

# ABSCHLUSSBERICHT FLUIDMFM

DBU AZ 35997/01

*„Entwicklung eines modularen zweistufigen Membranfiltrationsverfahrens  
in Kombination mit reaktiven Substanzen und Prozessen zur Entfernung  
von Mikroschadstoffen aus Wasser und Abwasser“*

## Exposee

Membranfiltrieren, also trennen in fein und ganz fein, ist Handwerk,  
mehrere Größenklassen in einem Filtergehäuse separieren und gleichzeitig eine gezielte  
stoffliche Veränderung vornehmen ist  
Innovation.

Diese gedankliche Innovation war Ausgangspunkt für den Beginn dieses Forschungsprojektes  
und wir sind erfreut, den Nachweis erbringen zu können, dass unsere Idee den Praxistest  
überzeugend bestanden hat.

Dr. Reinhard Voigt

[r.voigt@wta-unisol.com](mailto:r.voigt@wta-unisol.com)

[www.wta-unisol.com](http://www.wta-unisol.com)

Prof. Dr. André Lerch

[andre.lerch@tu-dresden.de](mailto:andre.lerch@tu-dresden.de)

[www.tu-dresden.de](http://www.tu-dresden.de)

Dr. Anett Werner

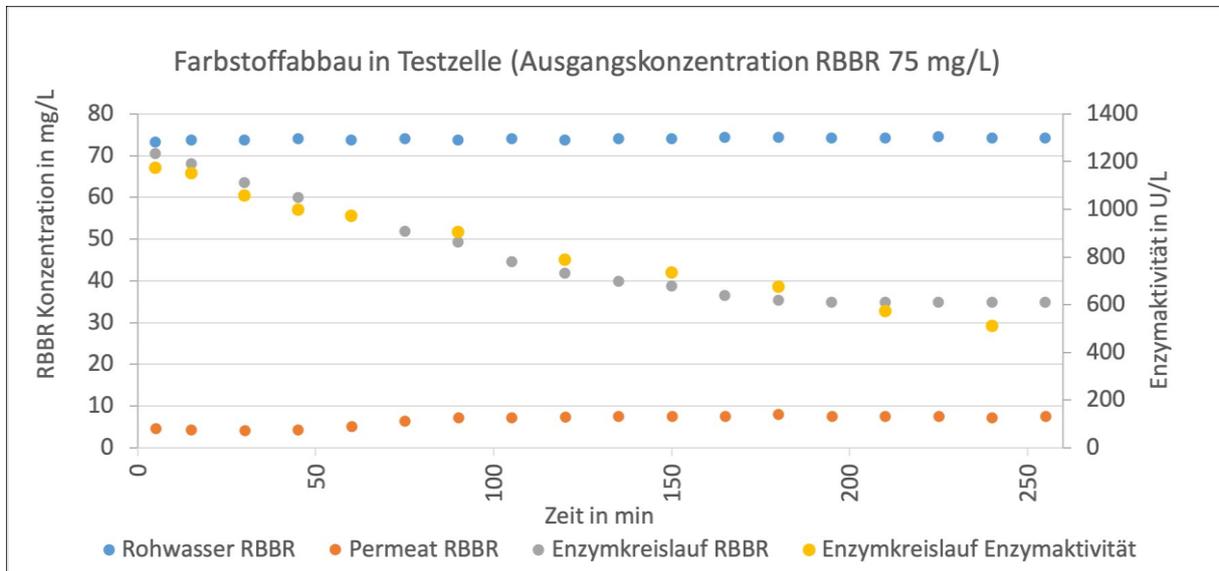
[anett.werner@tu-dresden.de](mailto:anett.werner@tu-dresden.de)

[www.tu-dresden.de](http://www.tu-dresden.de)

Prof. Dr. Hardy Müller

[Hardy.Mueller@fh-zwickau.de](mailto:Hardy.Mueller@fh-zwickau.de)

[www.fh-zwickau.de](http://www.fh-zwickau.de)





