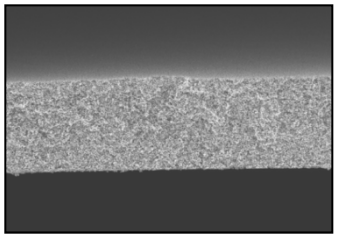
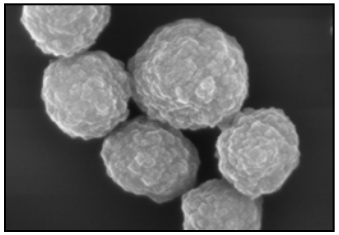
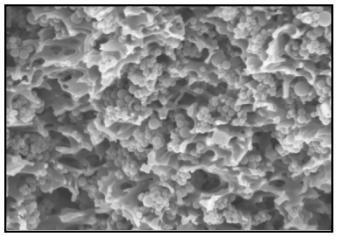
Polyvalente Trennungen durch flexible Integration aktiver Oberflächen in Membranen – POLINOM –

D. Oechsle, M. Jeske, M. Ulbricht, T. Schiestel,

W. Wietschorke, W. Zhang, B. Bauer, J. Brückerhoff, D. Koch, S. Übele, C. Rösler







Projektstart: 01.03.2017

2. Statustreffen – Frankfurt – 29.05.2018

© Fraunhofer IGB

poromembrane

fumatech Funktionelle Membranen und Anlagentechnologie BWT GROUP

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN Offen im Denken

Fraunhofer IGB

Agenda

- Problemstellung
- Strategischer Ansatz / Arbeitsplan
- Bisherige Resultate
- Zusammenfassung / Verwertung

Agenda

- Problemstellung
- Strategischer Ansatz / Arbeitsplan
- Bisherige Resultate
- Zusammenfassung / Verwertung

Mikroschadstoffe

- **Definition**

(Organische) Substanzen, welche in Gewässern in Konzentrationen im Bereich von wenigen Nano- bis Mikrogramm pro Liter vorkommen und
die bereits in solchen Konzentrationen den Ablauf grundlegender bio-chemischer Prozesse in der Natur beeinflussen können.

- **Mögliche Quellen**

Pharmazeutika
(Human/Veterinär)

Schmerzmittel, Antibiotika, Kontrastmittel, Betablocker

Diclofenac, Ibuprofen, Gabapentin. Amidotrizoesäure, Iopamidol, Atenolol, Metoprolol, Sulfamethoxazol, Metformin

Landwirtschaft

Pestizide, Herbizide, Fungizide

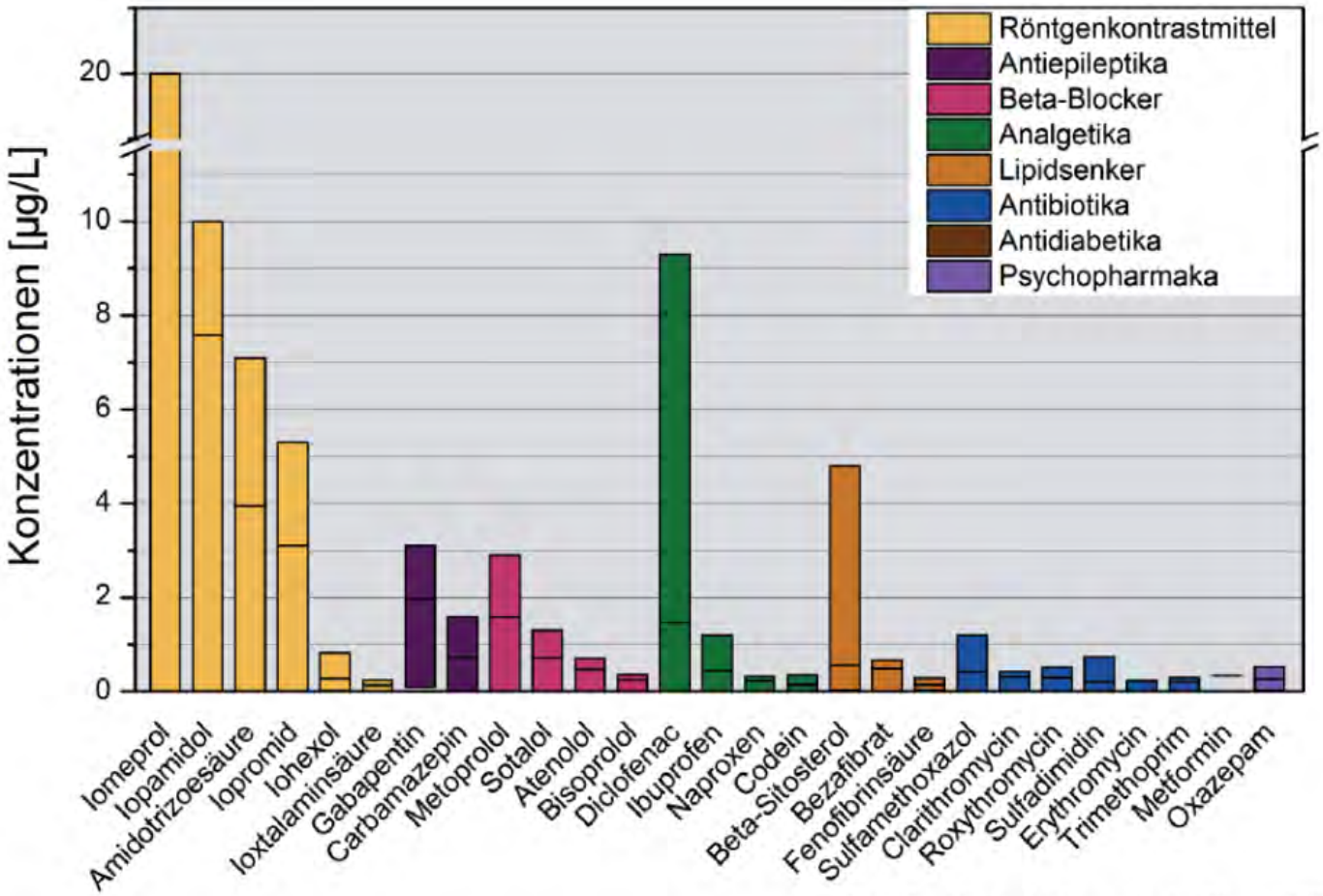
Glyphosphat, Amitrol, DDT, Atrazin Chloridazon, Imidacloprid, Pirimicarb, Spiroxamine

Industrie/Haushalt

Weichmacher, Kosmetika, Süßstoffe

Phthalate, Bisphenol A, EDTA, Acesulfam, Perfluorierte Oktansulfonsäure, Hexachlorbenzol,Tributylzinn

