben erwähnten Aspekte gelten auch für die NF. Das Standard-RO-Modul hat einen Durchmesser von 8 inch (ca. 200 mm) und eine Länge von 40 inch (ca. 1000 mm). Es sind noch größere Module (mit 16 inch) im Handel erhältlich, und Module von 24 inch wären für größere SWRO-Anlagen interessant.<sup>[105]</sup> Der geforderte Nutzen größerer Module sind verringerte Investitionskosten. Bei größeren Modulen müssen jedoch die Strömungsverteilung und Druckabfälle stärker beachtet werden. Prinzipiell könnten noch größere Module entwickelt werden, allerdings stellt der Durchmesser des Druckbehälters eine Limitierung dar.

MF- und UF-Membranen werden am häufigsten in HFMs eingesetzt, obwohl bei einigen UF-Anwendungen (Milchwirtschaft usw.) SWMs genutzt werden. HFMs arbeiten sowohl im Querstrommodus als auch im Dead-End-Modus (Abbildung 5), wobei der zuerst genannte typisch für Membranbioreaktoren (blaseninduzierte Querströmung) ist und der andere für Wasserbehandlung oder -vorbehandlung, wo die Feststoffkonzentrationen gering sind; eine regelmäßige Rückspülung wird angewendet, um Materialablagerungen zu beseitigen. Die HFMs befinden sich entweder in einem Druckbehälter mit Zulauf in die Hülle oder das Lumen, oder sie werden in einen Behälter eingetaucht, und das Permeat wird durch Absaugen aus den Lumen entfernt.<sup>[106]</sup> MF- und UF-Membranen der aktuellen Generation weisen eine relativ hohe Wasserpermeabilität auf und könnten möglicherweise bei höheren Flüssen eingesetzt werden, sofern die Konzentrationspolarisation besser beherrschbar wäre (siehe Abschnitt 3.2). Der andere Faktor, der zu einer besseren Toleranz höherer Transmembranflüsse führen könnte, wäre die Entwicklung von isoporösen Membranen (siehe Abschnitte 1.3 und 2.5). Tatsächlich wird das große Anwendungspotenzial anorganischer MF- und UF-Membranen bei hohen Durchflüssen teilweise auf die engere Porengrößenverteilung bei anorganischen Membranen zurückgeführt. Anorganische Membranen können außerdem mit starken Oxidationsmitteln gekoppelt werden, um organisches Fouling zu bekämpfen.<sup>[107]</sup> Anorganische Membranen sind gewöhnlich multiporöse Monolithe, und dieser Ansatz wurde mit einigem Erfolg auf Polymermembranen übertragen,<sup>[108]</sup> um höhere Festigkeit und Integrität zu erzielen.



FO-Module sind anspruchsvoll, da der FO-Prozess eine Querströmung auf beiden Seiten der Membran erfordert; Gegenstrom (Abbildung 5c) wird bevorzugt. FO-Flachfolienmembranen wurden zu SWMs mit Abstandhaltern und Leitblechen auf der Zulauf- und Abzugseite assembliert. Die SWM-Ausführung ist jedoch möglicherweise nicht optimal, da das Fehlen eines signifikanten Arbeitsdrucks eine flache Geometrie erlauben würde. Dort wäre die HFM-Ausführung von Vorteil, und leistungsfähige FO-Hohlfasermembranen wurden entwickelt.<sup>[11]</sup> Die Fluidführung auf der Hüllenseite muss sehr effektiv sein, z.B. durch geordnete Faserpackungen, Zweiphasenströmungen usw. (siehe auch Abschnitt 3.2).<sup>[109]</sup> PRO mittels modifizierter FO-Membranen (siehe Abschnitt 1.3) bringt das zusätzliche Problem erheblicher Druckdifferenzen über die Membran mit sich. Es kann Membrandeformation auftreten, welche die Leistung beeinträchtigt.<sup>[110]</sup> Soll die SWM-Architektur für PRO genutzt werden, müssen die Abstandhalter in den Kanälen umgestaltet werden, um eine zusätzliche Stützung zu liefern, oder die Membran selbst muss verstärkt werden, ohne die Leistung zu beeinträchtigen. Die HFM-Ausführung würde die mechanische Gestaltung vereinfachen, allerdings müssten die Fasern verfestigt werden, um Drücken von 25 bar standzuhalten.

Das MD-Verfahren kann in verschiedenen Modi betrieben werden:<sup>[14]</sup> Direktkontakt-MD (DCMD), Vakuum-MD und Luft- oder Spülgas-MD. Bei der DCMD erfolgt die Flüssigkeitsströmung auf beiden Seiten der Membran (Abbildung 5c), ähnlich wie bei der FO, und deshalb erfordert die Fluidführung auf der Hüllenseite besondere Aufmerksamkeit.<sup>[109]</sup> Die Vakuum-MD wird gegenwärtig in Flachfolienausführung vermarktet, doch ein HFM-Konzept könnte attraktiv sein.<sup>[111]</sup> Bisher wurde nicht endgültig geklärt, welches die optimale Strategie für die kommerzielle MD ist (DCMD oder VMD, Flachfolie oder Hohlfaser).

Die ED basiert auf Flachfoliengeometrie mit Strömung auf beiden Seiten der Membran (Diluat und Konzentrat) im Gleichstrommodus (Abbildung 5d). Die Strömungskanäle sind eng (0.5–2 mm), um den elektrischen Widerstand zu minimieren. Abstandhalter, wie im SWM für die RO verwendet, werden genutzt, um die Strömungsverteilung zu fördern und für einen guten Stoffübergang durch die Grenzschicht zu sorgen. Die Leistung der ED kann durch die Grenzstromdichte ( $i_{\text{lim}}$ ) beeinträchtigt sein – das ist der Strom, über den hinaus die Konzentrationspolarisation zu Problemen wie Teilung des Wasserstroms, erhöhtem elektrischem Widerstand usw. führt.<sup>[15]</sup> Der Wert von  $i_{\text{lim}}$  ist direkt proportional zum Stoffübergangskoeffizienten  $k$ , was nahelegt, dass wirksamere Abstandhalter oder andere Strategien zur Förderung des Stoffübergangs entwickelt werden müssen (siehe Abschnitt 3.2).

### 3.2. Fluidmechanik

Für den optimalen Einsatz einer Membran muss der Zulaufstrom gleichmäßig über die Membranoberfläche verteilt werden. Bei Querströmung (Abbildung 5a), Gegenströmung (Abbildung 5c) und Gleichströmung (Abbil-

dung 5d) muss die strömungsinduzierte Scherung den Einfluss der Konzentrationspolarisation begrenzen. Für die Gegenströmung (bei FO und DCMD angewendet) und Gleichströmung (bei ED angewendet) sind die Anforderungen an die Ablaufseite ähnlich der Zulaufseite. Die Ablaufseite der Membran bei Querströmung und Dead-End-Strömung (Abbildung 5b) muss das Permeat ohne wesentlichen Druckabfall ( $\Delta P_{\text{Permeat}}$ ) ableiten können. Um die zukünftigen Anforderungen an die Zulaufseite zu veranschaulichen, die sich aus die Einführung neuer UPMs mit zwei- bis fünfmal höheren Flüssen ergeben werden, betrachten wir einmal das Spiralwickelmodul (SWM). Wie in Abschnitt 3.1 erwähnt, ist der entscheidende Parameter zur Einschränkung der Konzentrationspolarisation die modifizierte Peclet-Zahl ( $J/k$ ). Der Stoffübergangskoeffizient der Grenzschicht kann durch eine höhere Querstromgeschwindigkeit ( $u_x$ ) erhöht werden, damit steigt aber auch der Druckabfall im Strömungskanal ( $\Delta P_{\text{Kanal}}$ ). Herkömmliche Abstandhalter haben die folgenden Eigenschaften:<sup>[104a]</sup>

$$k = f(\text{Re})^{0.5}, \Delta P_{\text{Kanal}} = f(\text{Re})^{1.8}, \text{ wobei } \text{Re} = f(u_x)^{1.0} \quad (1)$$

Demzufolge erfordert die Verdopplung von  $k$  eine Ver vierfachung von  $u_x$ , entsprechend einer 12-fachen Erhöhung von  $\Delta P_{\text{Kanal}}$ . Eine fünffache Erhöhung von  $k$  würde zu einer nicht praktikablen 300-fachen Erhöhung von  $\Delta P_{\text{Kanal}}$  führen. Verbesserte Kanalabstandhalter befinden sich mit Unterstützung von CFD-Simulationen in der Entwicklung,<sup>[112]</sup> doch selbst eine Verdopplung von  $k$  ohne nachteilige Wirkung auf  $\Delta P_{\text{Kanal}}$  erscheint schwierig. Welche anderen Optionen stehen zur Erhöhung von  $k$  zur Verfügung? Die Lösung könnte eine instationäre Scherung unter Anwendung von Schwingungen, Zweiphasenströmung oder Pulsationen sein,<sup>[109,113]</sup> die potenziell zu einem zweifachen oder sogar fünffachen Stofftransport mit geringem Energienachteil führen könnte. Solche Steigerungen könnten allerdings bei SWM- und noch wahrscheinlicher bei HFM-Geometrien schwer zu erreichen sein.<sup>[113]</sup> Letztendlich heißt das, dass UPM-basierte RO- und NF-Anwendungen der nächsten Generation möglicherweise eine völlig andere Modulausführung für den Betrieb bei erhöhten Durchflüssen erfordern.