## Inhalt

I.	Tabellenverzeichnis .....	3
II.	Abbildungsverzeichnis .....	4
1.	Systemgestaltung .....	6
2.	Aufbau der Testzelle .....	7
2.1.	Materialauswahl .....	7
3.	Membrandesign .....	12
3.1.	Allgemeine Betrachtungen .....	12
3.2.	Bestimmung des Reinwasserdurchflusses .....	14
3.3.	Bestimmung der Durchgängigkeit des Farbstoffes Remazol® .....	16
	Brilliant Blue R (RBBR) .....	16
3.4.	Bestimmung der Durchgängigkeit der Laccase aus .....	17
	Funalia trogii .....	17
3.5.	Auswahl der Membranen für den Membranverbund .....	18
4.	Aufbau der Testanlage .....	19
5.	Strömung – Modellierung .....	20
6.	Testkonzept zur Auswahl geeigneter Porenmembranen für den Membranverbund .....	24
6.1.	Auswahl geeigneter Enzyme und Charakterisierung .....	24
6.2.	Auswahl geeigneter Spurenstoffe/ Xenobiotika für die .....	25
	Erprobungsphase .....	25
6.3.	Abbauverhalten insitu .....	27
7.	Drainageoptimierung .....	28
8.	Testzellenbetrieb – Ergebnisse .....	35
8.1.	Versuchsdurchführung .....	35
8.2.	Ergebnis .....	36
9.	Auswertung und Vergleich zur Zielstellung .....	38
10.	Ausblick .....	39



## I. Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Bereich der einstellbaren Betriebsparameter .....	9
Tabelle 2: MWCO, Membranmaterial und Hersteller der untersuchten UF- Membranen .....	13
Tabelle 3: MWCO bzw. nominale Porengröße, Membranmaterial und Hersteller der untersuchten NF- Membranen.....	13
Tabelle 4: Messwerte für die Bestimmung des Flusses der UF- Membran.....	15
Tabelle 5: Messwerte für die Bestimmung des Flusses der NF- Membran.....	15
Tabelle 6: Durchgängigkeit RBBR durch die UF- Membranen.....	17
Tabelle 7: Durchgängigkeit RBBR durch die NF- Membranen.....	17
Tabelle 8: Durchgängigkeit Laccase durch bereits getestete Membranen .....	18
Tabelle 9: Grundeinstellungen für die Zu- und Abläufe für den Enzym-und Abwasserkreislauf.....	21
Tabelle 10: Simulationsergebnisse .....	22
Tabelle 11: Simulationsergebnisse .....	23
Tabelle 12: Michaelis Menten Konstante ( $K_M$ ) und max. Reaktionsgeschwindigkeit des Enzyms Laccase von <i>Funalia trogii</i> gegenüber RBBR .....	28
Tabelle 13: Auswahl geeigneter Abstandsgewirke und Vliese als Drainagematerial „Reaktionsraum“	29
Tabelle 14: Berechnete spezifische Reaktionsraumvolumen der Drainagematerialien .....	29
Tabelle 15: Ermittelte Dicke der Drainagematerialien bei 1 kPa und 25 kPa.....	32