Mikroschadstoffe in (Ab-)Wasser

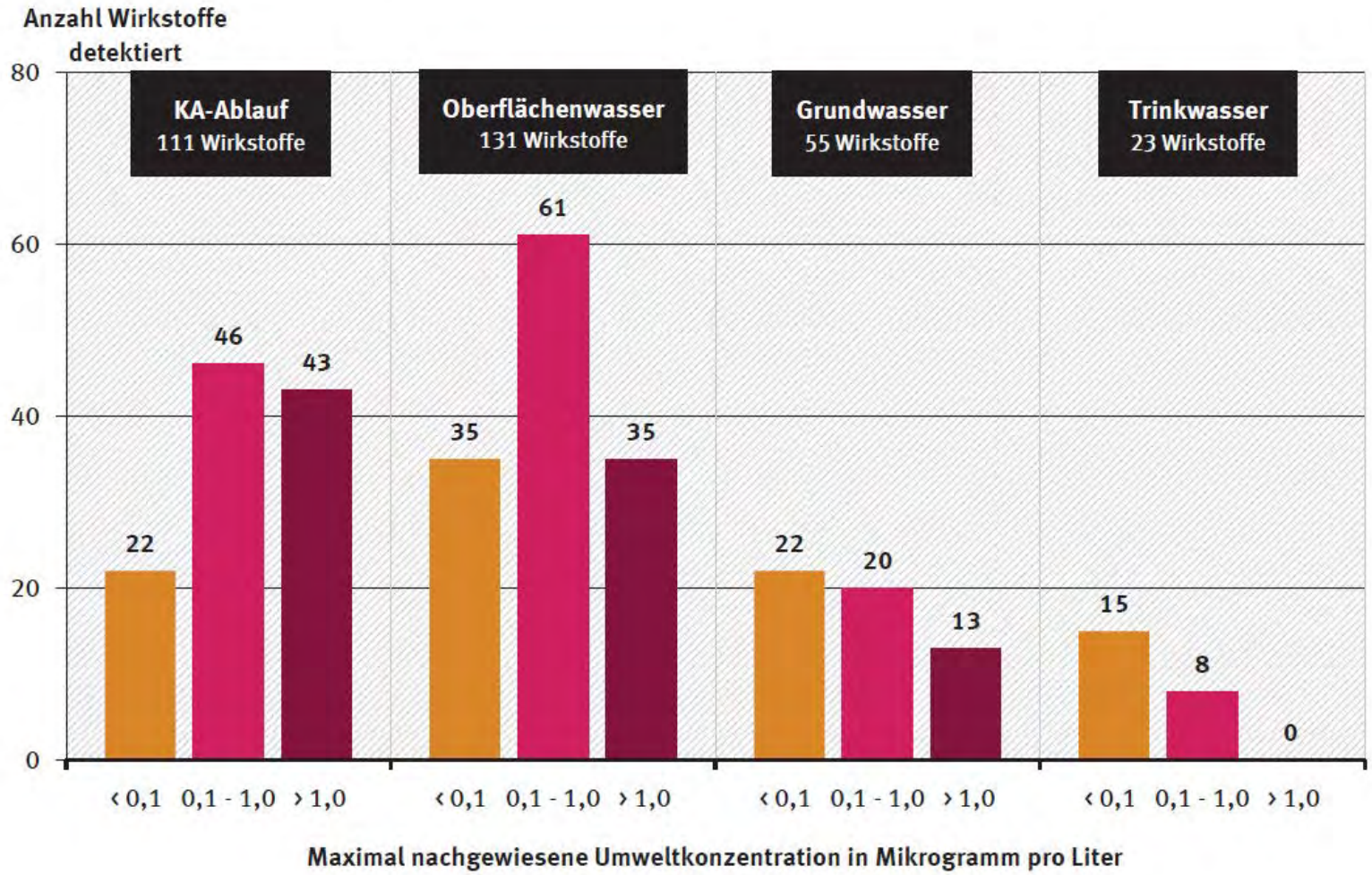


[Daten: Bund/Länder Arbeitsgemeinschaft Wasser LAWA, Zusammenstellung: UBA, 2013]

Kastengrafik: Kasten stellt minimale und maximale gemessene Konzentration dar, Linie = max. Mittelwert; Metformin: nur ein Messwert vorhanden

Umweltbundesamt - APRIL 2014 Fachgebiet IV 2.2 Arzneimittel, Wasch- und Reinigungsmittel Arzneimittel in der Umwelt - vermeiden, reduzieren, überwachen

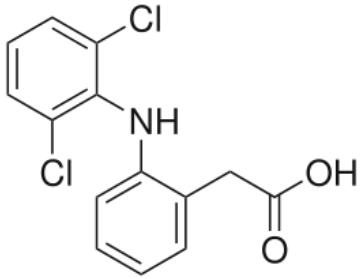
Mikroschadstoffe in (Ab-)Wasser



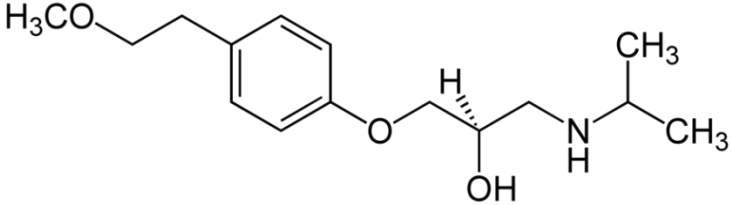
Umweltbundesamt - APRIL 2014 Fachgebiet IV 2.2 Arzneimittel, Wasch- und Reinigungsmittel Arzneimittel in der Umwelt - vermeiden, reduzieren, überwachen

Modellsubstanzen

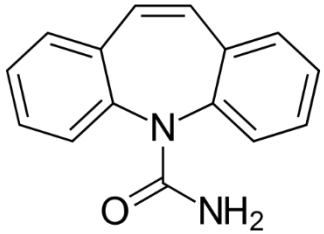
Diclofenac



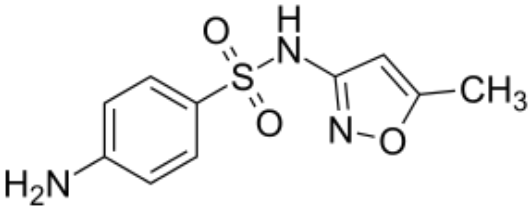
Metoprolol



Carbamazepin

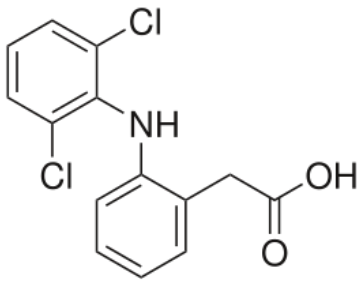


Sulfamethoxazol

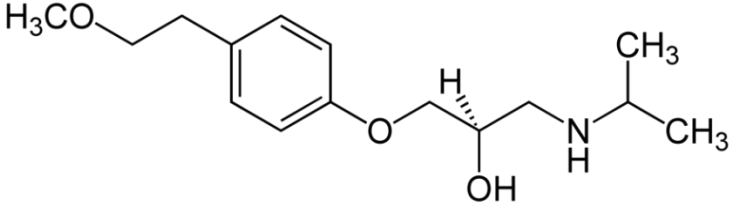


Modellsubstanzen

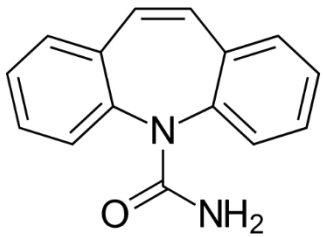
Diclofenac



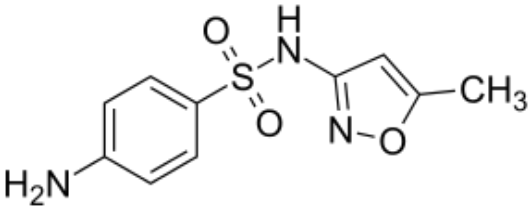
Metoprolol



Carbamazepin



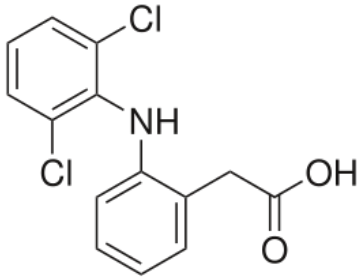
Sulfamethoxazol



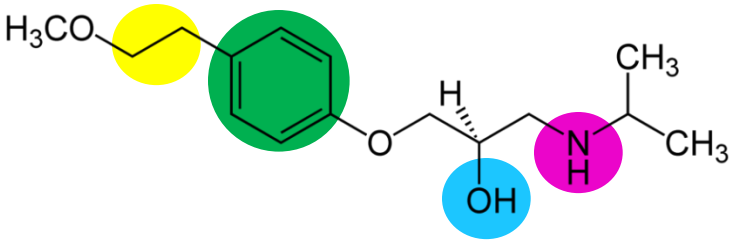
- Anionisch: Diclofenac (Antikonvulsiva)
- Kationisch: Metoprolol (Betablocker)
- Hydrophob: Carbamazepin (Antiepileptikum)
- Hydrophil: Sulfamethoxazol (Antibiotikum)

Modellsubstanzen

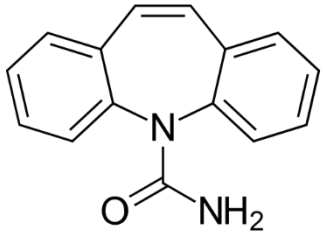
Diclofenac



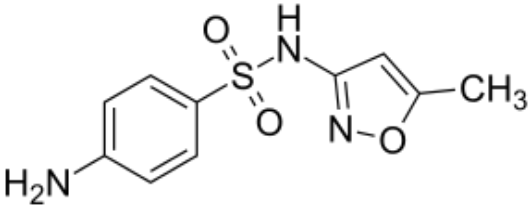
Metoprolol



Carbamazepin



Sulfamethoxazol



- Ionisch
- H-Brücken
- $\pi - \pi$-Wechselwirkung
- Van-der Wals

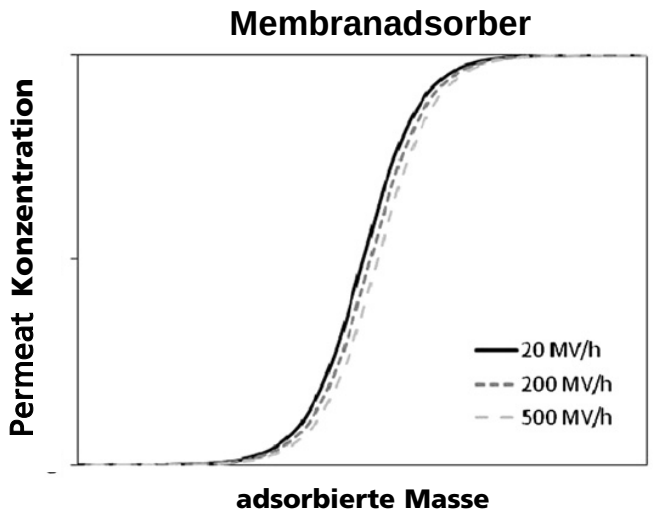
} Polyvalente Bindung

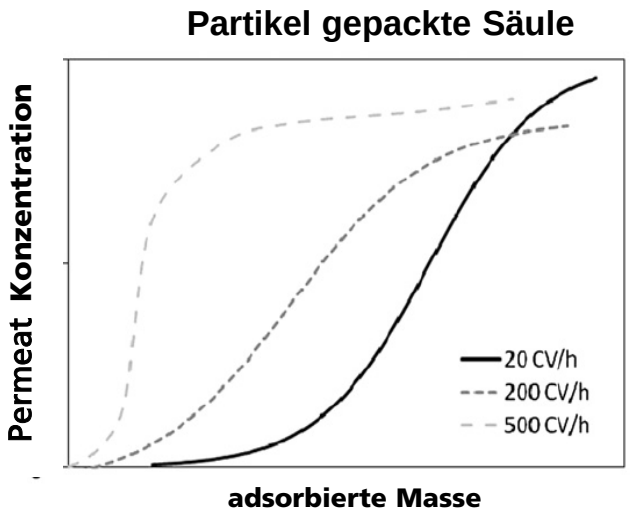
Agenda

- Problemstellung
- Strategischer Ansatz / Arbeitsplan
- Bisherige Resultate
- Zusammenfassung / Verwertung