Bei Niederdruckmembranverfahren (MF, UF) sind die Techniken mit instationärer Scherspannung zur Bekämpfung von Fouling bereits gut erschlossen, insbesondere der Vorteil der Blasenströmung. Noch größere Vorteile verheißt der Einsatz schwingender Hohlfasern.<sup>[114]</sup> Zukünftige Anwendungen dieser Schwingungstechniken sind wahrscheinlich, z.B. auch in anaeroben Membranbioreaktoren (MBRs), wo Blasenbildung schwierig ist. Die Ablaufseite (Abbildung 5a,b) kann auch Probleme infolge des Druckabfalls schaffen, der durch die Ableitung des Permeats aus dem Modul erzeugt wird. So kann beispielsweise in einem eingetauchten MF- bzw. UF-Modul mit Hohlfasern der Druckabfall auf der Permeatseite ( $\Delta P_{\text{Permeat}}$ ) eine mangelhafte Verteilung der Triebkraft und der Bereiche mit hohem und geringem Transmembranfluss bewirken.<sup>[115]</sup> Dies wird durch einen erhöhten „mittleren“ Transmembranfluss und bei langen Fasern mit kleinem Durchmesser verschärft. Modul- und Fasergeometrie müssen deshalb optimiert werden. Diese

Aspekte der Strömungsverteilungen, Beherrschung der Konzentrationspolarisation und der Druckabfälle im Modul gelten für alle Membranverfahren zur Wasseraufbereitung und werden bei höheren Durchflüssen anspruchsvoller.

Bei der ED treten ähnliche Probleme des Stoffübergangs auf wie bei der RO, abgesehen davon, dass die Flachfoliengeometrie die einzige Option ist. Um  $k$  zu verbessern, sind bessere Abstandhalter und/oder eine instationäre Flüssigkeitsströmung erforderlich. Es wurde gezeigt, dass die Anwendung von Blasenströmung, ohne Abstandhalter, verbesserte Grenzstromdichten  $i_{\text{lim}}$  ergab.<sup>[116]</sup>

### 3.3. Antifouling-Strategien

Fouling stellt eine erhebliche Schwachstelle beim Einsatz von Membranen dar, und vollständig zu verhindern ist es wohl nicht. Antifouling-Membranen bleiben ein Ziel (Tabelle 2), und einige Fortschritte wurden mit der Entwicklung glatterer, hydrophilerer Oberflächen oder der Anwendung von Polymerbürsten erzielt.<sup>[117]</sup> Eine Herangehensweise zur Bekämpfung von Biofouling ist die Verwendung von Membranen und/oder Abstandhaltern mit antibakteriellen Eigenschaften.<sup>[118]</sup> Biomimetik könnte eine andere künftige Strategie sein. Biofilme bilden sich über Quorum Sensing und Dispersion unter Beteiligung chemischer Trigger. Biomimetische Strategien beinhalten auch die Kontrolle dieser Trigger. Zum Beispiel produzieren quorumhemmende Bakterien Enzyme, die das Biofouling in MBRs verringern<sup>[119]</sup> und auch für RO-Anwendungen getestet werden. Stickstoffmonoxid ist ein Dispersionstrigger, und es wurde nachgewiesen, dass es Biofouling in der RO hemmt.<sup>[120]</sup> Die Vorbehandlung bei der SWRO ist ein wesentlicher Bestandteil der Bekämpfung von Biofouling bzw. Fouling. Um den Gesamtenergieverbrauch in SWRO-Anlagen zu senken, gibt es den Anreiz, den Energieverbrauch bei der Vorbehandlung zu minimieren (gegenwärtig 10–15 % des Gesamtverbrauchs). Küstenbrunnen liefern bei geringem Energieaufwand Wasser von sehr guter Qualität, können aber geologisch problematisch sein. Einfache technische Systeme, die biologische Behandlung und Schwerkraft-Membranfiltration kombinieren, könnten geeignete Ansätze für die Senkung des Energieverbrauchs sein.<sup>[121]</sup>

### 3.4. Systeme und Verfahren

In diesem Abschnitt erfolgt eine kurze Erörterung „intelligenter“ Systeme, neuer Verfahrenstechnik und verschiedener technologischer Voraussetzungen, die sich auf zukünftige Membrananwendungen auswirken könnten.

Der Einfluss von Fouling kann durch Kenntnis der Fouling-Neigung des Zulaufstroms und/oder der Beschaffenheit des Systems reduziert werden. Online-Monitoring kann diese Informationen liefern, einschließlich einer telemetrischen Bedienung. Beispielsweise können Sensoren in einer in einem Seitenstrom befindlichen „Informationszelle“, die unter den gleichen Bedingungen wie die Anlage arbeitet, präventive Fouling-Daten liefern; solche Sensoren arbeiten auf der Basis

von Ultraschall-Zeitbereichsreflektometrie (UTDR),<sup>[122]</sup> elektrischer Impedanzspektroskopie (EIS)<sup>[123]</sup> und der optischen Detektion beginnender Ablagerungen.<sup>[124]</sup> Die Membrantechnologie eignet sich ideal für den dezentralen Betrieb,<sup>[125]</sup> und es wird mit einem Wachstum bei diesen Anwendungen gerechnet.

In der SWRO und Brackwasser-RO sind die Kaskadenausführungen fest etabliert.<sup>[2b]</sup> Mit der Einführung von UPMs gäbe es jedoch durch das Arbeiten nahe dem osmotischen Druck potenzielle Energieeinsparungen<sup>[126]</sup> von 20 bis 30 % – erreichbar durch ein mehrstufiges Verfahren, in dem der Druck schrittweise gesteigert wird,<sup>[2a]</sup> oder durch ein Chargenverfahren mit kontinuierlich ansteigendem Druck (Entsalzung im geschlossenen Kreislauf (CCD, closed-circuit desalination)).<sup>[127]</sup> Eine andere in der Entwicklung befindliche Option ist ein kombiniertes Rückfluss-Rezyklierungs-Verfahren, mit dem osmotische Druckdifferenzen beeinflusst werden und eine zusätzliche Produktrückführung ohne zusätzlichen Druck realisiert werden kann.<sup>[128]</sup>

Erneuerbare Energien könnten im Bereich Membranen und Wasser künftig einen wichtigen Platz einnehmen.<sup>[125b]</sup> So werden in Australien einige große RO-Entsalzungsanlagen indirekt durch Windkraft angetrieben, und eine durch Wellenkraft angetriebene RO-Demoanlage befindet sich in der Evaluierung.<sup>[129]</sup> In Gegenden mit reichlicher Sonneneinstrahlung kann eine kleine RO-Anlage auch mit Photovoltaik betrieben werden.<sup>[130]</sup> Die MD ist ein thermisch betriebenes Verfahren und kann mit Abwärme oder Solarenergie mit geringem Einsatz an elektrischer Energie betrieben werden.<sup>[131]</sup> In ähnlicher Weise kann mittels FO Wasser aus verunreinigten Quellen unter Anwendung der thermischen Regenerierung der Sog erzeugenden Solute entsalzt oder aufbereitet werden. Die Technologie beinhaltet auch den Einsatz von thermolytischer Ammoniumcarbonatlösung, die durch Destillation aufbereitet werden kann;<sup>[132]</sup> diese Lösung zur Erzeugung eines Sogs wird bei der Behandlung von Lagerstättenwasser kommerziell genutzt. Es wurden außerdem thermoresponsive Polymere entwickelt, welche die Kapazität für einen ausgeprägten osmotischen Sog haben und durch Temperaturwechsel regeneriert werden.<sup>[133]</sup>

## 4. Ausblick

Die angesichts einer zunehmenden Wasserknappheit dringende Notwendigkeit der Bereitstellung größerer Mengen an Trink- und Nutzwasser bedeutet eine höhere Abhängigkeit von Wasseraufbereitungstechnologien. Es gibt zwei unerschöpfliche Quellen von Wasser: das Meer und Brauchwasser (Abwasser). Membranen bieten die am besten realisierbare Option zur Aufbereitung von Wasser aus diesen Quellen, was bedeutet, dass Wassertechnologien auf Membranbasis für die Zukunft der Gesellschaften weltweit eine entscheidende Rolle spielen werden. Dies liefert einen immensen Anreiz für verbesserte Membranverfahren mit geringeren Kosten und unter Minimierung des Energieverbrauchs. In diesem Abschnitt wagen wir eine Vorausschau für verschiedene Membranverfahren, die für die Gewinnung von gereinigtem Wasser von Bedeutung sind. In Tabelle 3 sind

mögliche Perspektiven – kurzfristige (5 bis 10 Jahre) und längerfristige (10 bis 20 Jahre) – zusammengefasst; technische Fortschritte und in der Entwicklung begriffene Anwendungen werden aufgezeigt. Für eine kommerzielle Betrachtungsweise bezüglich Marktpotenzial, Anwendungen und Patentsituation verweisen wir auf Lit. [5].