## II. Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Bauformoptionen.....	7
Abbildung 2: Mehrkanal-SiC-Keramik .....	8
Abbildung 3: Schaumkeramik aus $Al_2O_3$ .....	8
Abbildung 4 Boden mit Ablaufrinnen.....	8
Abbildung 5: Spacervlies .....	8
Abbildung 6: Versuchsaufbau mit Testzelle (Mitte), Rohwasservorlagebehälter (Rechts) und Druckbehälter für Enzymkreislauf (Links) .....	9
Abbildung 7: Testzelle Ansicht und Schnittbild .....	10
Abbildung 8: Boden mit eingefrästen Ablaufrinnen und Ablauf im Zentrum zum Sammeln des Permeats .....	11
Abbildung 9: Testzelle Explosionsdarstellung .....	11
Abbildung 10: links: Versuchsstand, rechts: Filterteile: Filterunterteil mit Schlaucholive (1), PTFE-beschichtete Lochplatte (2), PTFE- beschichtete Siebplatte (3), Silikondichtungsring (4).....	14
Abbildung 11: Fluss $J_w$ der getesteten UF- Membranen .....	15
Abbildung 12: Fluss $J_w$ der getesteten NF- Membranen ( $J_w$ der Membran Microlon 5 außerhalb der Skala) .....	16
Abbildung 13: Aufbau des Teststandes .....	19
Abbildung 14 Schnittdarstellung der Testzelle.....	20
Abbildung 15: Darstellung der Strömungslinien der Enzyme und des Abwassers mit ANSYS Fluent...	21
Abbildung 16: Neue Geometrie der Testzelle mit verlängerter Wand .....	22
Abbildung 17: Änderung der Stromlinien nach Implementierung der Wand.....	23
Abbildung 18: Vergleich verschiedener Laccasen (Substrat DMP) bzgl. pH-Wert Optimum (Lac S, Lac PP, Lac -F. trogii jeweils ASA Spezialenzyme, Laccasen von C. unicolor und T. hirsuta jeweils Eigenisolate) .....	25
Abbildung 19: Struktur von Remazol Billant Blue R (Quelle).....	25
Abbildung 20: Absorptionsspektren für RBBR (Beckmann DU640) .....	26
Abbildung 21: Kalibrierfunktion für RBBR (Beckmann DU640).....	26
Abbildung 22: Wellenlängenspektren über den Zeitbereich der Enzymkatalyse (Laccase F (ASA Spezialenzyme)).....	27
Abbildung 23: Michaelis Menten Kinetik von Laccase F .....	27
Abbildung 24: Abbaukinetik des Farbstoffes RBBR als Absorptionsänderung (Laccase F) .....	28
Abbildung 25: Abbau von RBBR durch Meerrettich Peroxidase .....	28
Abbildung 26: Spezifisches Reaktionsraumvolumen (AGW und Vliese) .....	31
Abbildung 27: Vergleich der Dicke der einzelnen Materialien bei 1 kPa und 25 kPa .....	31
Abbildung 28: Druckstabilität des Vliesstoffes der WTA-T nach thermischer Kalibrierung auf unterschiedliche Ausgangsdicken von 2-4 mm.....	33
Abbildung 29: Grundaufbau Standard-Flachmodul .....	34



Abbildung 30: Grundaufbau Standard-Wickelmodul ( <a href="https://www.alibaba.com/product-detail/MESH-SPACER-FOR-RO-MEMBRANE_60589100339.html">https://www.alibaba.com/product-detail/MESH-SPACER-FOR-RO-MEMBRANE_60589100339.html</a> ).....	34
Abbildung 31: Grundaufbau Standard-Wickelmodul mit Aufbau eines kompletten Filterblatts mit Reaktionsraum .....	34
Abbildung 32: Grundaufbau eines Rohrmembransystems mit Reaktionsraum .....	35
Abbildung 33: Farbstoffabbau in der Testzelle mit 75 mg/L Remazol Brillant Blau R und Laccase F (ASA Spezialenzyme 1500U/L). Enzymaktivitäten im Rohwasser und im Permeat nur geringfügig nachweisbar (< 0,01 U/L) .....	37

### III. Anhangsverzeichnis

Anhang 1: Konstruktion der Testzelle

Anhang 2: Explosionsdarstellung der Testzelle

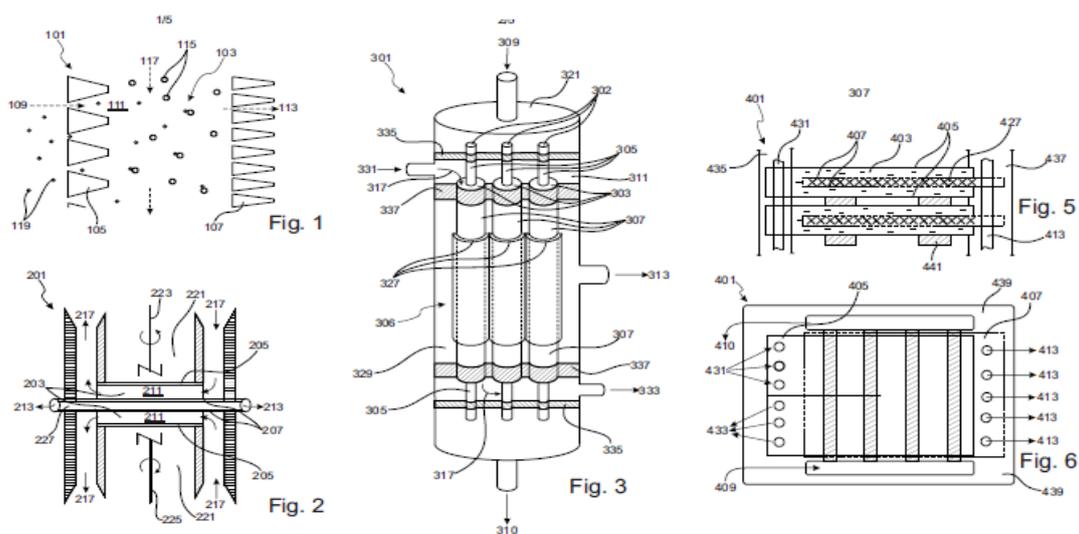
Der vorgelegte Abschlussbericht ist als Fortschreibung des Zwischenberichtes ergänzt und gegliedert

