

Fouling

1 Fouling bei Membranprozessen	2
2 Ursachen	2
2.1 Proteine: Isoelektrischer Punkt	3
2.2 Proteine: Hydrophobizität	4
2.3 Salze, pH-Wert, Leitfähigkeit	4
3 Arten von Fouling	5
3.1 Adsorbtives Fouling	5
3.2 Ladungsinduziertes Fouling	5
3.3 Hydrophobes Fouling	5
3.4 Komplexbildungs- und Brückenfouling	6
3.5 Biofouling	6
3.6 Chemisch induziertes Aggregationsfouling	6
3.7 Chemisch bedingte Membranveränderung	6
4 Fluxabnahme	6
5 Gegenmassnahmen	7
5.1 Ultrafiltration Milch	7

1 Fouling bei Membranprozessen

Fouling (auf Deutsch: Verschmutzung) ist eine dauerhafte Veränderung der Membran, die während des Prozesses entsteht. Verschmutzung ist kein einzelnes Ereignis, sondern eine komplexe Kombination aus vier unterschiedlichen physikalischen und chemischen Phänomenen. Sie wird durch bestimmte physikalische und/oder chemische Wechselwirkungen zwischen der Membran und Stoffen im Prozessstrom verursacht. Fouling äussert sich in der Regel in einem Rückgang des Filtratflusses und einer Veränderung der Membranselektivität.

Diese Veränderungen setzen sich oft während des gesamten Prozesses fort und erfordern schliesslich eine gründliche Reinigung der Membran.

Die Auswirkungen der Membranverschmutzung auf den Filtratfluss und auf die Siebung gelöster Stoffe sind oft sehr ähnlich zu denen der → [Konzentrationspolarisation](#).

Fouling entsteht durch physikalische oder chemische Wechselwirkungen zwischen gelösten Stoffen oder Partikeln und der Membran. Diese Stoffe haften an der Membranoberfläche oder lagern sich in den Poren ab.

Wie schnell und wie stark eine Membran verschmutzt, hängt meist von der Strömungsmechanik des Geräts ab. Im Gegensatz zur Konzentrationspolarisation kann Membranverschmutzung jedoch nicht einfach durch eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit beseitigt werden.

Der Begriff «irreversibel» ist bei der Membranverschmutzung relativ zu verstehen. Veränderungen der Membraneigenschaften können meistens rückgängig gemacht werden, zum Beispiel durch eine chemische Reinigung.

Zudem treten Konzentrationspolarisation und Fouling nicht unabhängig voneinander auf.

Grob lässt sich sagen, Konzentrationspolarisation ist ein mechanischer Effekt, Fouling ist ein chemischer Effekt.



Abbildung 1. Gegenüberstellung von Konzentrationspolarisation und Fouling

Fouling tritt unabhängig vom konkreten Membrantyp auf.

2 Ursachen

Art und Ausmass werden durch die spezifischen physikalischen und chemischen (molekularen) Eigenschaften der einzelnen Komponenten sowie durch die Eigenschaften der Membran bestimmt.

Das Problem bei der Entwicklung eines grundlegenden Verständnisses der jeweiligen Membranverschmutzung ist die Schwierigkeit, den tatsächlichen Verschmutzungsstoff zu identifizieren und zwischen den Symptomen der Verschmutzung und den Auswirkungen der Konzentrationspolarisation und Membranverdichtung zu unterscheiden.

- **Proteine** Adsorption an der Membranoberfläche oder Blockierung der Poren durch physikalische und chemische Wechselwirkungen.
- **Fette und Öle** Anlagerung an hydrophobe Membranmaterialien und Bildung schwer entfernbare Fouling-Schichten.

- **Polysaccharide und Kohlenhydrate** Ausbildung viskoser Deckschichten, die den Stofftransport behindern und Poren zusetzen.
- **Mikroorganismen und Zelltrümmer** Ablagerung auf der Membranoberfläche und Bildung von Biofilmen.
- **Gelöste Salze und Mineralstoffe** Ausfällung oder Kristallisation anorganischer Komponenten auf oder in der Membran.
- **Kombinierte Stoffsysteme** Wechselwirkungen zwischen verschiedenen Stoffklassen, die die Foulingneigung gegenseitig verstärken.

2.1 Proteine: Isoelektrischer Punkt

Der **isoelektrische Punkt** (pI) von Proteinen spielt eine zentrale Rolle beim Fouling in der Ultrafiltration, da er die elektrische Ladung der Proteine und damit ihre Wechselwirkungen mit der Membran bestimmt.