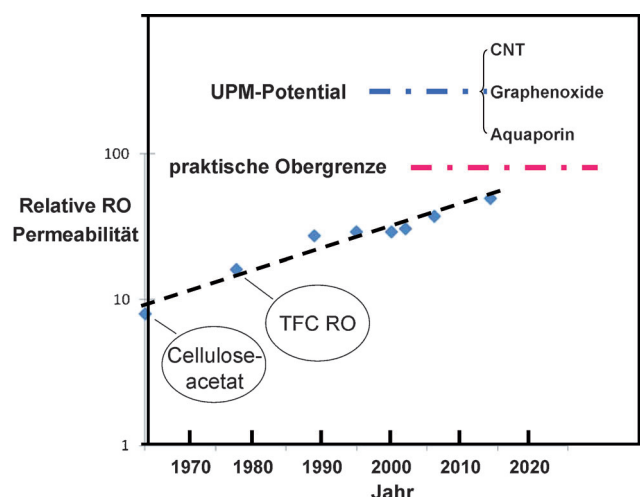
#### 4.1. Umkehrmose und Nanofiltration

Die Entsalzung mittels RO hat in den letzten 50 Jahren ständige Verbesserungen erfahren. Birkett und Truby schlugen einen Bewertungsfaktor (FoM, „figure of merit“) basierend auf Transmembranfluss, Salzdurchgang, Modulkosten

und Lebensdauer vor. Ausgehend von einem Basiswert von  $FoM = 1$  im Jahr 1978 wurde 2006 ein Wert von 480 erreicht, und es scheint, dass sich der Aufwärtstrend hin zu kostengünstigeren und besseren Modulen fortzusetzen.<sup>[134]</sup> Es ist von Interesse, die Entwicklungstrends beim Transmembranfluss (der Permeabilität) zu betrachten. In Abbildung 6 wurden die normierten Durchflussdaten aus der FoM-Analyse verwendet, einbezüglich früherer Daten mit Celluloseacetat und neuerer Verbesserungen. Die relative Permeabilität bei RO-Anwendungen ist im Laufe von rund 50 Jahren um eine Größenordnung gestiegen, und die Annahme ist begründet, dass sich dieser Trend fortsetzen könnte. Neuartige Chemie und Materialien (CNTs, Graphenoxid, Aquaporine) versprechen weitere kurz- und langfristige Steigerungen der

**Tabelle 3:** Mögliche Perspektiven für Membranverfahren in der Wasserindustrie.

Verfahren	Kurzfristig (5–10 Jahre)	Längerfristig (10–20 Jahre)
RO und NF	<ul style="list-style-type: none"> <li>schrittweise Erhöhung der Permeabilität (neuartige Chemie, gemischte Matrix usw.)</li> <li>Kostensenkung</li> <li>chemisch widerstandsfähigere Membranen</li> <li>SWM-Entwicklung (Abstandhalter, Größe)</li> <li>Systementwicklung (CCD, Kaskaden)</li> <li>verbesserte Strategien gegen Biofouling</li> <li>Einführung von Sensoren für das Online-Monitoring von Fouling</li> <li>Direkte Wiederverwendung als Trinkwasser</li> <li>NF/RO- und FO/RO-Kombinationen</li> <li>NF-Hohlfasermembranen für die Wasserbehandlung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>verbesserte Membranen (hin zu UPMs)</li> <li>(möglicher) Wechsel zu HFMs mit UPMs</li> <li>(mögliche) Anwendung von Schwingungen usw. bei HFMs</li> <li>chemisch robuste RO- und NF-Membranen</li> <li>vernachlässigbares Biofouling</li> <li>intelligente Module (eingebaute Sensoren)</li> <li>Etablierung der direkten Trinkwassergewinnung</li> <li>Verknüpfung von SWRO und Aufbereitungsanlagen</li> </ul>
UF und MF	<ul style="list-style-type: none"> <li>Membran- und Modulentwicklung</li> <li>Kostensenkung</li> <li>verstärkte Verwendung keramischer Membranen</li> <li>zunehmende Vorbehandlung für SWRO</li> <li>schwingende Systeme als Nischenanwendung</li> <li>responsive Membranen als Nischenanwendung</li> <li>energiearme gravitationsgetriebene UF (entlegene Regionen, Entwicklungsländer)</li> <li>verstärkte Dezentralisierung (Telemetrie)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Verfügbarkeit isoporöser Membranen</li> <li>Standardisierung von Modulen</li> <li>wesentliche Rolle keramischer Membranen</li> <li>Vorbehandlung mittels UF oder MF für SWRO</li> <li>verbreitete Anwendung schwingender Systeme</li> <li>breite Nutzung responsiver Membranen</li> </ul>
MBRs	<ul style="list-style-type: none"> <li>kommerzielle Anwendung anaerober MBRs</li> <li>verbesserte Rückgewinnung von (phosphorhaltigen) Nährstoffen</li> <li>Kombination von MBR und RO für die Aufbereitung</li> <li>Schwingungen usw. zur Bekämpfung von Fouling</li> <li>verstärkte Dezentralisierung (Telemetrie)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Etablierung anaerober MBRs</li> <li>Verknüpfung von AnMBR und RO (mit Rückgewinnung phosphorhaltiger Nährstoffe)</li> <li>MBRs mit hoher Rückhaltung</li> </ul>
MD	<ul style="list-style-type: none"> <li>Optimierung von Membranen und Modulen</li> <li>Anwendung eher in Nischenbereichen (entlegene Regionen, industrielle Wiederverwendung, erneuerbare Energie)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ermittlung der besten Membran/des besten Moduls</li> <li>Etablierung der MD beim flüssigkeitsfreien Austrag</li> </ul>
FO und PRO	<ul style="list-style-type: none"> <li>Optimierung von Membranen und Modulen</li> <li>Entwicklung geeigneter Solute zur Sog-Erzeugung</li> <li>Rationalisierung von Anwendungen (FO und RO, Abwasser, Fertigung, erneuerbare Energie)</li> <li>PRO zur Nutzung der osmotischen Energie aus der SWRO/RO-Aufbereitung</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Ermittlung der besten Membran/des besten Moduls</li> <li>weitverbreitete Anwendung (vorhandene oder künstliche Solute zur Sog-Erzeugung)</li> <li>Komponente in FO/RO unter Zuführung von Meer- und Brauchwasser</li> </ul>
Membran-kontaktor	<ul style="list-style-type: none"> <li>Verknüpfung mit AnMBRs zur Rückgewinnung und Aufwertung von Biogas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>etablierte Rolle in Nischenanwendungen</li> </ul>
ED	<ul style="list-style-type: none"> <li>Optimierung von Membranen und Modulen</li> <li>Verknüpfung mit EDI zur Entsalzung</li> <li>Kopplung an erneuerbare Energien</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>etablierte Rolle in Nischenanwendungen</li> </ul>



**Abbildung 6.** Zeitliche Evolution der relativen Permeabilität beim RO-Verfahren.

Permeabilität. Abbildung 6 veranschaulicht auch, dass das ultimative Potenzial dieser UPM-Materialien die praktische Obergrenze, die von der Fluidmechanik und Membranmodultechnik gesetzt wird, übertrifft (siehe Abschnitte 3.1 und 3.2). Das bedeutet, dass Bemühungen zur Entwicklung defektfreier Schichten aus ausgerichteten CNTs, Aquaporinen oder Graphenoxid gar nicht nötig sein könnten. Ein wahrscheinlicheres Szenario ist, dass Mixed-Matrix-Membranen, die auf diesen neuen Materialien als Füllstoffe in geeigneten Polymerfolien basieren, die notwendige Leistung erzielen werden. In etwa 10 Jahren wird vermutlich die Grenze der Permeabilität bei der RO, selbst bei modernster Hydrodynamik, erreicht sein. Auf längere Sicht könnte das Potenzial von UPMs eine Rückkehr zu Hohlfasermembranen (HFMs) bewirken, da diese Geometrie für eine neuartige Hydrodynamik (Schwingungen usw.) günstiger ist.<sup>[113]</sup> Es gibt zwei wesentliche Herausforderungen an eine neue HFM-RO-Generation: Erstens die Herstellung von Hohlaser-UPMs, am besten mit TFC-Strukturen auf der Außenhaut, und zweitens die erfolgreiche Entwicklung der nötigen Module und Verfahrensweisen, um eine zwei- bis fünffache Erhöhung von  $k$  zu erreichen (siehe Abschnitt 3.2). HFMs sind eine realistische Perspektive für die Zukunft, aber auch die Entwicklung der SWMs wird sicher weitergehen, insbesondere hinsichtlich Modulgröße<sup>[105]</sup> und optimierter Ausführungen von Abstandhaltern.<sup>[104b]</sup>

Bemühungen um die Senkung des Energiebedarfs bei der SWRO werden vermutlich in einigen Änderungen der Systemausführung resultieren, wobei ein Betrieb nahe dem osmotischen Druck Energieeinsparungen ermöglichen sollte; zwei Herangehensweisen sind das CCD-Konzept<sup>[127]</sup> und mehrstufige Verfahren.<sup>[2a]</sup> Durch die Anwendung eines Rückfluss-Rezyklierungs-Verfahrens<sup>[128]</sup> könnte die Rückführung ohne zusätzliche Energiezufuhr gesteigert werden. Andere Methoden zur Verringerung des Energieeinsatzes umfassen die Kombination von FO und RO, wobei Meerwasser mit mittels FO vorbehandeltem Brauchwasser verdünnt wird.<sup>[135]</sup> Dieser Ansatz wird vermutlich weitere Ver-

breitung finden, da das Konzept der direkten trinkbaren Wiederverwendung (DPR, direct potable reuse) zunehmend interessant wird.<sup>[136]</sup> Bezüglich des Energieverbrauchs benötigt das Verfahren zur Aufbereitung von Brauchwasser (herkömmliches Belebtschlammverfahren + UF + RO + UV) tatsächlich nur 50 % der bei der SWRO eingesetzten Energie. Die Strategie für die Zukunft sollte SWRO mit anschließenden DPR-Zyklen sein.