## 1. Systemgestaltung

### Bearbeitet durch: WTA Unisol

#### **AP1: Variantensuche und Variantenvergleich für die Gestaltung des Reaktionsraumes zwischen den zwei Membranebenen.**

Wie im Projektantrag, Punkt 4, Zielsetzung/Lösungsweg, bereits erwähnt, liegt dem Projekt eine inzwischen angemeldete Erfindung zu Grunde, in der die möglichen Gestaltungsvarianten des zweistufigen Filtrationsverfahrens skizziert sind. Die dort aufgezeigten Ausführungsvarianten sind in Abbildung 1 dokumentiert:



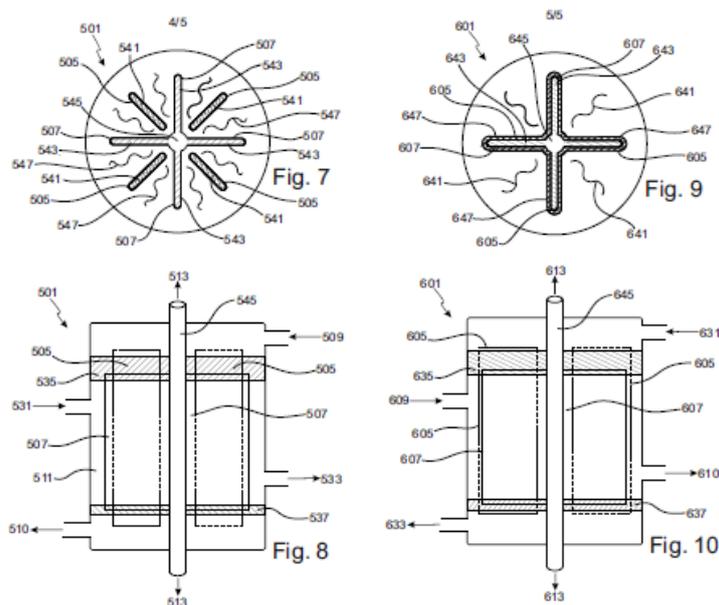


Abbildung 1: Bauformoptionen

und repräsentieren folgende Bauform-Optionen und Einsatzmöglichkeiten:

- Figur 1: Prinzipdarstellung
- Figur 2: Schematischer Versuchsaufbau für Planaranordnung
- Figur 3: Ausführung als Rohrmodul im Druckrohr
- Figuren 5 und 6: Planare Ausführungsform
- Figuren 7 und 8: Wickelmodul, Variante 1
- Figuren 9 und 10: Wickelmodul, Variante 2

Um einen übersichtlichen, kostengünstigen und flexiblen Versuchsaufbau zu erhalten, wurde für diesen die planare Ausführungsform, abgeleitet von Figur 2 (Bild 4 der Projektskizze), gewählt. Bei dieser Gestaltung sind Modellierungen einfach zu realisieren, die Flächenverhältnisse klar definiert und alle Teile leicht austauschbar – gute Bedingungen für Experimente.