Strategischer Ansatz – Membranadsorber

- Filtration und Adsorption in einem Schritt
- Konstante dynamische Adsorptionskapazität bei hohen Flussraten

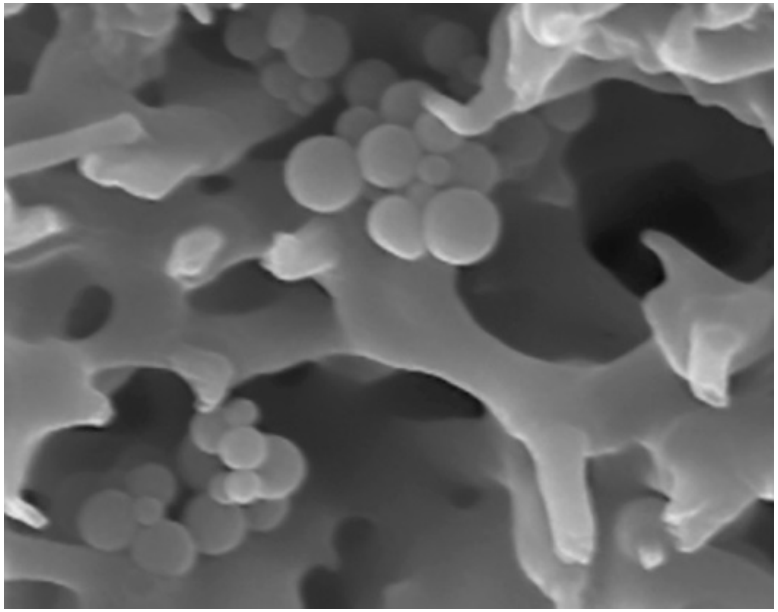




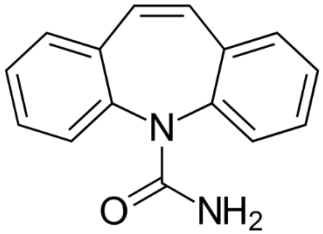
- Leichtes Upscaling -> Parallelisierung
- Niedriger Druckverlust
- mittlere Adsorptionskapazität

Orr, V., et al. (2013). Biotechnology Advances. 31: 450-465.