Durch Biofouling verursachte Ineffizienzen werden zunehmend überwunden, und man darf die Prognose stellen, dass RO-Anlagen der Zukunft mit vernachlässigbarem Biofouling arbeiten werden. Aussichtsreiche Strategien zur Bekämpfung von Biofouling sind die Verwendung beschichteter Membranen oder Abstandhalter,<sup>[118]</sup> Biomimikry,<sup>[119,120]</sup> Nährstofflimitierung,<sup>[121]</sup> osmotische Rückspülung und Spülung mit Luft. Allerdings gibt es auch skeptische Stimmen, die besagen, dass „das Ungeziefer immer gewinnt“.<sup>[137]</sup> Online-Monitoring wird eine wichtige Rolle bei der Bekämpfung von Fouling und Verfahrensoptimierungen spielen, ebenso wie „intelligente“ Module mit eingebauten Sensoren, die Druck- und Durchfluss autonom steuern.

NF-Membranen werden typischerweise als Dünnschichtkomposite in Spiralwickelmodulen verwendet. Ihre Hauptanwendung ist die Entfernung natürlicher organischer Stoffe aus Wasser und die Wasserenthärtung. Sie werden außerdem als Vorbehandlung für die thermische Entsalzung zur Entfernung von Kesselsteinbildnern eingesetzt; eine ähnliche Rolle könnte die NF als Vorbehandlungsmethode für RO-Anwendungen spielen. Eine potenzielle Anwendung im Rückfluss-Rezyklierungs-Verfahren ist die Verbesserung der Rückführung ohne zusätzlichen Druck.<sup>[128]</sup> Eine weitere zu erwartende Entwicklung ist die Anwendung neuartiger NF-Hohlfasermembranen für die Wasserenthärtung.<sup>[138]</sup>

## 4.2. Ultrafiltration und Mikrofiltration

UF und MF sind in der Wasserindustrie fest etabliert. Die Wahl zwischen UF und MF ist von der Anwendung abhängig. Es gibt außerdem Modulooptionen mit unter Druck befindlichen Membranen und eingetauchten Membranen. Beide Methoden sind gängig, mit einem Trend zurück zum Druckverfahren, das eine größere Bandbreite an Triebkraft zulässt. Membranverbesserungen werden weiterhin betrieben, z.B. durch die Entwicklung von Hohlfasern, die verbesserte Festigkeiten bieten. Es ist wahrscheinlich, dass stärker isoporöse UF- und MF-Membranen eingeführt werden (siehe Abschnitt 2.5), da diese das Fouling reduzieren und höhere Durchflüsse ermöglichen. Membranen lassen sich auch verstärken, indem man sie als gemischte Matrix herstellt. Ein zunehmender Trend ist die Anwendung von keramischen UF- und MF-Membranen in der Wasserindustrie (Trinkwasser, Vorbehandlung usw.), die sich durch günstige Lebenszykluskosten auszeichnen.

Vibrierende Membranen sind das Prinzip des VSEP-Prozesses (vibratory shear enhancement process),<sup>[139]</sup> der eine Nischenanwendung bei problematischen Abwasserströmen darstellt. Neuere Studien haben außerdem den Nutzen schwingender Membranen bei Modulen mit eingetauchten



Hohlfasern gezeigt (siehe Abschnitt 3.2).<sup>[144]</sup> Diese Methode hat das Potenzial für Energieeinsparungen.

UF und MF bieten sich als geeignete Vorbehandlungsverfahren für SWRO-Prozesse an.<sup>[140]</sup> UF-Verfahren wie die schwerkraftgetriebene UF<sup>[121c]</sup> eignen sich insbesondere für die Wassergewinnung in Entwicklungsländern, da der Energiebedarf sehr niedrig ist und der Einsatz von Chemikalien vermieden werden kann. In Anbetracht einer weltweit zunehmenden Urbanisierung scheinen dezentrale Wasseraufbereitungskonzepte generell zukunftstauglicher zu sein als einzelne Großanlagen. Telemetrie ist in der Fernüberwachung von Membrananlagen bereits etabliert.

#### 4.3. Membranbioreaktoren

MBRs haben sich seit Anfang der 90er Jahre rasch entwickelt. Sie bieten Vorteile gegenüber dem herkömmlichen Belebtschlammverfahren, insbesondere eine verbesserte Wasserqualität,<sup>[141]</sup> und auch der Energiebedarf ist nur geringfügig höher als bei letzterem. Die wahrscheinlich wichtigste Entwicklung bei MBRs wird jedoch die Kommerzialisierung von anaeroben MBRs (AnMBRs) und ihre längerfristige Etablierung als Verfahren der Wahl sein. Die Hauptanziehungskraft dieses Verfahrens liegt darin, dass es Nutzenergie erzeugen kann, z. B. auch bei Zufuhr von kommunalen Abwässern.<sup>[142]</sup> Das Permeat aus dem MBR-Prozess ist für die Aufbereitung mittels RO besser geeignet als dasjenige aus dem Belebtschlammverfahren,<sup>[143]</sup> was für kombinierte AnMBR/RO-Verfahren für ökologische Aufbereitungsanlagen spricht, die zudem die Rückgewinnung von z. B. phosphorhaltigen Nährstoffen ermöglichen könnten. Ein anderer MBR-Typ mit Anwendungspotenzial sind High-Retention-MBRs, die Permeate von hoher Qualität liefern, die für die Wiederverwendung geeignet sind. Beispiele sind der FO-MBR und der MD-MBR,<sup>[144]</sup> die beide durch Abwärme betrieben werden könnten.

#### 4.4. Membrandestillation

Die MD stößt als potenziell kohlenstoffarmes Verfahren weiterhin auf Interesse. Die Kommerzialisierung der MD ist bislang nicht weit fortgeschritten, möglicherweise deshalb, weil es mehrere Optionen gibt (Hohlfaser oder Flachfolie, Direktkontakt-MD oder Vakuum-MD), von denen sich noch keine als optimale Lösung durchsetzen konnte. Die MD wird Nischenanwendungen haben, z. B. in der Behandlung von Lagerstättenwasser, und könnte für den flüssigkeitsfreien Austrag im MDC-Prozess üblich werden.<sup>[145]</sup>

#### 4.5. Vorwärtosmose und druckverzögerte Osmose

Die Vorwärtosmose hat sich in den letzten 10 Jahren sehr rasch entwickelt.<sup>[11]</sup> Wie bei der MD sind die Membranen entweder Flachfolien- oder Hohlfasermembranen, und bei beiden Typen spielt die Modulentwicklung eine wichtige Rolle. Bei verschiedenen Anwendungen der FO kann der

vorhandene osmotische Sog genutzt werden, einige Anwendungen erfordern jedoch einen effizienten regenerierbaren Sog. Thermolytisches Ammoniumcarbonat wird heute kommerziell genutzt, und andere thermisch regenerierbare Mittel zur Erzeugung eines Sogs sind in Entwicklung.<sup>[133]</sup> Ein Teil des zukünftigen Potenzials der FO hängt von der Verfügbarkeit besserer Methoden zur Sog-Erzeugung ab. Voraussichtliche Anwendungen unter Nutzung des vorhandenen Sogs sind die Vorbehandlung mittels FO vor der RO (siehe Abschnitt 4.1) und die Fertigation mittels FO, wobei Düngemittellösungen den Sog ausüben und Wasser aus leicht salzigem Grundwasser erhalten wird.<sup>[146]</sup>

Die druckverzögerte Osmose (PRO) ist ein Spezialfall der FO, bei der Energie aus einem osmotischen Gradienten gewonnen wird.<sup>[13]</sup> Für Drücke bis zu 25–30 bar werden verbesserte und verstärkte FO-Membranen benötigt, dies kann Mixed-Matrix-Membranen erfordern (siehe Abschnitt 2.6). Darüber hinaus müssen Module mit speziellen Abstandhaltern auf der Zulaufseite entwickelt werden, um in der SWM-Geometrie Membrandeformation zu verhindern. Mit der HFM-Geometrie könnte die Notwendigkeit verfestigter Hohlfasern umgangen werden. Es ist wahrscheinlich, dass die PRO ein integraler Bestandteil der Aufbereitung mittels SWRO wird, um die in der Meerwassersalzlösung gebundene Energie zu entziehen. Die Kombination mit einer Abwasseraufbereitungsanlage wäre erforderlich, um einen Salzlösungsstrom mit geringem Salzgehalt bereitzustellen.<sup>[147]</sup>