## 2. Aufbau der Testzelle

### 2.1. Materialauswahl

**Bearbeitet durch: WTA Unisol**

**AP2: Materialauswahl für die Reaktionsraumerzeugung.**

Bei der Materialauswahl für die Membranen wurde aus Gründen der verfügbaren Variationsbreite derer Filtereigenschaften auf polymere Flachmembranen orientiert.



Das erforderliche Spacermaterial wurde im Bereich der keramischen Werkstoffe gesucht, da hier das Problem der Kompressibilität keinen Einfluss hatte. Der Spacer unter der zweiten Membran besteht aus Mehrkanal-SiC-Keramik (Abbildung 2), der Spacer zwischen beiden Membranen wird durch eine offenporige Schaumkeramik aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gebildet (Abbildung 3).

Bereits bei der Inbetriebnahme der Testzelle stellte sich allerdings heraus, dass die Fertigungstoleranzen der verwendeten Keramikbauteile nicht wie geplant durch die eingesetzten Dichtungen ausgeglichen werden konnten und bei dem für die Dichtheit notwendigen Druck zerbrachen.

Infolgedessen wurden folgende Auswechselungen vorgenommen:

1. Die Ronde aus Schaumkeramik wurde durch eine Mehrfachlage des Standard-Drainagevlies der WTA (Abbildung 5) ersetzt und
2. Die Mehrkanal-Keramikplatte wurde durch eine Edstahlscheibe mit eingefrästen Permeat-Ablaufkanälen (Abbildung 4) und darüber liegendem Drainagevlies ersetzt.



Abbildung 2: Mehrkanal-SiC-Keramik



Abbildung 3: Schaumkeramik aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$



Abbildung 4: Boden mit Ablaufrinnen



Abbildung 5: Spacervlies

Alle Gehäuseteile sind zunächst aus Edelstahl (V2A) gefertigt, eine Variante in glasklarem Kunststoff wird zur visuellen Verfolgung der Reaktionsvorgänge im System noch erwogen und soll später ausgeführt werden.

Mit diesen neuen Bauteilen war die Montage und Inbetriebnahme der Testzelle ohne weitere Schwierigkeiten möglich (Abbildung 6, Bildmitte).

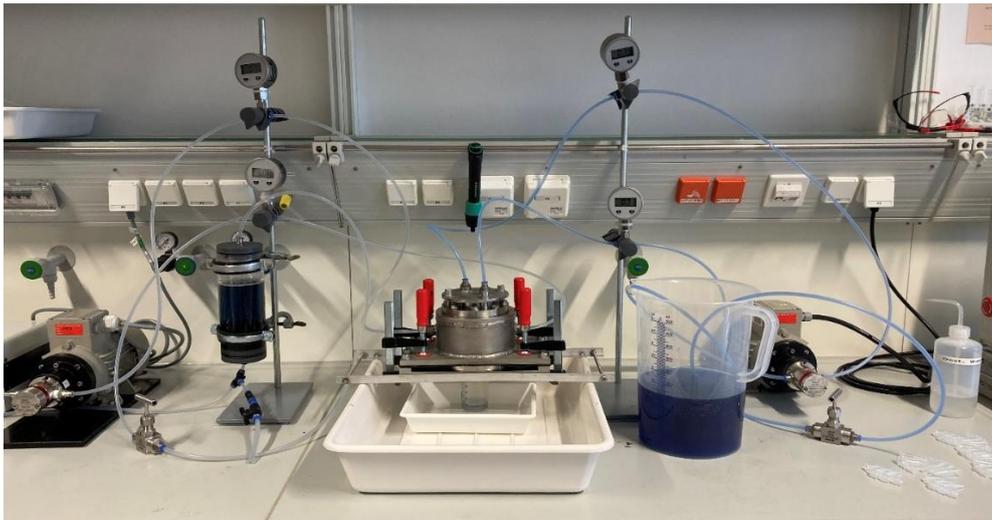


Abbildung 6: Versuchsaufbau mit Testzelle (Mitte), Rohwasservorlagebehälter (Rechts) und Druckbehälter für Enzymkreislauf (Links)

Mit den ausgewählten Membranmaterialien konnten für Durchfluss und Druck folgende Parameterbereiche (Tabelle 1) eingestellt werden:

Tabelle 1: Bereich der einstellbaren Betriebsparameter

Parameter	Gerätename	Eingestellter Wert
Druck	Druckmessgerät (0 – 2,5 bar)	0,70 bar
Frequenz Pumpe	Mikrozahnrumppe (Siemens 1LA7070-2AA10)	11,0 ... 150 Hz

## 2.2. Konstruktion der Testzelle

**Bearbeitet durch: WTA Unisol**

**AP3: Konzeptionserarbeitung, Konstruktion und Bau einer ersten Testzelle für Versuche zum Funktionsnachweis des neuen technologischen Prinzips.**

Ausgangspunkt für den Entwurf der Testzelle war die Frage nach den zuverlässig beschaffbaren und stabilen Spacer Materialien. Hierfür boten sich Keramikmembran- und Keramik-Schaum Erzeugnisse aus dem Portfolio des IKTS Dresden/Hermsdorf an (rot (1) und hellbraun schraffiert (20) in Schnitt A-A und im Anhang 1 Blatt 4).

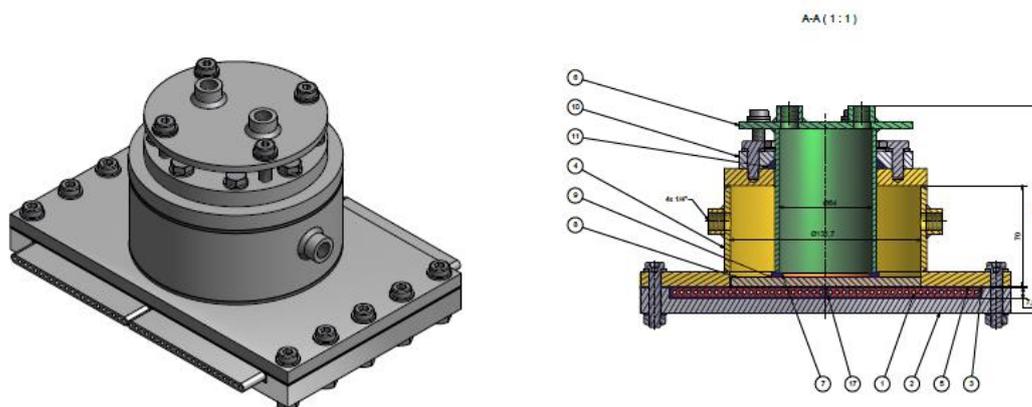


Abbildung 7: Testzelle Ansicht und Schnittbild

Die Membranen werden lediglich auf die Spacer aufgelegt und durch Klemmvorrichtungen gehalten. Auf diese Weise ist es leicht möglich, die Testzelle für den Wechsel der Membranen bzw. für Reinigungszwecke zu demontieren. Das Permeat 2 verlässt die Zelle durch die Kanäle der Mehrkanalplatten (MKP), nachdem es die zweite Membran (blau, Nr. 18) passiert hat.

Die verschmutzte Flüssigkeit wird in den grünen Zylinder aufgegeben (auch bis zu ca. 5 bar), der unten durch die erste Membran (pink, Nr. 21) abgeschlossen ist.

Das Permeat 1 tritt durch die erste Membran in den Reaktionsraum. Der zuerst aus dem Schaumkeramik-Körper gebildet wird.