Strategischer Ansatz – partikuläre Adsorber in Membran

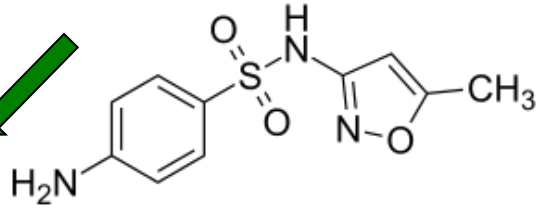


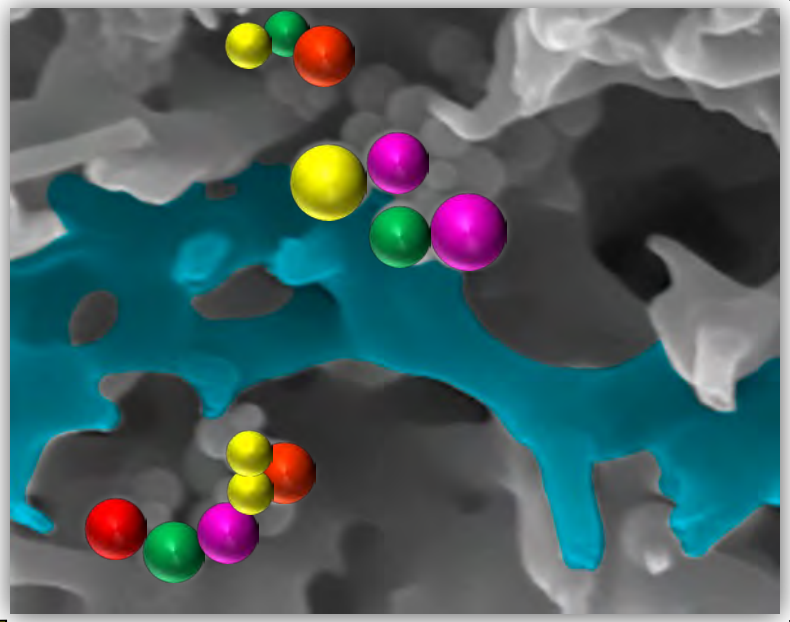
Strategischer Ansatz – Flexibilität



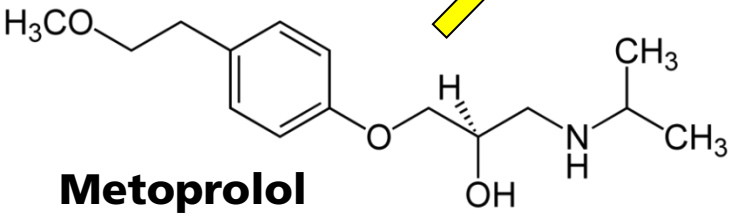
Carbamazepin

Sulfamethoxazol

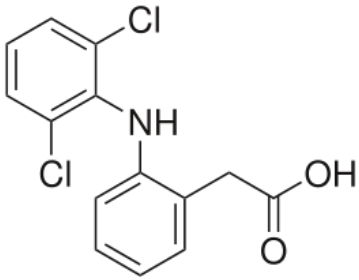




Schwermetalle

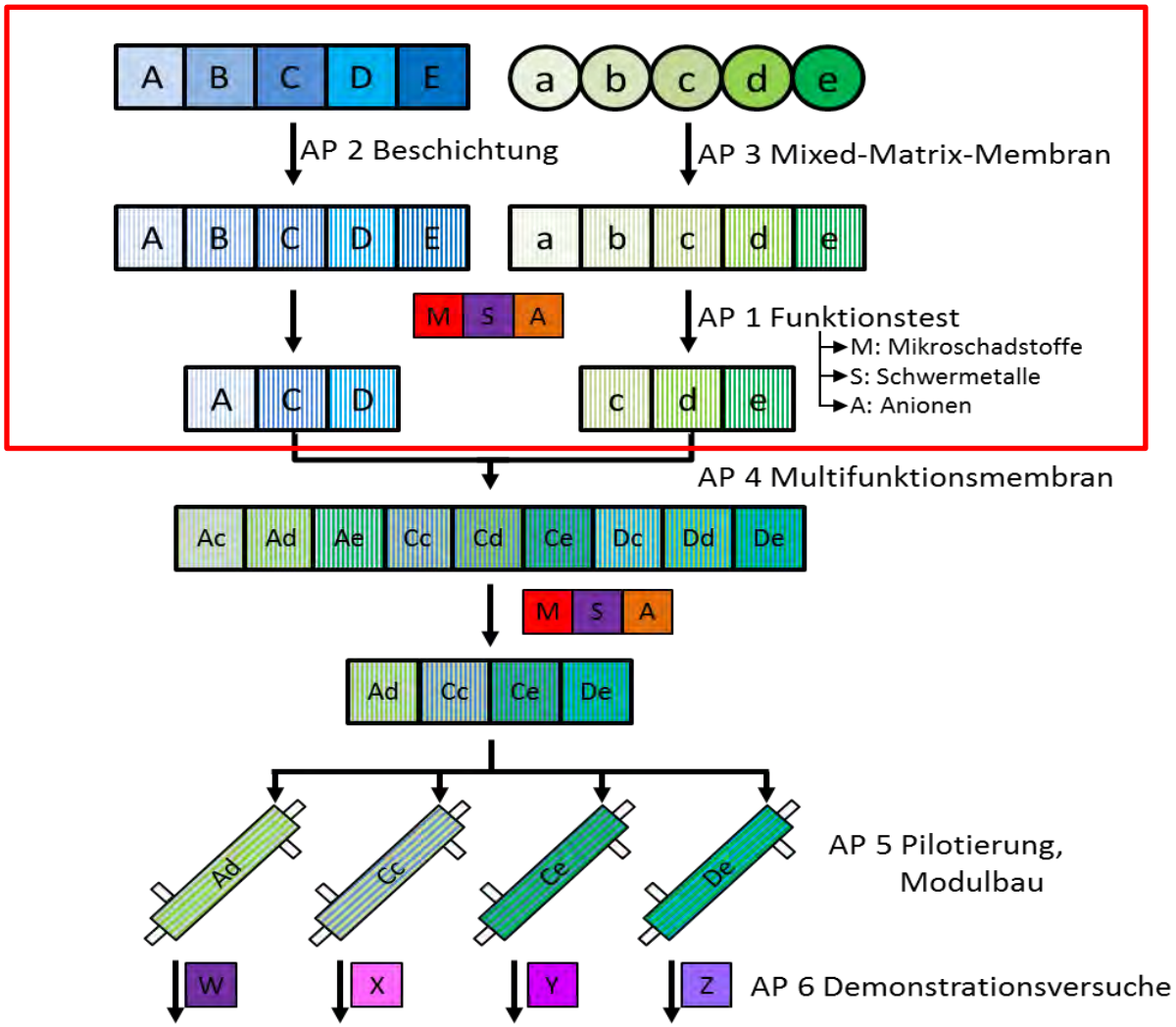


Metoprolol



Diclofenac

Arbeitsplan

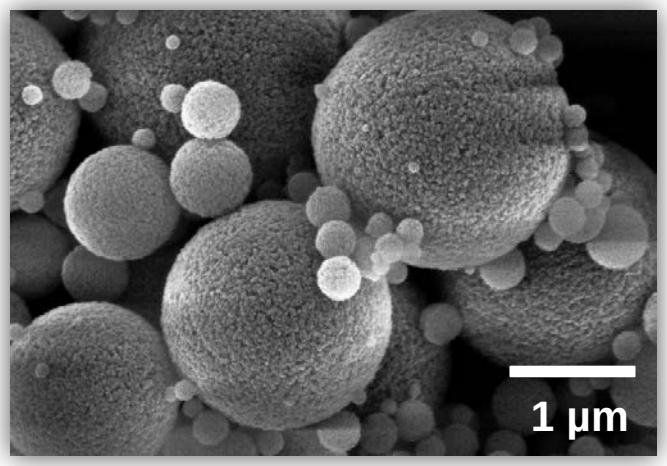


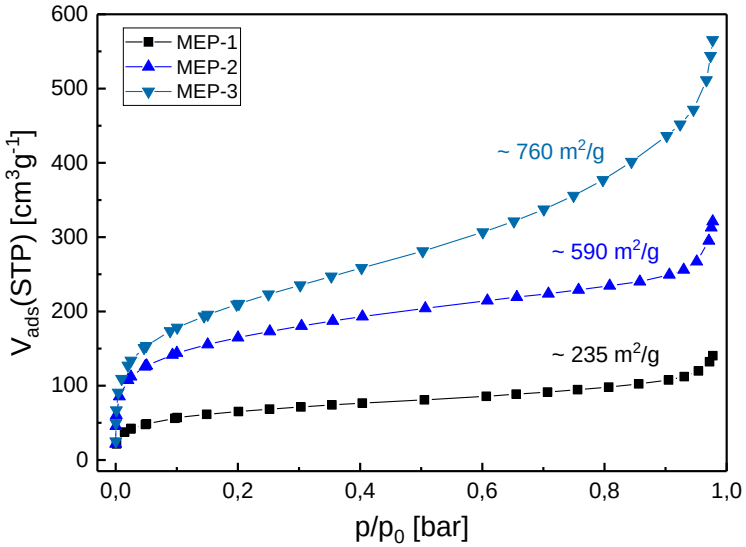
Agenda

- Problemstellung
- Strategischer Ansatz / Arbeitsplan
- Bisherige Resultate
- Zusammenfassung / Verwertung

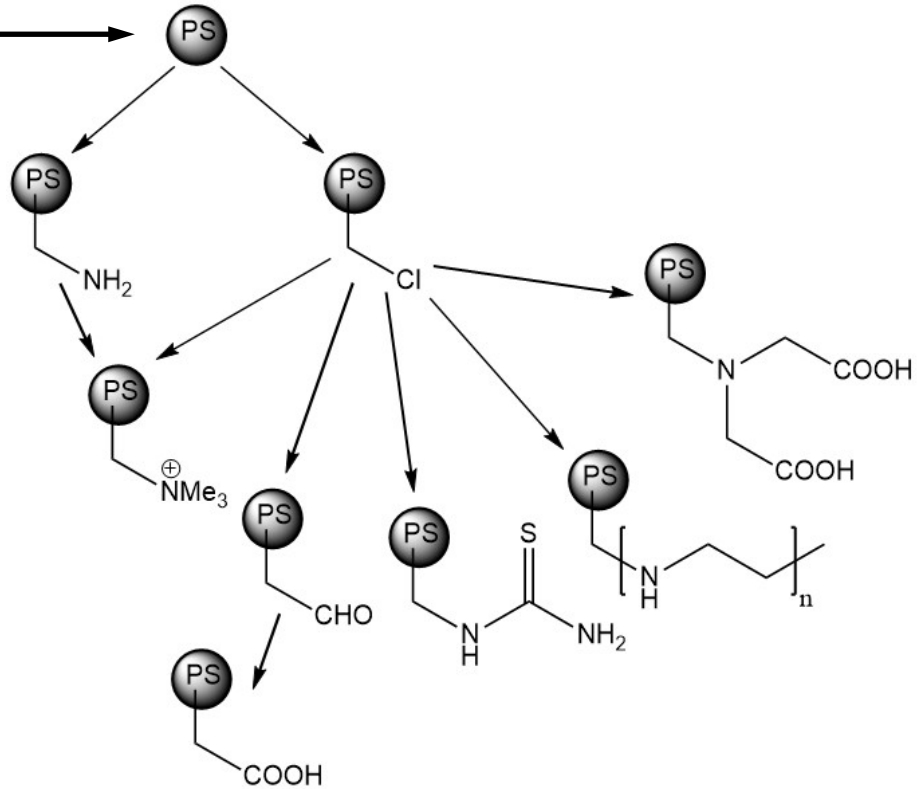
Resultate

Partikelentwicklung und –modifizierung (fumatech & Fraunhofer)



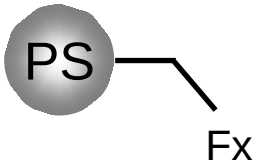


Chemische Funktionalisierung

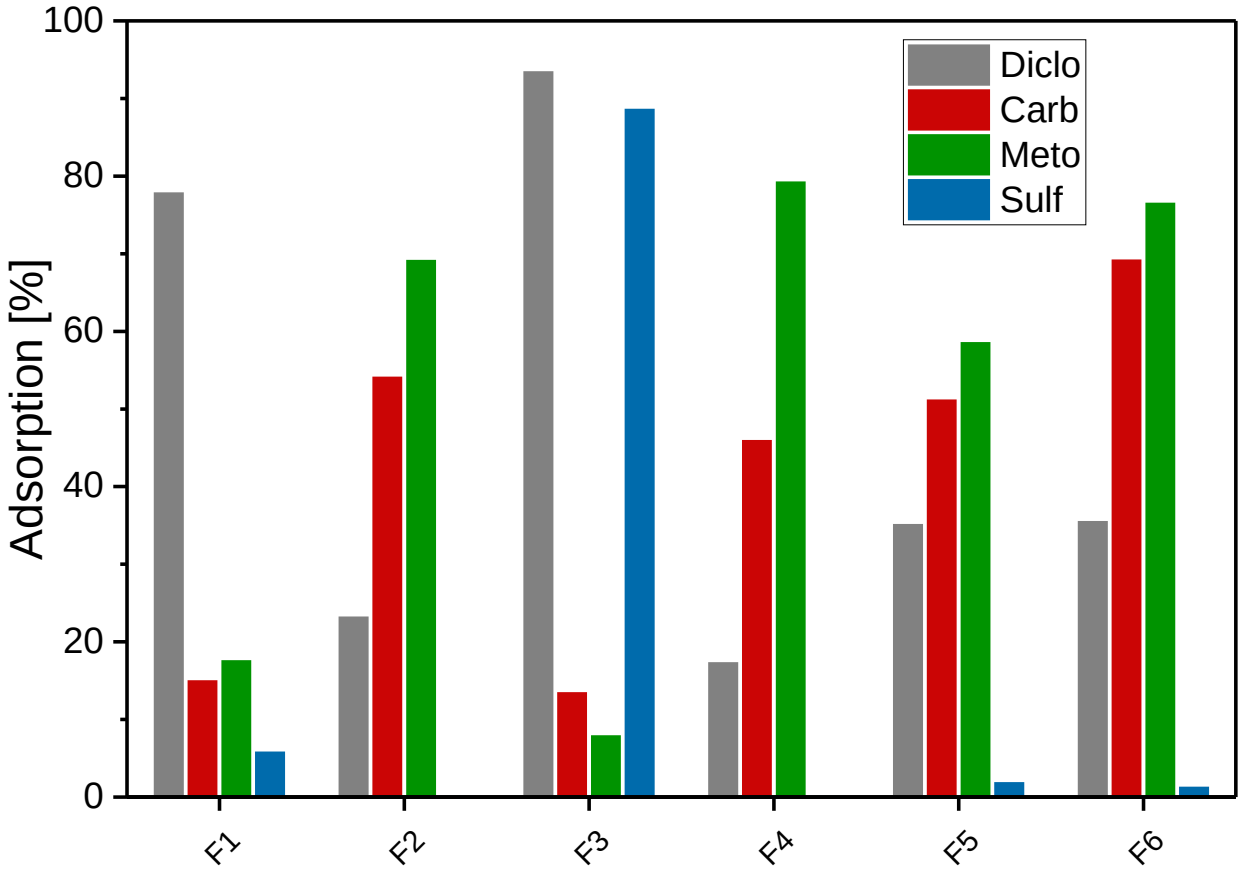


Resultate

Adsorptionseigenschaften von funktionalisierten Partikeln (Fraunhofer)



x = 1-6



Adsorptionsmedium:

- Modellwasser

  Na_2SiO_3
  NaH_2PO_4
  $NaNO_3$
  NaF
  $MgSO_4$
  $CaCl_2$
  $NaHCO_3$

Resultate

Partikel-Upscaling (fumatech)

- Aufskalierung von ~ 10 g Partikel auf 300 g bis 1 kg (je nach Partikelart)
- Verwendung von Styrol und dessen Derivaten zur Partikelherstellung
- Aufarbeitung durch Filtration und dynamisches Cross-Flow-System
- Partikel-Modifizierung

© Fraunhofer IGB

Resultate

Partikel-Upsclaing (fumatech)

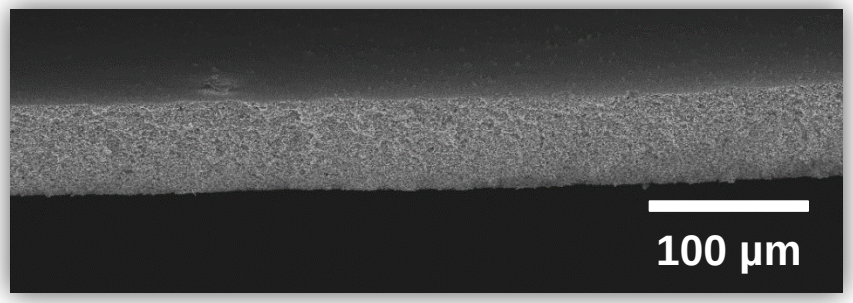
Bsp.: PS-SO_3H

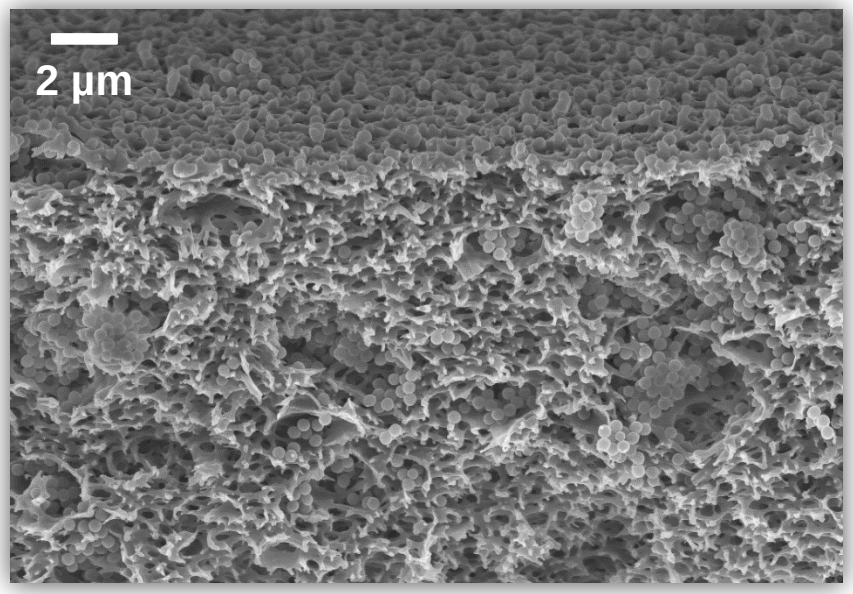
- Aufskalierung von ~ 10 g Partikel auf 300 g bis 1 kg (je nach Partikelart)
- Verwendung von Styrol und dessen Derivaten zur Partikelherstellung
- Aufarbeitung durch Filtration und dynamisches Cross-Flow-System
- Partikel-Modifizierung

Resultate

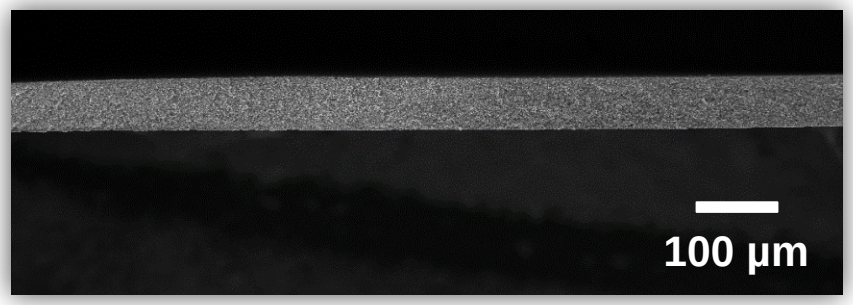
Mixed-Matrix-Flachmembranen (Fraunhofer)

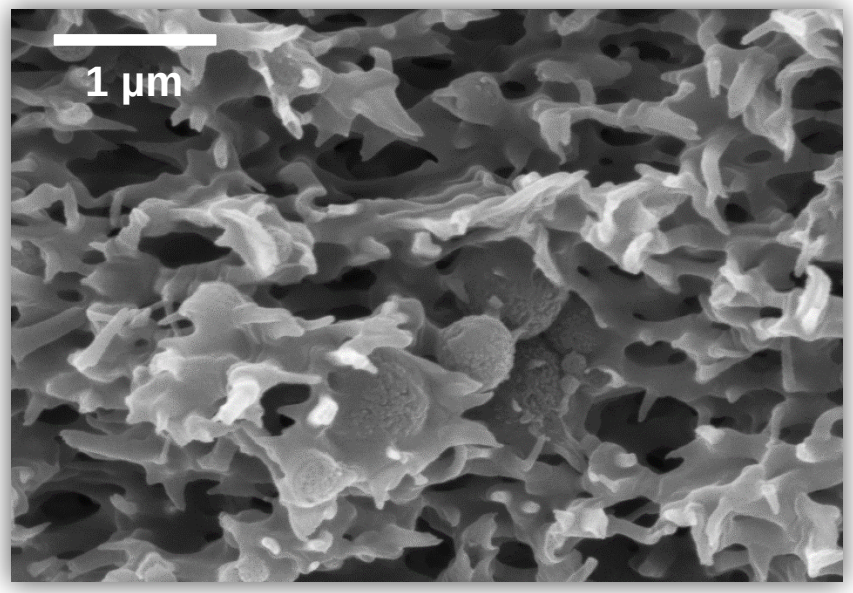
PS-Partikel





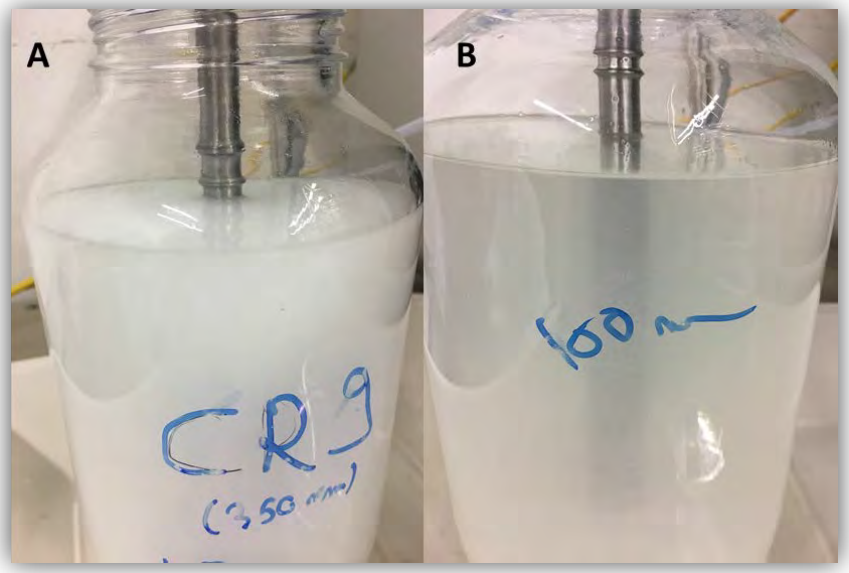
Poröse PS-Partikel



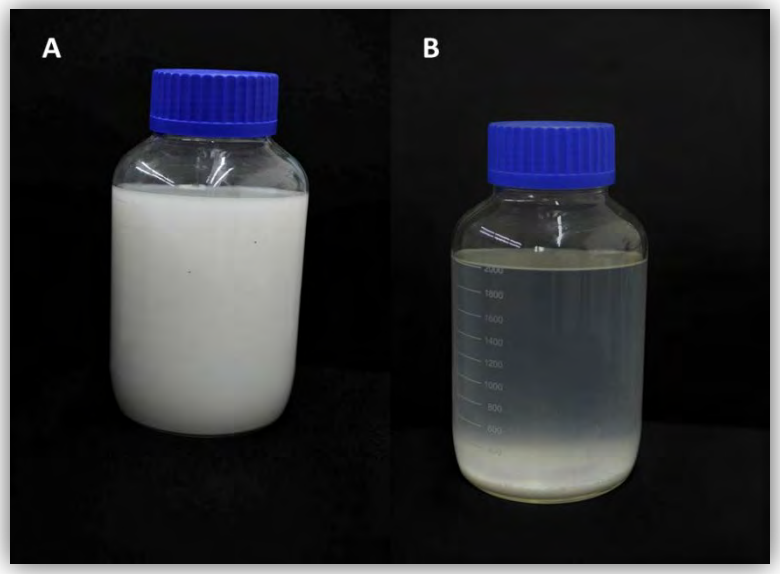


Resultate

Mixed-Matrix-Hohlfasermembranen (poromembrane)