Bei einem pH-Wert nahe dem isoelektrischen Punkt besitzt ein Protein nahezu keine Nettoladung. Dadurch sind die elektrostatischen Abstossungskräfte zwischen den Proteinmolekülen sowie zwischen Protein und Membran gering. In diesem Zustand neigen Proteine verstärkt zur Aggregation, zur Adsorption an der Membranoberfläche sowie zum Verstopfen der Poren, was Fouling begünstigt.

Liegt der pH-Wert deutlich unter oder über dem pI , sind Proteine positiv beziehungsweise negativ geladen. Die gleichnamige Ladung der Proteine führt zu einer stärkeren gegenseitigen Abstossung, wodurch sie besser dispergiert bleiben und sich weniger leicht an der Membran anlagern. Auch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Protein und Membran kann in diesem Fall abstossend wirken, was das Fouling reduziert.

Zusätzlich beeinflusst der pI -Wert die Konformation der Proteine. In der Nähe des pI nehmen viele Proteine eine kompaktere Struktur ein, was ihre Ablagerung auf der Membran erleichtert. In der Ultrafiltration wird daher häufig ein Betrieb bei pH-Werten fern vom isoelektrischen Punkt gewählt, um Fouling zu minimieren.

Protein	Molekülmasse [Da]	Isoelektrischer Punkt (pI)
Pepsin	35 500	< 1.0
α -Casein	30 000	4.1
Ovalbumin	40 000	4.6
Rinderserumalbumin	69 000	4.7
β -Lactoglobulin	18 300	5.3
Immunglobulin G	155 000	6.6
Hämoglobin	67 000	7.1
Ribonuklease A	13 700	7.8
Lysozym	14 300	11.0

Tabelle 1. Isoelektrische Punkte ausgewählter Proteine

2.2 Proteine: Hydrophobizität

Die Hydrophobizität von Proteinen ist ebenfalls ein entscheidender Faktor für das Fouling bei der Ultrafiltration, da sie die Stärke und Art der Wechselwirkungen zwischen Proteinen und Membran-

noberflächen beeinflusst.

Proteine besitzen hydrophobe und hydrophile Bereiche auf ihrer Oberfläche. Treffen hydrophobe Proteinbereiche auf hydrophobe Membranmaterialien, entstehen starke hydrophobe Wechselwirkungen, die zu einer bevorzugten Adsorption der Proteine an der Membranoberfläche führen. Adsorption ist häufig der erste Schritt des Foulingprozesses.

Mit zunehmender Hydrophobizität neigen Proteine ausserdem stärker zur Aggregation, da hydrophobe Oberflächenbereiche den Kontakt mit Wasser vermeiden. Solche Aggregate können Poren blockieren oder dichte Deckschichten auf der Membran bilden, was den Filtratfluss deutlich reduziert.

Die Adsorption hydrophober Proteine kann zudem zu Konformationsänderungen führen, bei denen sich zusätzliche hydrophobe Bereiche freilegen. Dadurch verstärkt sich die Anlagerung weiter und das Fouling wird zunehmend irreversibel.

Hydrophile Membranen zeigen im Vergleich dazu meist eine geringere Proteinadsorption, da Wasser eine stabile Hydrathülle an der Oberfläche bildet, die als Barriere gegen hydrophobe Wechselwirkungen wirkt. Aus diesem Grund werden Membranen in der Praxis häufig hydrophil modifiziert, um Protein-Fouling zu reduzieren.

2.3 Salze, pH-Wert, Leitfähigkeit

Salze, pH-Wert und Leitfähigkeit beeinflussen Proteinlösungen stark und wirken gemeinsam auf die Foulingneigung bei der Ultrafiltration, da sie sowohl die Eigenschaften der Proteine als auch die Wechselwirkungen mit der Membran verändern.

Der **pH-Wert** bestimmt die elektrische Nettoladung der Proteine im Verhältnis zu ihrem isoelektrischen Punkt (pI). In der Nähe des pI ist die Nettoladung gering, wodurch die elektrostatische Abstossung zwischen Proteinen sowie zwischen Protein und Membran schwach ist. Dies fördert Aggregation, Adsorption und damit Fouling. Bei pH-Werten deutlich ober- oder unterhalb des pI sind Proteine stärker geladen, besser dispergiert und zeigen in der Regel eine geringere Foulingneigung.