#### 4.6. Elektrodialyse

Eine große ED-Anlage (200 Millionen Liter pro Tag) wurde vor wenigen Jahren in Spanien zur Gewinnung von Trinkwasser aus einer salzhaltigen Flussquelle in Betrieb genommen.<sup>[148]</sup> Im Hinblick auf die Meerwasserentsalzung hat die ED das Potenzial für eine energiearme Aufbereitung, und dies war Gegenstand einer intensiven Forschung und Entwicklung bei Siemens Water Technology (jetzt Evoqua Water Technologies) mit Förderung durch das Singapore Environmental and Water Industry Programme Office.<sup>[149]</sup> Im Rahmen dieses Projekts wurden verbesserte Membranen entwickelt und Modulausführungen optimiert. Der Energiebedarf für die Entsalzung (einschließlich Vorbehandlung) betrug  $1.65 \text{ kWh m}^{-3}$  und war damit geringfügig niedriger als der beste für die SWRO veröffentlichte Wert ( $1.58 \text{ kWh m}^{-3}$ , ohne Energie für die Vorbehandlung).<sup>[2c]</sup> Zum Verfahren wurden nur wenige Details veröffentlicht; bekannt ist, dass die optimierte ED mit einer kontinuierlichen Entionisation kombiniert wurde, um Wasser mit einem akzeptablen Salzgehalt zu gewinnen. Es ist wahrscheinlich, dass dies auf kurze Sicht zur Kommerzialisierung führen wird<sup>[149]</sup> und langfristig gesehen zu einer wichtigen Anwendung werden könnte. Die Umkehrelektrodialyse (RED, reverse electrodialysis)<sup>[150]</sup> ist eine andere Technologie zur Gewinnung von Energie aus dem Salzgehaltgradienten. Sie könnte eine ähnliche Rolle spielen wie die PRO, obwohl PRO die Druckenergie direkt liefern könnte. RED könnte bei der Nutzung von Energie aus Salzgehaltgradienten eine zentrale Rolle übernehmen.

#### 4.7. Membrankontaktoren

Membrankontaktoren können zur Gas/Flüssigkeits-Kontaktierung genutzt werden.<sup>[151]</sup> Man verwendet hydrophobe mikroporöse Membranen, die MD-Membranen ähneln. Eine potenzielle Anwendung besteht in der Rückgewinnung von gelöstem Methan aus AnMBR-Permeatströmen; Methan ist relativ gut löslich in Wasser. Ein Membrankontaktorabsorber könnte eingesetzt werden, um CO<sub>2</sub> aus dem im AnMBR erzeugten Biogas zu entfernen und damit den Heizwert des Gases zu verbessern.<sup>[152]</sup> Diese Anwendungen sind von der Einführung von AnMBR-Verfahren abhängig, die eine solide Zukunftsaussicht zu haben scheinen.

#### 5. Schlussbemerkungen

Abbildung 7 bietet einen Überblick über die meisten der gegenwärtigen und zukünftigen Anwendungen von Mem-

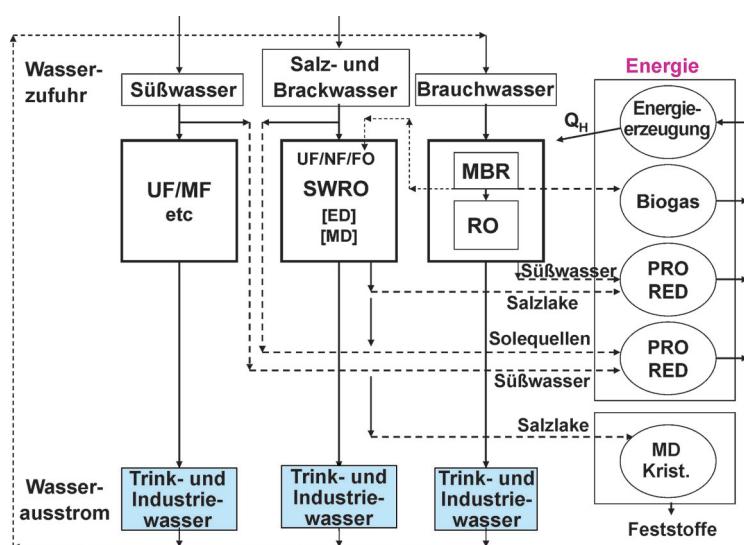


Abbildung 7. Membranen für die Wasseraufbereitung.

branen in der Wasseraufbereitung. Angesichts einer zunehmenden Wasserknappheit weltweit steht das zukünftige Wachstum dieser Technologien außer Frage. Nicht sicher ist, wie PRO- und RED-Verfahren für die Energiegewinnung oder MD-Kristallisationsverfahren für die Aufbereitung von Salzlösungen angenommen werden. RO-Membranen werden auch weiterhin das Routineverfahren zur Aufbereitung von Salz- und Brauchwasser sein. Die ED dürfte künftig eine insgesamt größere Rolle spielen, für die MD sind Nischenanwendungen wahrscheinlich. Die Forderung einer „kohlenstoffarmen“ Energiegewinnung liefert starke Anreize für Fortschritte in der Materialwissenschaft und Membrantechnik.

Wir danken dem Singapore Membrane Technology Centre der Nanyang Technological University (Economic Development

Board) und dem Environment and Water Industry Council of Singapore für die Unterstützung. M.X.H. dankt Y. F. Cai für Unterstützung.

Eingegangen am 6. Oktober 2014

Online veröffentlicht am 22. Januar 2015

Übersetzt von Kerstin Mühle, Chemnitz

- [1] a) H. Lonsdale, *J. Membr. Sci.* **1982**, *10*, 81–181; b) N. N. Li, A. G. Fane, W. S. Ho, T. Matsuura, *Advanced Membrane Technology & Applications*, Wiley, Hoboken, **2008**.
- [2] a) M. Elimelech, W. A. Phillip, *Science* **2011**, *333*, 712–717; b) N. Vouchkov, R. Semiat in *Advanced Membrane Technology & Applications* (Hrsg.: N. N. Li, A. Fane, W. S. Ho, T. Matsuura), Wiley, Hoboken, **2008**, S. 47–86; c) R. Truby in *Advanced Membrane Technology & Applications* (Hrsg.: N. N. Li, A. Fane, W. S. Ho, T. Matsuura), Wiley, Hoboken, **2008**, S. 87–100.
- [3] a) G. Catapano, J. Vienken in *Advanced Membrane Technology & Applications* (Hrsg.: N. N. Li, A. G. Fane, W. S. Ho, T. Matsuura), Wiley, Hoboken, **2008**, S. 489–517; b) N. J. Ofshtun, S. Karoor, M. Suzuki in *Advanced Membrane Technology & Applications* (Hrsg.: N. N. Li, A. G. Fane, W. S. Ho, T. Matsuura), Wiley, Hoboken, **2008**, S. 519–539.
- [4] a) R. W. Baker, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2002**, *41*, 1393–1411; b) P. Bernardo, E. Drioli, G. Goleme, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 4638–4663.
- [5] S. Haft, MST052C, BCC Research, Wellesley, MA, USA, **2013**.
- [6] H. K. Lonsdale, *J. Membr. Sci.* **1987**, *34*, 125–126; H. K. Lonsdale, *J. Membr. Sci.* **1989**, *43*, 1–3.
- [7] a) S. H. Kim, S. Y. Kwak, T. Suzuki, *Environ. Sci. Technol.* **2005**, *39*, 1764–1770; b) Y. C. Jean, et al., *Desalination* **2008**, *234*, 89–98.
- [8] A. G. Fane, C. J. D. Fell, *Desalination* **1987**, *62*, 117–136.
- [9] K. P. Lee, T. C. Arnot, D. Mattia, *J. Membr. Sci.* **2011**, *370*, 1–22.
- [10] A. Kumano, N. Fujiwara in *Advanced Membrane Technology & Applications* (Hrsg.: N. N. Li, A. G. Fane, W. S. Ho, T. Matsuura), Wiley, Hoboken, **2008**, S. 21–46.
- [11] R. Wang, L. Setiawan, A. G. Fane, *J. Membr. Sci.* **2012**, Virtual Special Issue on FO.
- [12] R. Wang, L. Shi, C. Y. Tang, S. Chou, C. Qiu, A. G. Fane, *J. Membr. Sci.* **2010**, *355*, 158–167.
- [13] a) S. Loeb, *J. Membr. Sci.* **1976**, *1*, 49–63; b) K. Gerstandt, K.-V. Peinemann, S. E. Skilhagen, T. Thorsen, T. Holt, *Desalination* **2008**, *224*, 64–70.
- [14] M. Khayet in *Advanced Membrane Technology & Applications* (Hrsg.: N. N. Li, A. G. Fane, W. S. Ho, T. Matsuura), Wiley, Hoboken **2008**, S. 297–369.
- [15] H. Strathmann in *Membrane Operations* (Hrsg.: E. Drioli, L. Giorno), Wiley-VCH, Weinheim, **2009**, Kap. 5, S. 83–119.
- [16] H. Ebro, Y. M. Kim, J. H. Ha, *J. Membr. Sci.* **2013**, *438*, 112–125.
- [17] a) T. Femmer, A. Kuehne, M. Wessling, *Lab Chip* **2014**, *14*, 1134–1141; b) C. Fritzmann, M. Wiese, T. Melin, M. Wessling, *J. Membr. Sci.* **2014**, *463*, 41–48.
- [18] < P. W. Morgan, *Condensation Polymers: By Interfacial and Solution Methods*, Interscience, New York, **1965**.
- [19] S. Chou, R. Wang, A. G. Fane, *J. Membr. Sci.* **2013**, *448*, 44–54.
- [20] a) G. Y. Chai, W. B. Krantz, *J. Membr. Sci.* **1994**, *93*, 175–192; b) P. W. Morgan, S. L. Kwolek, *J. Polym. Sci. Part A* **1996**, *34*, 531–559.
- [21] V. Freger, *Langmuir* **2005**, *21*, 1884–1894.