Dispergierung von Partikeln

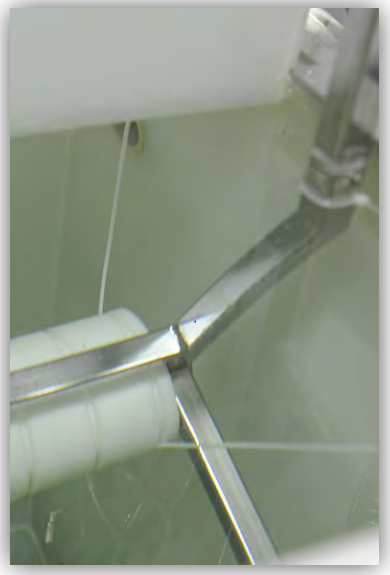


Dispersionen nach 48 h

- Entscheidende Faktoren für Membranherstellung
  - Partikeldisperion muss stabil sein (>48 h)
  - Vermeidung von Agglomeration wichtig für Spinnprozess und gleichbleibende Membranstruktur.

Resultate

Mixed-Matrix-Hohlfasermembranen (poromembrane)



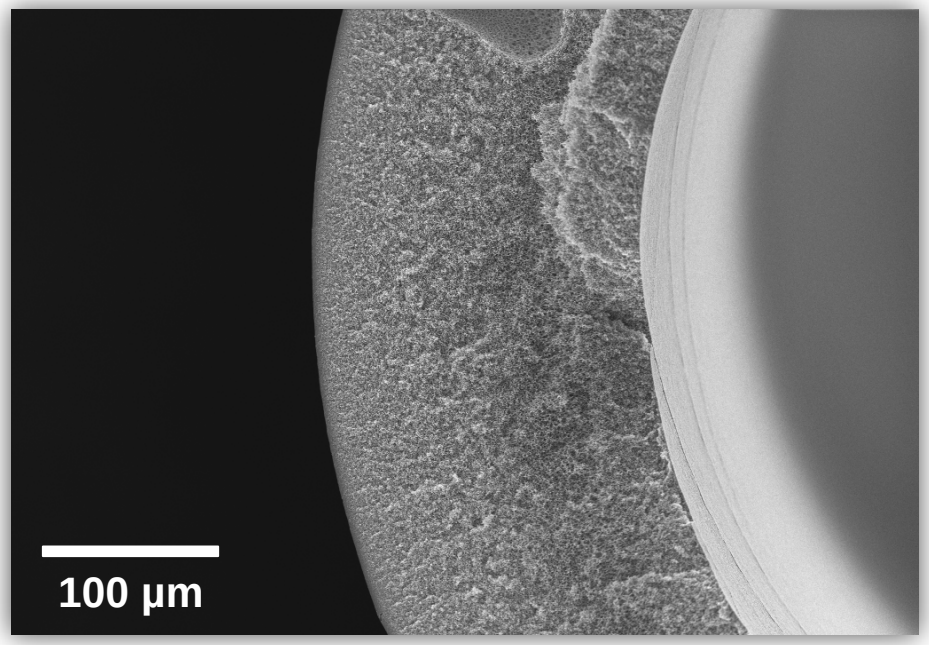
Spinnprozess

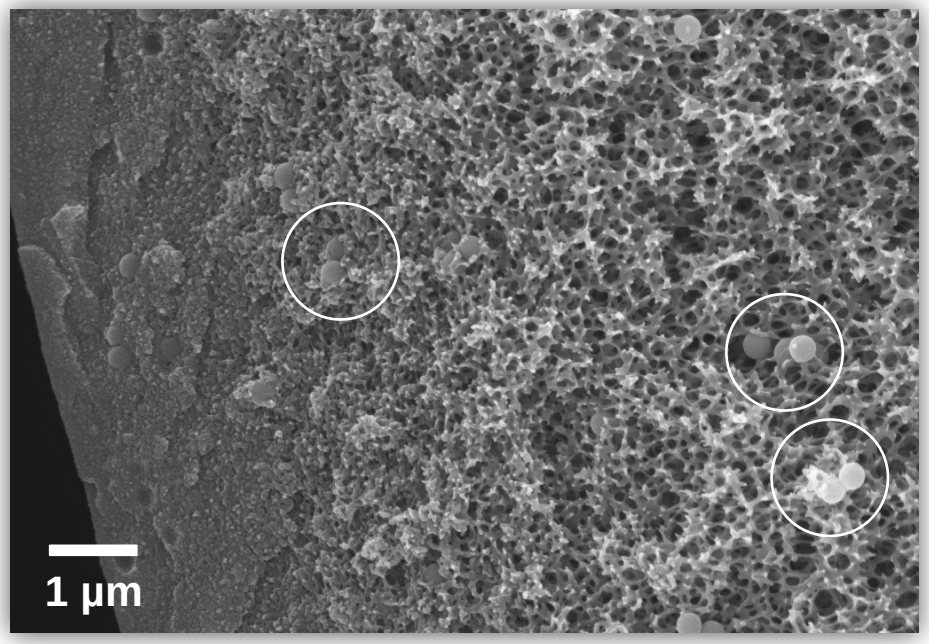
- Entscheidende Faktoren für Membranherstellung
  - Partikeldisperion muss stabil sein (>48 h)
  - Vermeidung von Agglomeration wichtig für Spinnprozess und gleichbleibende Membranstruktur.

Resultate

Mixed-Matrix-Hohlfasermembranen (poromembrane & Fraunhofer)

- PES-Hohlfasermembran mit eingebetteten PS-Partikel (380 nm) und Schwammstruktur