Salze beeinflussen das Fouling über ihre Wirkung auf die elektrostatischen Kräfte. Eine steigende Salzkonzentration erhöht die **Ionenstärke**, wodurch elektrische Ladungen abgeschirmt werden. Diese Abschirmung reduziert die Abstossung zwischen gleichnamig geladenen Proteinen und zwischen Protein und Membran, was die Aggregations- und Adsorptionsneigung erhöht. Besonders multivalente Ionen können zusätzlich Protein-Protein- oder Protein-Membran-Brücken ausbilden und Fouling verstärken.

Die **Leitfähigkeit** ist ein Mass für die Salzkonzentration der Lösung und damit ein indirekter Indikator für die Ionenstärke. Hohe Leitfähigkeiten gehen häufig mit einer stärkeren Ladungsabschirmung einher und begünstigen somit Fouling. Gleichzeitig kann eine erhöhte Salzkonzentration die Proteinkonformation verändern und hydrophobe Bereiche freilegen, was die Adsorption an der Membran weiter verstärkt.

In der Praxis wirken pH-Wert, Salzgehalt und Leitfähigkeit nicht unabhängig voneinander. Ein ungünstiger Betriebspunkt, etwa ein pH nahe dem pI kombiniert mit hoher Leitfähigkeit, führt oft zu besonders starkem Fouling. Daher werden bei der Ultrafiltration von Proteinlösungen Prozessbedingungen gewählt, die ausreichend Abstand zum isoelektrischen Punkt haben und eine kontrollierte, möglichst geringe Ionenstärke aufweisen, um Fouling zu minimieren.

3 Arten von Fouling

3.1 Adsorbtives Fouling

Um die Auswirkungen der Proteinadsorption auf den Transport durch Ultrafiltrationsmembranen zu verstehen, ist es wichtig, zwischen der Adsorption innerhalb beziehungsweise auf der permselektiven Haut und der Adsorption in der porösen Trägerstruktur zu unterscheiden. Die Adsorption in der Trägerstruktur hat in der Regel nur einen geringen Einfluss auf die Gesamttransporteigenschaften der Membran.

3.2 Ladungsinduziertes Fouling

Fouling, das durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen geladenen Membranoberflächen und gelösten Stoffen entsteht. Besonders ausgeprägt ist dieser Mechanismus bei pH-Werten nahe dem isoelektrischen Punkt von Proteinen oder bei hoher Ionenstärke.

3.3 Hydrophobes Fouling

Fouling aufgrund der Wechselwirkung hydrophober Membranbereiche mit hydrophoben Moleküleregionen. Dieser Mechanismus ist eng mit Adsorptionsfouling verknüpft, kann aber separat betrachtet werden, wenn Hydrophobizität der dominante Treiber ist.

3.4 Komplexbildungs- und Brückenfouling

Fouling infolge der Bildung von Komplexen zwischen gelösten Stoffen, z. B. Protein–Protein-, Protein–Polysaccharid- oder Protein–Metallion-Komplexen. Multivalente Ionen wie Ca^{2+} oder Mg^{2+} können als Brückenbildner wirken und die Ablagerung an der Membran fördern.

3.5 Biofouling

Eine weitere Form ist das Biofouling. Dabei wachsen Mikroorganismen auf der Membranoberfläche. Diese Mikroorganismen bilden Biofilme. Biofilme bestehen aus Zellen und polymeren Stoffen. Sie haften sehr stark an der Membran. Biofouling führt oft zu einer schnellen Verschlechterung der Filtrationsleistung. Zusätzlich können unerwünschte Nebenprodukte entstehen. Biofouling ist besonders schwer zu kontrollieren.

3.6 Chemisch induziertes Aggregationsfouling

Fouling durch Aggregation oder Ausfällung gelöster Makromoleküle, ausgelöst durch Änderungen in pH, Salzkonzentration oder Temperatur. Die chemische Umgebung reduziert dabei die Löslichkeit oder Stabilität der Makromoleküle.

3.7 Chemisch bedingte Membranveränderung

Foulingähnliche Effekte, die durch chemische Veränderungen der Membran selbst entstehen, etwa durch Hydrolyse, Oxidation oder den Verlust von Additiven. Diese Veränderungen verstärken sekundär die Anlagerung von Stoffen.

4 Fluxabnahme

Die Abnahme des Permeatflusses verläuft in der Regel in drei verschiedenen Phasen, die den vorherrschenden Fouling-Mechanismus in jeder Phase widerspiegeln.