- [22] N. Hilal, H. Al-Zoubi, N. A. Darwish, A. W. Mohammad, M. Abu Arabi, *Desalination* **2004**, *170*, 281–308.
- [23] R. J. Petersen, *J. Membr. Sci.* **1993**, *83*, 81–150.
- [24] a) C. K. Kim, J. H. Kim, I. J. Roh, J. J. Kim, *J. Membr. Sci.* **2000**, *165*, 189–199; b) J. Jegal, S. G. Min, K. H. Lee, *Polym. Sci.* **2002**, *86*, 2781–2787.
- [25] N.-W. Oh, J. Jegal, K.-H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80*, 2729–2736.
- [26] a) A. K. Ghosh, B. H. Jeong, X. F. Huang, E. M. V. Hoek, *J. Membr. Sci.* **2008**, *311*, 34–45; b) C. Kong, M. Kanezashi, T. Yamamoto, T. Shintani, T. Tsuru, *J. Membr. Sci.* **2010**, *362*, 76–80.
- [27] a) Y. Kamiyama, N. Yoshioka, K. Nakagome, US Patent 4,619,767, **1986**; b) Y. Mansourpanah, S. S. Madaeni, A. Rahimpour, *J. Membr. Sci.* **2009**, *343*, 219–228.
- [28] a) J. E. Cadotte, US Patent 4,277,344, **1981**; b) F. J. Yang, S. H. Zhang, D. L. Yang, X. G. Jian, *J. Membr. Sci.* **2007**, *301*, 85–92.
- [29] Lit. [7a].
- [30] a) S. H. Kwak, S. H. Kim, S. S. Kim, *Environ. Sci. Technol.* **2001**, *35*, 2388–2394; b) B.-H. Jeong, E. M. V. Hoek, Y. Yan, A. Subramani, X. Huang, G. Hurwitz, A. K. Ghosh, A. Jawor, *J. Membr. Sci.* **2007**, *294*, 1–7; c) M. T. M. Pendergast, E. M. V. Hoek, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1946–1971.
- [31] a) S. Chou, L. Shi, R. Wang, C. Y. Tang, C. Qiu, A. G. Fane, *Desalination* **2010**, *261*, 365–372; b) S. Chou, R. Wang, L. Shi, Q. She, C. Y. Tang, A. G. Fane, *J. Membr. Sci.* **2012**, *389*, 25–33.
- [32] a) W. Fang, R. Wang, S. Chou, L. Setiawan, A. G. Fane, *J. Membr. Sci.* **2012**, *394*, 140–150; b) J. Wei, X. Liu, C. Qiu, R. Wang, C. Y. Tang, *J. Membr. Sci.* **2011**, *381*, 110–117.
- [33] L. Shi, S. R. Chou, R. Wang, W. X. Fang, C. Y. Tang, A. G. Fane, *J. Membr. Sci.* **2011**, *382*, 116–123.
- [34] a) N. Ma, J. Wei, R. Liao, C. Y. Tang, *J. Membr. Sci.* **2012**, *405*, 149–157; b) N. Ma, J. Wei, S. Qi, Y. Zhao, Y. Gao, C. Y. Tang, *J. Membr. Sci.* **2013**, *441*, 54–62.
- [35] <http://en.wikipedia.org/wiki/Biomimetics>.
- [36] a) K. Kita-Tokarczyk, J. Grumelard, T. Haefele, W. Meier, *Polymer* **2005**, *46*, 3540–3563; b) X. Zhang, P. Tanner, A. Graff, C. G. Palivan, W. Meier, *J. Polym. Sci. Part A* **2012**, *50*, 2293–2318.
- [37] C. Nielsen, *Anal. Bioanal. Chem.* **2009**, *395*, 697–718.
- [38] a) S. G. Boxer, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **2000**, *4*, 704–709; b) R. P. Richter, R. Bérat, A. R. Brisson, *Langmuir* **2006**, *22*, 3497–3505.
- [39] Y.-R. Kim, S. Jung, H. Ryu, Y.-E. Yoo, S. M. Kim, T.-J. Jeon, *Sensors* **2012**, *12*, 9530–9550.
- [40] a) Y. Kaufman, V. Freger in *On Biomimetics* (Hrsg.: L. D. Pramatarova), InTech, **2011**; b) C. Y. Tang, Y. Zhao, R. Wang, C. Hélix-Nielsen, A. G. Fane, *Desalination* **2013**, *308*, 34–40.
- [41] Y.-X. Shen, P. O. Saboe, I. T. Sines, M. Erbakan, M. Kumar, *J. Membr. Sci.* **2014**, *454*, 359–381.
- [42] M. Kumar, M. Grzelakowski, J. Zilles, M. Clark, W. Meier, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2007**, *104*, 20719–20724.
- [43] T. M. Fyles, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 335–347.
- [44] a) P. Agre, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4278–4290; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4377–4390; b) M. J. Borgnia, D. Kozono, G. Calamita, P. C. Maloney, P. Agre, *J. Mol. Biol.* **1999**, *291*, 1169–1179.
- [45] a) Y. Kaufman, A. Berman, V. Freger, *Langmuir* **2010**, *26*, 7388–7395; b) X. Li, R. Wang, C. Tang, A. Vararattanavech, Y. Zhao, J. Torres, A. Fane, *Colloids Surf. B* **2012**, *94*, 333–340; c) H. L. Wang, T.-S. Chung, Y. W. Tong, K. Jeyaseelan, A. Arumugam, H. H. P. Duong, F. Fu, H. Seah, J. Yang, M. Hong, *J. Membr. Sci.* **2013**, *434*, 130–136; d) X. Li, R. Wang, F. Wicaksana, Y. Zhao, C. Tang, J. Torres, A. G. Fane, *Colloids Surf. B* **2013**, *111*, 446–452; e) X. Li, R. Wang, F. Wicaksana, C. Tang, J. Torres, A. G. Fane, *J. Membr. Sci.* **2014**, *450*, 181–188.
- [46] Y. Zhao, C. Qiu, X. Li, A. Vararattanavech, W. Shen, J. Torres, C. Hélix-Nielsen, R. Wang, X. Hu, A. G. Fane, C. Y. Tang, *J. Membr. Sci.* **2012**, *423*, 422–428.
- [47] X.-J. Huang, Z.-K. Xu, X.-D. Huang, Z.-G. Wang, K. Yao, *Polymer* **2006**, *47*, 3141–3149.
- [48] L. Yuan, R. Wang, A. G. Fane, *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48*, 6335–6341.
- [49] a) M. S. Oak, T. Kobayashi, H. Y. Wang, T. Fukaya, N. Fujii, *J. Membr. Sci.* **1997**, *123*, 185; b) L. F. Gudeman, N. A. Peppas, *J. Membr. Sci.* **1995**, *107*, 239.
- [50] a) G. Zhai, S. Toh, W. Tan, E. Kang, K. Neoh, C. Huang, D. Liaw, *Langmuir* **2003**, *19*, 7030; b) N. Singh, J. Wang, M. Ulbricht, S. R. Wickramasinghe, S. M. Husson, *J. Membr. Sci.* **2008**, *309*, 64.
- [51] L. Ying, E. Kang, K. Neoh, K. Kato, H. Iwata, *J. Membr. Sci.* **2004**, *243*, 253.
- [52] M. Sato, T. Kinoshita, A. Takizawa, Y. Tsujita, *Macromolecules* **1988**, *21*, 3419.
- [53] K. Kimura, H. Sakamoto, R. M. Uda, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1871.
- [54] R. Darkow, M. Yoshikawa, T. Kitao, G. Tomaschewski, J. Schellenberg, *J. Polym. Sci. Part A* **1994**, *32*, 1657.
- [55] K. Ageishi, T. Endo, M. Okawara, *Macromolecules* **1983**, *16*, 884.
- [56] a) T. Miyata, T. Urugami, K. Nakamae, *Adv. Drug Delivery Rev.* **2002**, *54*, 79; b) H. Chen, G. R. Palmese, Y. A. Elabd, *Macromolecules* **2007**, *40*, 781; c) A. Rybak, Z. J. Grzywna, W. Kaszuwara, *J. Membr. Sci.* **2009**, *336*, 79.
- [57] Q. Shi, Y. Su, W. Zhao, C. Li, Y. Hu, Z. Jiang, S. Zhu, *J. Membr. Sci.* **2008**, *319*, 271.
- [58] J. Hu, H. Yu, L. H. Gan, X. Hu, *Soft Matter* **2011**, *7*, 11345.
- [59] M. T. Darestani, H. G. L. Coster, T. C. Chilcott, *J. Membr. Sci.* **2013**, *435*, 226–232.
- [60] a) M. E. Warkiani, A. A. S. Bhagat, B. L. Khoo, J. Han, C. T. Lim, H. Q. Gong, A. G. Fane, *ACS Nano* **2013**, *7*, 1882; b) M. E. Warkiani, C.-P. Lou, H.-B. Liu, H.-Q. Gong, *Biomed. Microdevices* **2012**, *14*, 669.
- [61] L. Sainiemi, J. Viheriälä, T. Sikanen, J. Laukkanen, T. Niemi, *J. Micromech. Microeng.* **2010**, *20*, 077001.
- [62] a) C. J. van Rijn, *Nano and Micro Engineered Membrane Technology*, Elsevier, Amsterdam, **2004**; b) C. Marzolin, S. P. Smith, M. Prentiss, G. M. Whitesides, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 571; c) J. Choi, A. Roychowdhury, N. Kim, D. E. Nikitopoulos, W. Lee, H. Han, S. Park, *J. Micromech. Microeng.* **2010**, *20*, 085011.
- [63] a) E. A. Jackson, M. A. Hillmyer, *ACS Nano* **2010**, *4*, 3548; b) W. A. Phillip, B. O'Neill, M. Rodwogin, M. A. Hillmyer, E. L. Cussler, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 847–853.
- [64] a) K. Schmidt, H. G. Schoberth, M. Ruppel, H. Zettl, H. Hänsel, T. M. Weiss, V. Urban, G. Krausch, A. Böker, *Nat. Mater.* **2007**, *7*, 142; b) B.-S. Kim, J.-M. Qiu, J.-P. Wang, T. A. Taton, *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1987.
- [65] a) E. A. Jackson, Y. Lee, M. A. Hillmyer, *Macromolecules* **2013**, *46*, 1484–1491; b) H. Z. Yu, X. Y. Qiu, S. P. Nunes, K.-V. Peinemann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 10072–10076; *Angew. Chem.* **2014**, *126*, 10236–10240; c) M. Radjabian, J. Koll, K. Buhr, U. Vainio, C. Abetz, U. A. Handge, V. Abetz, *Polymer* **2014**, *55*, 2986–2997.
- [66] a) B. J. Hinds, N. Chopra, T. Rantell, R. Andrews, V. Gavalas, L. G. Bachas, *Science* **2004**, *303*, 62; b) W. Mi, Y. Lin, Y. Li, *J. Membr. Sci.* **2007**, *304*, 1.
- [67] a) W.-F. Chan, H.-y. Chen, A. Surapathi, M. G. Taylor, X. Shao, E. Marand, J. K. Johnson, *ACS Nano* **2013**, *7*, 5308; b) D. Cohen-Tanugi, J. C. Grossman, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 3602; c) J. S. Bunch, S. S. Verbridge, J. S. Alden, A. M. van der Zande, J. M. Parpia, H. G. Craighead, P. L. McEuen, *Nano Lett.* **2008**, *8*, 2458; d) B. Corry, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 751; e) B. Corry, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 1427.