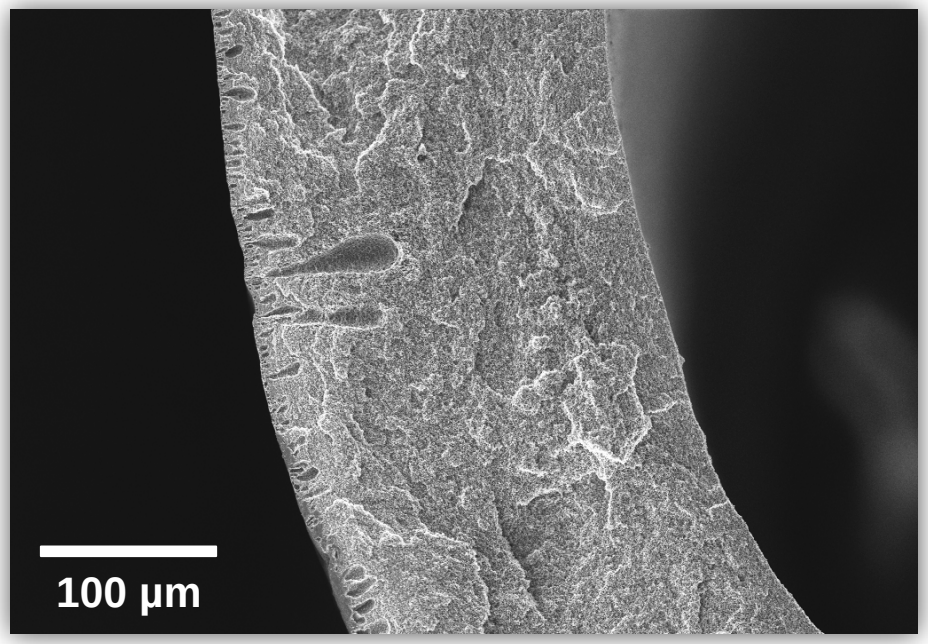


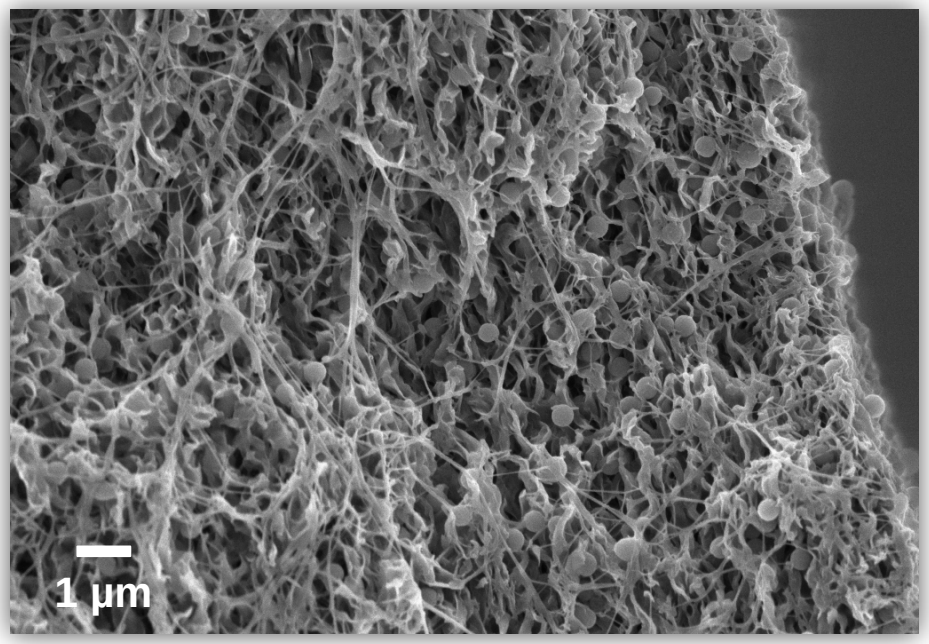
© Fraunhofer IGB

Resultate

Mixed-Matrix-Hohlfasermembranen (poromembrane & Fraunhofer)

- PVDF-Hohlfasermembran mit eingebetteten PS-Partikel (380 nm) und Schwammstruktur





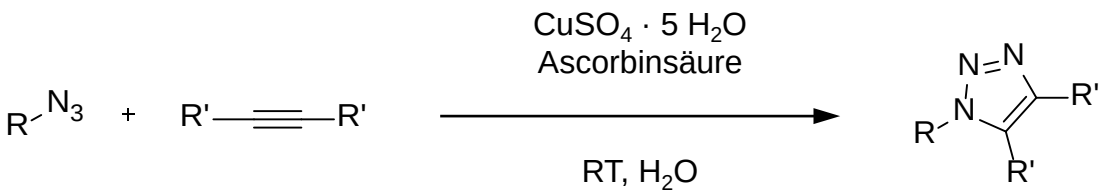
© Fraunhofer IGB

Resultate

„Click“-Beschichtungen (Universität Duisburg-Essen)

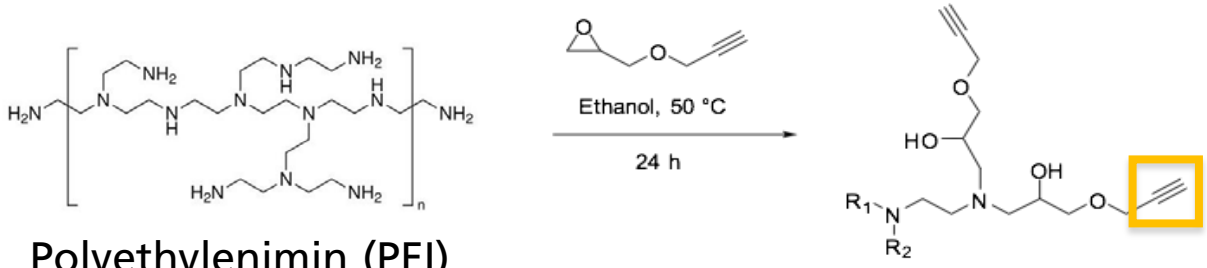
- Vielseitige und robuste Reaktion
  - Modular, lediglich komplementäre Reaktiv-Gruppen benötigt
  - in Wasser oder lösemittelfrei ohne Sauerstoffausschluss durchführbar
  - schnelle Umsetzung auch bei Raumtemperatur
  - hohe Ausbeute

Kupfer-katalysierte Huisgen-Reaktion:



Resultate

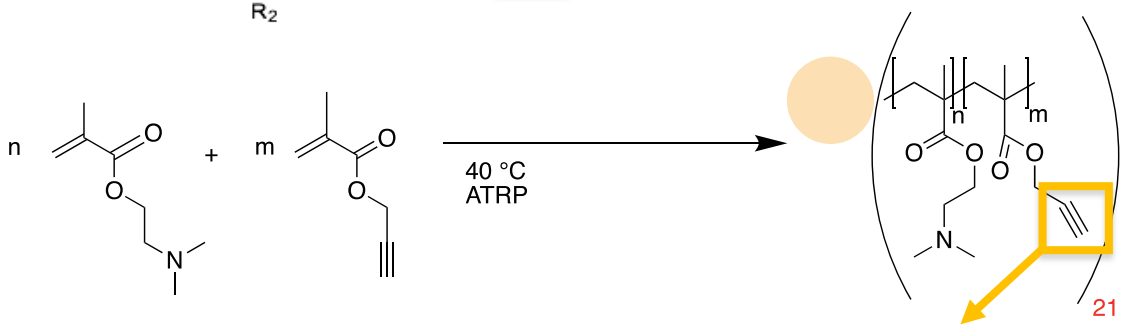
„Click“-Beschichtungen (Universität Duisburg-Essen)



Polyethylenimin (PEI)

Verzweigte Polymere

Sternpolymere

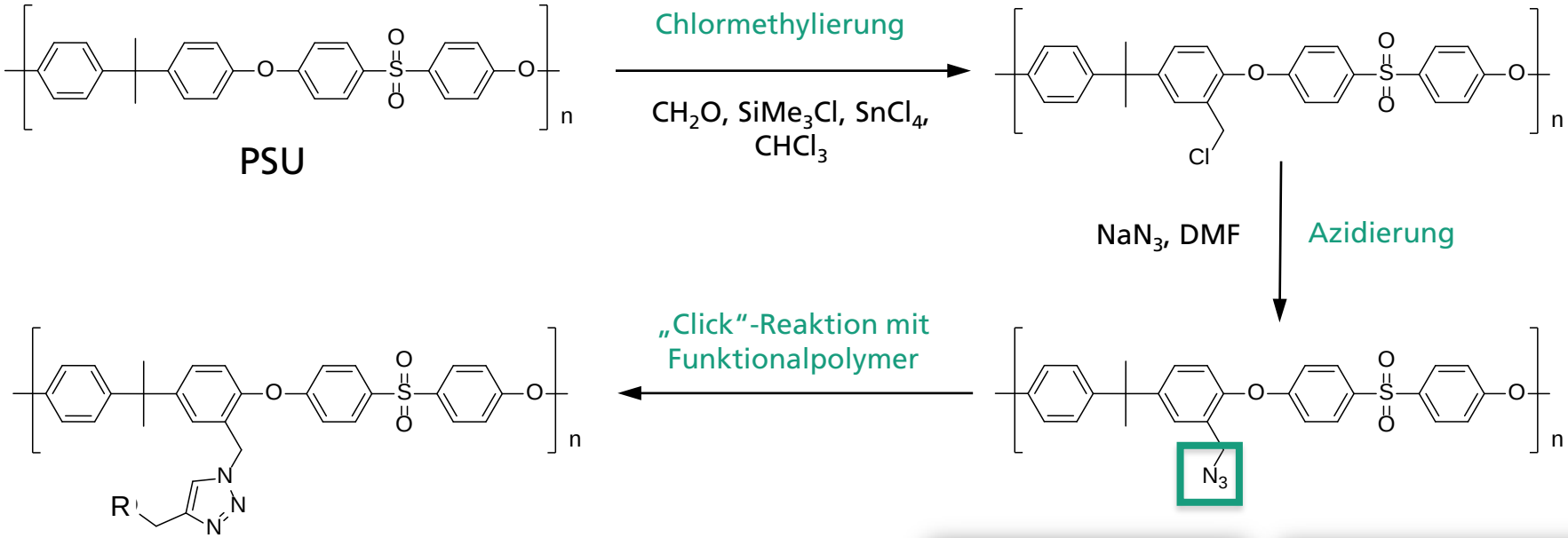


„Click“-bare Gruppe

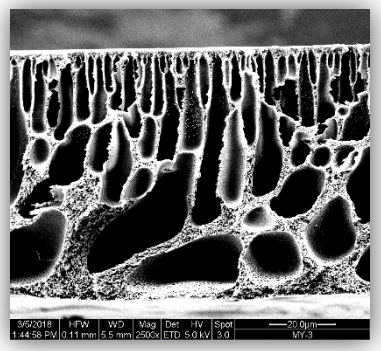
- Polymerbibliothek
  - Modifizierung von PEI mit einstellbaren Funktionalisierungsgraden
  - Sternpolymere mit unterschiedlicher Funktionalität (Carboxyl, Amino) sowie Armlänge- und dichte verfügbar
  - Alkin-Gruppe für Anbindung an funktionalisiertes Membranpolymer