- **Phase I Schneller Abfall**
- Anfängliche Porenverstopfung und Adsorption. Tritt in den ersten Minuten auf. Teilweise oder vollständige Verstopfung der Membranporen durch gelöste Partikel, deren Grösse dem Porendurchmesser entspricht. Am kritischsten während der Anfangsphase der Filtration. Kann zu einer „vollständigen Blockierung“ (Partikel verschliessen die Poren) oder einer „teilweisen Blockierung“ (Partikel setzen sich auf anderen Partikeln ab) führen. Ohne chemische Reinigung nicht rückgängig zu machen.
- **Phase II Allmählicher Rückgang**
- Bildung und Wachstum einer Kuchenschicht. Der Widerstand nimmt mit zunehmender Dicke der Schicht zu. Ansammlung von zurückgehaltenen gelösten Stoffen auf der Membranoberfläche, wodurch eine sekundäre poröse Schicht entsteht. Im Laufe des Filtrationsprozesses sammeln sich zurückgehaltene Partikel an. Dieser „Kuchen“ erhöht den hydraulischen Widerstand. Im Gegensatz zur Porenverstopfung ist die Kuchenschicht oft durch physikalische Reinigung (Rückspülung) reversibel. Gleichzeitig: Ausfällung anorganischer Salze in Poren oder auf Oberflächen, wenn ihre Löslichkeitsgrenze überschritten wird. Calciumphosphat (CaPO_4) ist der Hauptverursacher in der Milchverarbeitung, insbesondere bei hohen Konzentrationsfaktoren oder erhöhten Temperaturen, bei denen die Calciumlöslichkeit abnimmt.
- **Phase III Gleichgewichtszustand**
- Gleichgewicht zwischen Ablagerungs- und Rücktransportkräften.

5 Gegenmassnahmen

Zur Vermeidung oder Verringerung von Fouling stehen verschiedene Massnahmen zur Verfügung. Eine wichtige Strategie ist der Betrieb unterhalb des kritischen Fluxes. In diesem Bereich bleibt die Membran länger sauber. Regelmässige Reinigung ist ebenfalls notwendig. Dabei kommen physikalische und chemische Methoden zum Einsatz. Auch eine Vorbehandlung der Zulauflösung ist wirksam. Partikel und Mikroorganismen können so entfernt werden. Rückspülung wird häufig zur Entfernung loser Ablagerungen eingesetzt. Zusätzlich können spezielle Reinigungsmittel verwendet werden. Die Wahl der Massnahmen hängt vom Prozess und vom Foulingtyp ab.

5.1 Ultrafiltration Milch

Während Wasser, Laktose, Peptide und Mineralien die Ultrafiltrationsmembran passieren, werden grössere Moleküle wie Proteine und Fettkügelchen zurückgehalten. Dieser Trennungsprozess führt unweigerlich zur Ansammlung der zurückgehaltenen Stoffe an der Membranoberfläche, wodurch mehrere Widerstandsschichten entstehen. Kaseinmicellen (50–300 nm), Molkenproteine (3–6 nm), Mineralien (Ca, P).

Ein wirksames Fouling-Management erfordert einen vielschichtigen Ansatz, der Prozessdesign, optimalen Betrieb und strenge Reinigungsprotokolle kombiniert. **Vorbehandlung**

- **pH-Anpassung** Durch die Aufrechterhaltung eines pH-Werts ausserhalb der isoelektrischen Punkte wird eine Ausfällung verhindert.
- **Wärmebehandlung** Durch kontrollierte Erhitzung können Molkenproteine vor der Filtration denaturiert werden, wodurch sich das Fouling-Verhalten ändert.
- **Klärung** Das Entfernen großer Partikel und Feinanteile vor der UF schützt die Membran.
- **Betriebskontrolle**
- **Kritischer Flussbetrieb** Der Betrieb unterhalb des kritischen Flusses vermindert die Bildung irreversibler Fouling-Ablagerungen.

- **Rückspülung** Periodische Umkehrung des Flusses (für Keramik-/Hohlfasern).
- **Alkalische Reinigung** (NaOH) Hydrolysiert Proteine und verseift Fette. Unverzichtbar bei Milchverschmutzungen.
- **Säurereinigung (HNO₃)** Löst mineralische Ablagerungen wie Calciumphosphat auf.
- **Enzymatische Reinigung** Verwendet Proteasen, um hartnäckige Proteinablagerungen schonend abzubauen.