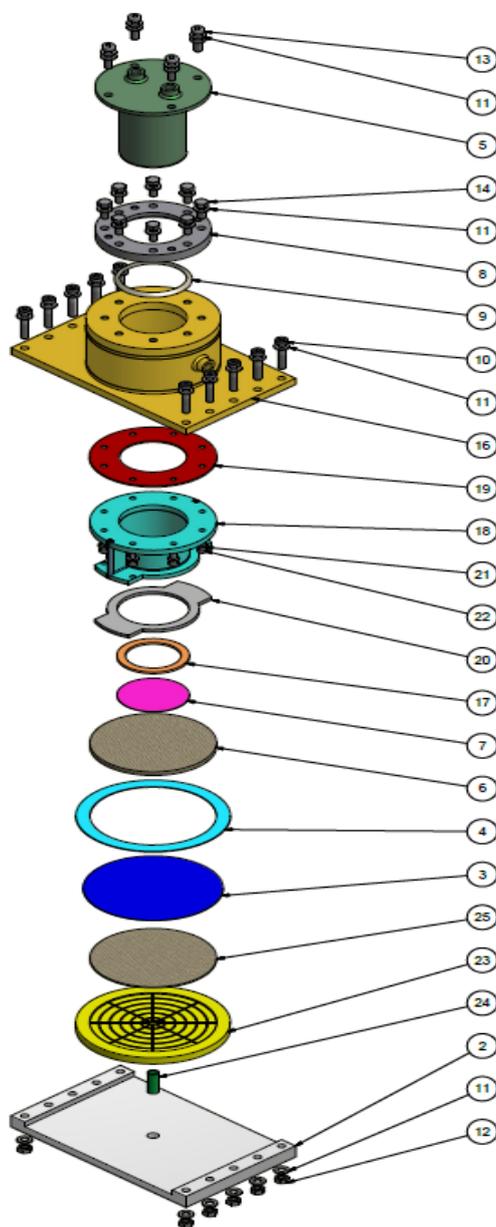
Um verschiedene Aufenthaltszeiten im Bereich der reaktiven Substanzen einstellen zu können, ist dieser Reaktionsraum durch den darüberliegenden gelben Zylinder erweitert und mit Anschlüssen für eine Kreislaufführung versehen worden. Durch Anschluss eines zweiten Flüssigkeitskreises können beliebige Aufenthaltszeiten für die angestrebten Reaktionen eingestellt werden.

Die gesamte Versuchszelle ist für einen Druckbetrieb bis zu 5 bar ausgelegt, um auch relativ hohe Rückhalte der zweiten Membran testen zu können.

Die Änderung des Reaktionsraum-Spacers (Nr. 20 in der Explosions-Darst.) betraf lediglich die Materialauswahl, die geometrische Form blieb erhalten wie in den Zeichnungen dargestellt. Beim Ersatz der Mehrkanal-Keramikplatte (Nr. 1 in der Expl.-Darst.) wurde gleichzeitig noch die Geometrie geändert und der bisher seitliche Permeatablauf zentral in die Mitte der Anordnung verlegt (Abbildung 8) und durch eine Abflussöffnung in der Grundplatte 17 ergänzt.



Abbildung 8: Boden mit eingefrästen Ablaufrinnen und Ablauf im Zentrum zum Sammeln des Permeats



Stückliste		
OBJEKT	ANZAHL	BAUTEILNUMMER
2	1	DRMEMKAS-01DE-000-01_Grundplatte
3	1	NF Membran rund
4	1	Flachdichtung NF Membran
5	1	Schiebestück
6	1	DRMEMKAS-00DE-000-04_Querstromvlies
7	1	DRMEMKAS-00DE-000-05_UF Membran
8	1	DRMEMKAS-00DE-000-06_Losflansch
9	1	O - Ring 70x5
10	10	DIN 6912 - M8 x 40
11	36	DIN 125 - A 6,4
12	10	DIN 934 - M8
13	4	DIN 7984 - M5 x 30
14	8	DIN 933 - M8 x 20
16	1	DRMEMKAS-00DE-002.0-00_Oberteil
17	1	DRMEMKAS-00DE000-07_Dichttring
18	1	DRMEMKAS-00DE-003.0-00_Separator komplett
19	1	DRMEMKAS-00DE-000-08_Flachdichtung Separator
20	1	DRMEMKAS-00DE-000-09_Dichtung Separator U
21	8	DIN 125 - A 6,4
22	8	DIN 7984 - M5 x 18
23	1	Drainageplatte rund
24	1	Ablaufrohr
25	1	Drainage UF membran

Abbildung 9: Testzelle Explosionsdarstellung (siehe auch Anhang 2)



## 3. Membrandesign

### **Bearbeitet durch: TUD VTH**

**AP4: Auswahl und Test geeigneter Porenmembranen für den Membranverbund. Dies können Polymer- als auch keramische Membranen sein.**

### 3.1. Allgemeine Betrachtungen

Für die entwickelte Testzelle werden eine Ultrafiltrationsmembran (UF) sowie eine Nanofiltrationsmembran (NF) für den Betrieb vorgesehen (vgl. Konstruktionszeichnung). Im Falle der UF soll ein partikelfreier Zulauf des aufzubereitenden Wassers und im Falle der NF ein Abfließen des Rückhaltes der kolloidalen Enzyme gewährleistet werden. Um dies zu ermöglichen werden entsprechende Membranen ausgewählt und getestet.