Resultate

„Click“-bares Membranpolymer (Universität Duisburg-Essen)



- Modifizierung des Membranpolymers
  - Funktionalisierungsgrad (FG) einstellbar
  - Vermeidung von Quervernetzung nötig



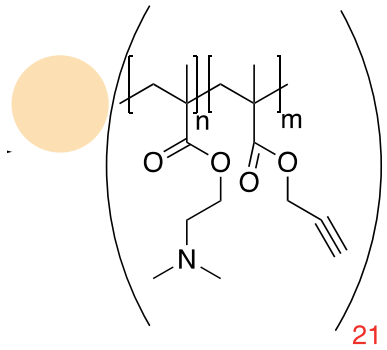
Membranquerschnitt: PSU mit 11% FG

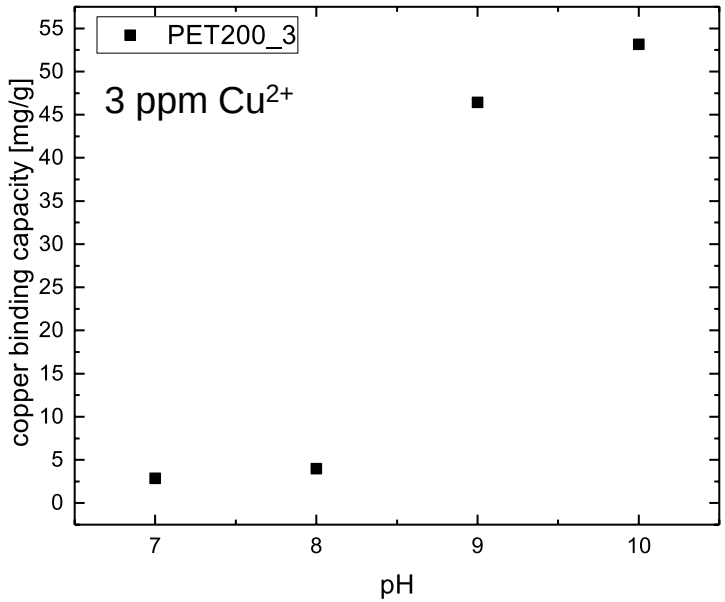
PSU mit 55% FG, nur teilweise löslich

© Fraunhofer IGB

Resultate

PET-Kernspurmembranen als Modell (Universität Duisburg-Essen)





- Kupferadsorption an Membran-fixiertem Sternpolymer mit tert. Amingruppen
  - Bindungskapazität anhängig von pH-Wert und Polymerbeladung der Membran
  - bei pH 10: ~20 % der maximalen Bindungskapazität (300 mg/g), wegen niedriger Kupferkonzentration in Lösung

© Fraunhofer IGB

Agenda

- Problemstellung
- Strategischer Ansatz / Arbeitsplan
- Bisherige Resultate
- Zusammenfassung / Verwertung

Zusammenfassung

- Partikelherstellung und -modifizierung
  - Bibliothek verschiedener Modifizierungen verfügbar
  - Aussichtsreiche Adsorptionseigenschaften für vier ausgewählte Mikroschadstoffe in Modellwasser
  - Aufskalierung für größere Mengen bei Fumatech etabliert
- Mixed-Matrix-Membranen
  - Erfolgreiche Einbettung von PS-Partikeln in Flach- und Hohlfasermembranen
- „Click“-Beschichtung funktionalisierter Membranpolymere
  - Bibliothek unterschiedlicher funktioneller Sternpolymere vorhanden
  - Vor-Funktionalisierung von Membranpolymer (PSU) erfolgreich
  - Erste Click-Beschichtungen von Modellmembranen vielversprechend.

Verwertung

- Bisherige Konferenzbeiträge

  J. Brückerhoff, M. Ulbricht, ICOM, San Francisco, 08.2017. (Vortrag)

  J. Brückerhoff *et al.*, ProcessNet Jahrestreffen, München, 02.2018. (Vortrag)

  D. Koch et al., JCF Frühjahrssymposium, Konstanz, 03.2018. (Poster)

  D. Koch et al., European Young Engineers Conference, Warschau, 04.2018. (Poster)

  J. Brückerhoff *et al.*, MelPro, Prag, 05.2018. (Vortrag)

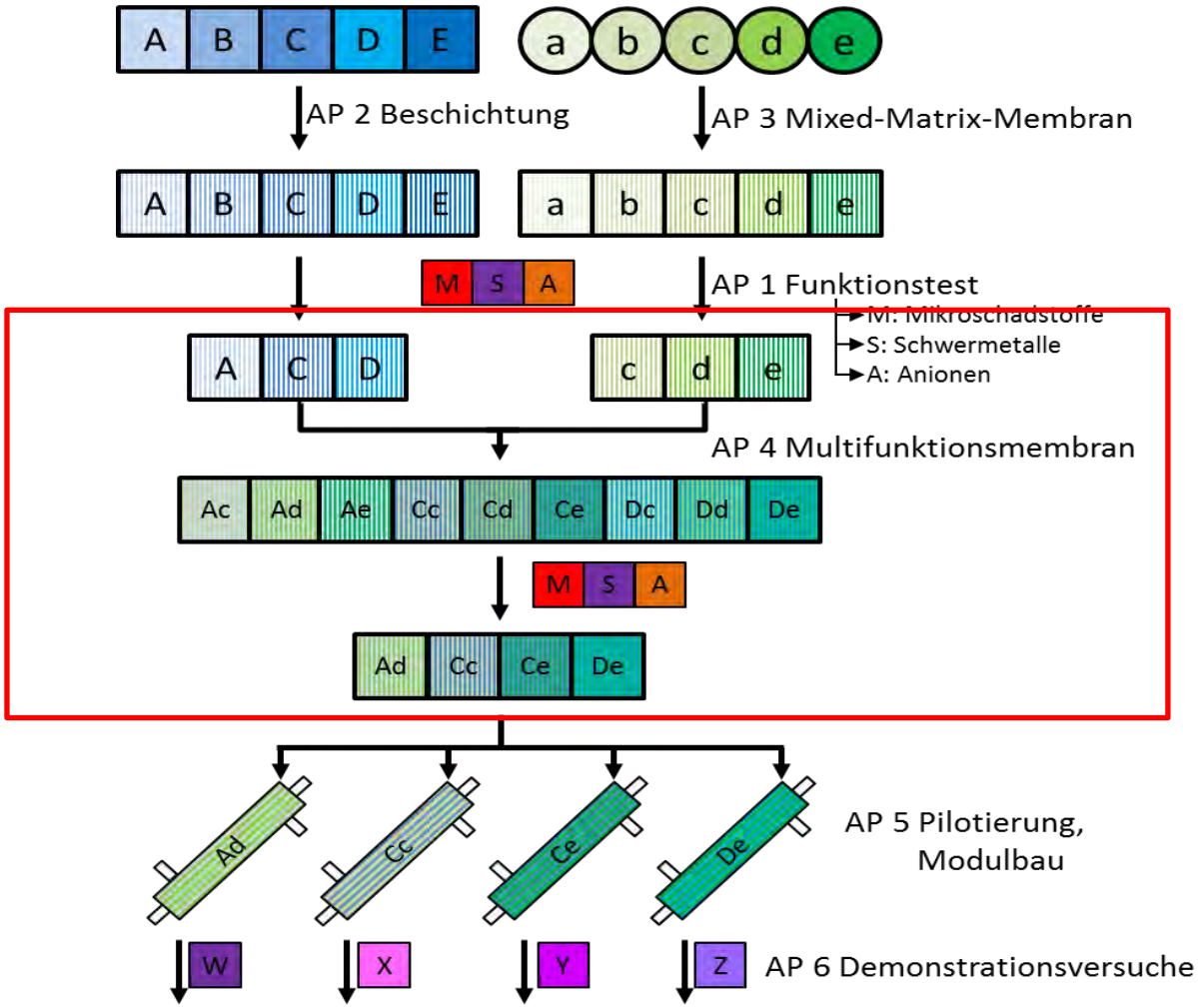
  T. Schiestel et al., IFAT, 05.2018 (Vortrag)

- Zukünftige Konferenzbeiträge

  S. Übele et al., Euromembrane 2018, Valencia, 07.2018 (Poster)

  C. Rösler et al., Euromembrane 2018, Valencia, 07.2018 (Poster)

Ausblick – Arbeitsplan



GEFÖRDERT VOM

Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

MachWas
MATERIALIEN FÜR EINE
NACHHALTIGE WASSERWIRTSCHAFT

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit!

Thomas Schiestel
Fraunhofer IGB
Nobelstr. 12
70569 Stuttgart
+49 711 970-4164
thomas.schiestel@igb.fraunhofer.de
www.igb.fraunhofer.de

© Fraunhofer IGB

poromembrane

fumatech
Funktionelle Membranen und Anlagentechnologie
BWT GROUP

UNIVERSITÄT DUISBURG ESSEN
Offen im Denken

Fraunhofer IGB