- [68] a) L. M. Robeson, *J. Membr. Sci.* **2008**, 320, 390; b) G. M. Geise, H. B. Park, A. C. Sagle, B. D. Freeman, J. E. McGrath, *J. Membr. Sci.* **2011**, 369, 130–138.
- [69] H. Cong, J. Zhang, M. Radosz, Y. Shen, *J. Membr. Sci.* **2007**, 294, 178.
- [70] J. Zang, S. Konduri, S. Nair, D. S. Sholl, *ACS Nano* **2009**, 3, 1548.
- [71] R. Nair, H. Wu, P. Jayaram, I. Grigorieva, A. Geim, *Science* **2012**, 335, 442.
- [72] W.-G. Kim, S. Nair, *Chem. Eng. Sci.* **2013**, 104, 908.
- [73] M. Ulbricht, *Polymer* **2006**, 47, 2217–2262.
- [74] L. Setiawan, R. Wang, S. Tan, L. Shi, A. G. Fane, *Desalination* **2013**, 312, 99–106.
- [75] a) D. He, H. Susanto, M. Ulbricht, *Prog. Polym. Sci.* **2009**, 34, 62–98; b) K. C. Khulbe, C. Feng, T. Matsuura, *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, 115, 855–895; c) N. Nady, M. C. R. Franssen, H. Zuilhof, S. Mohamed, M. Eldin, R. Boom, K. Schroën, *Desalination* **2011**, 275, 1–9.
- [76] a) Z. W. Dai, L. S. Wan, Z. K. Xu, *J. Membr. Sci.* **2008**, 325, 479–485; b) M. N. Abu Seman, M. Khayet, Z. I. Bin Ali, N. Hilal, *J. Membr. Sci.* **2010**, 355, 133–141.
- [77] a) N. Inagaki, S. Tasaka, K. Hibi, *J. Polym. Sci. Part A* **1992**, 30, 1425–1431; b) E. Tur, B. Onal-Ulusoy, E. Akdogan, *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 123, 3402–3411.
- [78] R. A. Minamisawa, R. L. Zimmerman, D. Ila, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* **2008**, 266, 1273–1275.
- [79] A. Akbari, S. Desclaux, J. C. Rouch, J. C. Remigy, *J. Membr. Sci.* **2007**, 297, 243–252.
- [80] J.-H. Kim, P.-K. Park, C.-H. Lee, H.-H. Kwon, *J. Membr. Sci.* **2008**, 321, 190–198.
- [81] Y. Wu, Y. Kong, X. Lin, *J. Membr. Sci.* **1992**, 72, 189–196.
- [82] X. Yang, R. Wang, L. Shi, A. G. Fane, *J. Membr. Sci.* **2011**, 369, 437–447.
- [83] S. Wongchitphimon, R. Wang, R. Jiraratananon, *J. Membr. Sci.* **2011**, 381, 183–191.
- [84] S. R. Chowdhury, P. Kumar, P. K. Bhattacharya, A. Kumar, *Sep. Purif. Technol.* **2001**, 24, 271–282.
- [85] C. Lindner, O. Kedem in *Nanofiltration: Principles and Applications* (Hrsg.: A. I. Schäfer, A. G. Fane, T. D. Waite), Elsevier, Oxford, **2002**, S. 20.
- [86] J. Jegal, N.-W. Oh, D.-S. Park, K.-H. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, 79, 2471–2479.
- [87] C. Ba, J. Langer, J. Economy, *J. Membr. Sci.* **2009**, 327, 49–58.
- [88] a) L. Setiawan, R. Wang, K. Li, A. G. Fane, *J. Membr. Sci.* **2011**, 369, 196–205; b) L. Setiawan, R. Wang, K. Li, A. G. Fane, *J. Membr. Sci.* **2012**, 394, 80–88; c) L. Setiawan, R. Wang, L. Shi, K. Li, A. G. Fane, *J. Membr. Sci.* **2012**, 421, 238–246.
- [89] Y. Zhang, R. Wang, L. Zhang, A. G. Fane, *Sep. Purif. Technol.* **2012**, 101, 76–84.
- [90] A. Gugliuzza, E. Drioli, *J. Membr. Sci.* **2007**, 300, 51–62.
- [91] Y. Lv, X. Yu, J. Jia, *Appl. Energy* **2012**, 90, 167–174.
- [92] Y. Zhang, R. Wang, S. Yi, L. Setiawan, X. Hu, A. G. Fane, *J. Membr. Sci.* **2011**, 380, 241–250.
- [93] G. Zuo, R. Wang, *J. Membr. Sci.* **2013**, 447, 26–35.
- [94] a) Y. Zhang, R. Wang, *J. Membr. Sci.* **2013**, 443, 170–180; b) Y. Zhang, R. Wang, *J. Membr. Sci.* **2014**, 452, 379–389.
- [95] S. Luque, D. Gomez, J. R. Alvarez in *Inorganic Membranes: Synthesis Character & Applications* (Hrsg.: R. Mallada, M. Menendez), Elsevier, Amsterdam, **2008**, S. 177–216.
- [96] W. Xing, Y. Fan, W. Jin in *Functional Nanostructured Materials & Membranes for Water Treatment* (Hrsg.: M. Duke, D. Zhao, R. Semiat), Wiley-VCH, Weinheim, **2013**, S. 195.
- [97] S. G. Lehman, S. Adham, L. Liu, *J. Environ. Eng. Manage.* **2008**, 18, 257–260.
- [98] a) B. S. Karnik, S. R. Davies, K. C. Chen, S. J. Masten, *Water Res.* **2005**, 39, 728–734; b) J. Clement, PWN Technology, persönliche Mitteilung.
- [99] I. Voigt, G. Fischer, P. Puhlfurs, M. Stahn, *Sep. Purif. Technol.* **2003**, 32, 87–91.
- [100] a) J. Caro, M. Noack, P. Kolsch, R. Schaefer, *Microporous Mesoporous Mater.* **2000**, 38, 3–24; b) J. Caro, M. Noack, *Microporous Mesoporous Mater.* **2008**, 115, 215–233.
- [101] a) L. Li, J. Dong, T. M. Nenoff, R. Lee, *J. Membr. Sci.* **2004**, 243, 401–404; b) M. Kazemimoghadam, *Desalination* **2010**, 251, 176–180; c) B. Zhu, Z. Hong, N. Milne, C. M. Doherty, L. Zou, Y. S. Lin, A. J. Hill, X. Gu, M. Duke, *J. Membr. Sci.* **2014**, 453, 126–135.
- [102] Y. Liu, X. Chen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 6817–6824.
- [103] a) S. Bhattacharya, S.-T. Hwang, *J. Membr. Sci.* **1997**, 132, 73–90; b) P. Bacchin, P. Aimar, R. Field, *J. Membr. Sci.* **2006**, 281, 42–69.
- [104] a) A. G. Fane in *Nanofiltration: Principles and Applications* (Hrsg.: A. Schaefer, A. G. Fane, T. D. Waite), Elsevier, Amsterdam, **2004**, S. 68–88; b) J. Schwinge, P. R. Neal, D. E. Wiley, D. F. Fletcher, A. G. Fane, *J. Membr. Sci.* **2004**, 242, 129–153.
- [105] M. Kurihara, M. Hanakawa, *Desalination* **2013**, 308, 131–137.
- [106] A. G. Fane in *Advanced Membrane Technology & Applications* (Hrsg.: N. N. Li, A. G. Fane, W. S. Ho, T. Matsuura), Wiley, Hoboken, **2008**, S. 239–270.
- [107] a) S. G. Lehman, L. Liu, *Water Res.* **2009**, 43, 2010–2028; b) G. Galjaard, J. Clement, W. S. Ang, M. H. Lim, *Water Practice Technol.* **2012**, 7, DOI: 10.2166/wpt2012.087.
- [108] <http://www.inge.ag>.
- [109] a) X. Yang, R. Wang, A. G. Fane, *J. Membr. Sci.* **2011**, 384, 52–62; b) X. Yang, R. Wang, A. G. Fane, C. Y. Tang, I. G. Wenten, *Desalin. Water Treat.* **2013**, 51, 3604–3327; c) G. Chen, X. Yang, R. Wang, A. G. Fane, *Desalination* **2013**, 308, 47–55.
- [110] Q. She, D. Hou, J. Liu, K. H. Tan, C. Y. Tang, *J. Membr. Sci.* **2013**, 445, 170–182.
- [111] G. Zou, G. Guan, R. Wang, *Desalination* **2014**, 339, 1–9.
- [112] G. A. Fimbres-Weihs, D. E. Wiley, *Chem. Eng. Prog.* **2010**, 49, 759–781.
- [113] F. Zamani, J. W. Chew, E. Akhondi, W. B. Krantz, A. G. Fane, *Desalination*, **2015**, im Druck.
- [114] a) G. Genkin, T. D. Waite, A. G. Fane, S. Chang, *J. Membr. Sci.* **2006**, 281, 726–734; b) T. Li, A. W.-K. Law, A. G. Fane, *J. Membr. Sci.* **2014**, 455, 83–91; c) A. Kola, Y. Ye, A. Ho, P. Le-Clech, V. Chen, *J. Membr. Sci.* **2012**, 409, 54–65.
- [115] S. Chang, A. G. Fane, *J. Membr. Sci.* **2001**, 184, 221–231.
- [116] J. Balster, D. F. Stamatialis, M. Wessling, *J. Membr. Sci.* **2009**, 341, 131–138.
- [117] N. H. Lin, M.-M. Kim, G. T. Lewis, Y. Cohen, *J. Mater. Chem.* **2010**, 20, 4642–4652.
- [118] a) R. Hausman, I. C. Escobar, *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 128, 1706–1714; b) M. S. Rahaman, H. Therien-Aubin, M. Ben-Sasson, C. K. Ober, M. Nielsen, M. Elimelech, *J. Mater. Chem. B* **2014**, 2, 1724–1732.
- [119] K. Yeon, W. Cheong, H. S. Oh, W. N. Lee, B. K. Hwang, C. H. Lee, H. Beyenal, Z. Lewandowski, *Environ. Sci. Technol.* **2009**, 43, 380–385.
- [120] R. J. Barnes, R. R. Bandi, W. S. Wong, N. Barraud, D. McDougald, A. G. Fane, S. Kjelleberg, S. A. Rice, *Biofouling* **2013**, 29, 203–212.
- [121] a) T. M. Missimer, N. Ghaffour, A. Dehwah, R. Rachman, R. G. Maliva, *Desalination* **2013**, 322, 37–51; b) S. Jeong, G. Naidu, S. Vigneswaran, *Bioresour. Technol.* **2013**, 141, 57–64; c) M. Peter-Varbanets, F. Hammes, M. Vital, W. Pronk, *Water Res.* **2010**, 44, 3607–3616.
- [122] S. T. V. Sim, S. R. Suwarno, T. H. Chong, W. B. Krantz, A. G. Fane, *J. Membr. Sci.* **2013**, 428, 24–37.
- [123] L. N. Sim, Z. J. Wang, J. Gu, H. G. L. Coster, A. G. Fane, *J. Membr. Sci.* **2013**, 443, 45–53.
- [124] M. Uchymiak, A. Rahardianto, E. Lyster, J. Glater, Y. Cohen, *J. Membr. Sci.* **2007**, 291, 86–95.



- [125] a) A. G. Fane, S. A. Fane, *Water Sci. Technol.* **2005**, *51*, 317–325; b) H. Huang, J. Jacangelo, K. J. Schwab, *J. Environ. Eng.-ASCE* **2011**, *137*, 981–989.
- [126] D. Cohen-Tanugi, R. K. McGovern, S. H. Dave, J. H. Lienhard, J. C. Grossman, *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7*, 1134–1141.
- [127] A. Efraty, R. N. Barak, Z. Gal, *Desalin. Water Treat.* **2011**, *31*, 95–101.
- [128] T. H. Chong, S.-L. Loo, W. B. Krantz, *J. Membr. Sci.* **2014**, (Online Sept, 2014).
- [129] <http://www.carnegiewave.com>.
- [130] A. De Munari, D. P. S. Capao, B. S. Richards, A. I. Schaefer, *Desalination* **2009**, *248*, 72–82.
- [131] a) P. A. Hogan, Sudjito, A. G. Fane, G. L. Morrison, *Desalination* **1991**, *81*, 81–90; b) M. R. Otaishat, F. Banat, *Desalination* **2013**, *308*, 186–197.
- [132] J. R. McCutcheon, R. L. McGinnis, M. Elimelech, *Desalination* **2005**, *174*, 1–11.
- [133] Y. F. Cai, W. H. Shen, R. Wang, W. B. Krantz, A. G. Fane, X. Hu, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 8377–8379.
- [134] J. Birkett, R. Truby, *IDA News* **2007**, *16*, 2–3.
- [135] N. T. Hancock, P. Xu, M. J. Roby, T. Y. Cath, *J. Membr. Sci.* **2013**, *445*, 34–46.
- [136] H. L. Leverenz, G. Tchobanoglous, T. Asano, *J. Water Reuse Desalin.* **2011**, *1*, 2–10.
- [137] K. Marshall, UNSW, persönliche Mitteilung, **1990**.
- [138] W. Fang, L. Shi, R. Wang, *J. Membr. Sci.* **2014**, *468*, 52–61.
- [139] W. Shi, M. M. Benjamin, *J. Membr. Sci.* **2009**, *331*, 11–20.
- [140] G. K. Pearce, *Desalination* **2007**, *203*, 286–295.
- [141] S. Judd, *The MBR Book*, 2. Aufl., Elsevier, Amsterdam, **2011**.
- [142] P. L. McCarty, J. Bae, J. Jim, *Environ. Sci. Technol.* **2011**, *45*, 7100–7106.
- [143] J.-J. Qin, K. A. Kekre, G. Tao, M. H. Oo, M. N. Wai, T. C. Lee, B. Viswanathan, H. Seah, *J. Membr. Sci.* **2006**, *272*, 70–77.
- [144] J. Phattaranawik, A. G. Fane, A. C. S. Pasquier, W. Bing, *Desalination* **2008**, *223*, 386–395.
- [145] G. Chen, Y. Lu, W. B. Krantz, R. Wang, A. G. Fane, *J. Membr. Sci.* **2014**, *450*, 1–11.
- [146] S. Phuntsho, H. K. Shon, S. Hong, S. Lee, S. Vigneswaran, *J. Membr. Sci.* **2011**, *375*, 172–181.
- [147] S. T. V. Sim, Q. She, T. H. Chong, C.-Y. Tang, A. G. Fane, W. B. Krantz, *Membranes* **2013**, *3*, 98–125.
- [148] F. Valero, R. Arbos, *Desalination* **2010**, *253*, 170–174.
- [149] [http://www.evoqua.com/en/about\\_us/Newsroom/Pages/PUB\\_edesal.aspx](http://www.evoqua.com/en/about_us/Newsroom/Pages/PUB_edesal.aspx).
- [150] J. W. Post, H. V. M. Hamelers, C. J. N. Buisman, *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 5785–5790.
- [151] A. Gabelman, S.-T. Hwang, *J. Membr. Sci.* **1999**, *159*, 61–106.
- [152] Y. Zhang, J. Sunarso, S. M. Liu, R. Wang, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **2013**, *12*, 84–107.