Grundsätzlich sind Polymer- und keramische Membranen für Enzymbioreaktoren geeignet (Zdarta et al., 2019; Abejón et al., 2015).

Bei einer ersten Auswahl der Membranen wurde folgende Kriterien beachtet:

- kommerzielle und zeitnahe Verfügbarkeit
- als Flachmembran verfügbar
- breite Anwendbarkeit
- Molecular weight cut off (MWCO)

Für die UF sollte der MWCO bei 100 kDa liegen. Damit die Enzyme nicht ins Permeat gelangen, sollten die zu untersuchenden NF- Membranen einen MWCO im Bereich von 100- 500 Da haben.

Neben diesen Kriterien wurde in der Literatur nach Forschungsarbeiten mit Enzymbioreaktoren recherchiert, um Erfahrungen mit speziellen Membranen oder Membranmaterialien auszuwerten und diese in die Entscheidung der Membranauswahl mit einzubeziehen. Die Möglichkeit ggf. Forschungsergebnisse später oder in einem Folgeprojekt vergleichen zu können, sollte damit gegeben sein. So untersuchte die Arbeit von Escalona et al. (2014) die Entfernung von Bisphenol A (BPA) in einem Enzymbioreaktor, der eine Filmtec™ NF 270 von Dupont verwendete, die ebenfalls in dieser Machbarkeitsstudie getestet wurde.

Als geeignet zeigten sich Membranen aus Polyethersulfone (PES) (Lewañczuk und Bryjak, 2015, Lloret et al. 2013). In diesen Arbeiten wurden jedoch Membranen für den Laborbedarf verwendet, die sich



für die Testzellen aufgrund der Membrangröße nicht geeigneten. Dafür wurde in dieser Arbeit die kommerzielle verfügbare Membran Nadir® UP150P des Herstellers Mann+Hummel aus PES für die vorliegende Studie ausgewählt.

Die Eignung von Keramikmembranen konnte bereits in anderen Untersuchungen festgestellt werden (Abejón, et al., 2015). Da aber solche Membranen von keinem angefragten Hersteller (TAMI Deutschland GmbH, atech innovations gmbh und Inopor® GmbH) als Flachmembran und passend für die vorgesehene Testzelle zeitnah geliefert werden konnten, wurden keine Keramikmembran für die vorliegende Machbarkeitsstudie verwendet.

Die Membranen USP100, UPV100, UPV080, NFDK und NDN der Firma UNISOL Membran Technology wurden durch die schnelle Verfügbarkeit durch den Projektpartner und Koordinator WTA Unisol GmbH ausgewählt. Die grundsätzliche Eignung der Membranen bzw. des Membranmaterials für den Einsatz in Enzymbioreaktoren wird ggf. mit Abschluss vorliegender Machbarkeitsstudie eingeschätzt oder in einem Folgeprojekt mit betrachtet. Entsprechend oben genannter Kriterien wurden zunächst folgende Membranen ausgewählt:

*Tabelle 2: MWCO, Membranmaterial und Hersteller der untersuchten UF- Membranen*

<b>Membran</b>	<b>MWCO</b>	<b>Material</b>	<b>Hersteller</b>
<b>Nadir® UP150P</b>	150 kDa	Polyethersulfone	Mann+Hummel
<b>UPV100</b>	100 kDa	Polyvinylidene	Unisol
<b>UPV080</b>	80 kDa	Polyvinylidene	Unisol
<b>USP100</b>	100 kDa	Polysulfone	Unisol

*Tabelle 3: MWCO bzw. nominale Porengröße, Membranmaterial und Hersteller der untersuchten NF- Membranen*

<b>Membran</b>	<b>MWCO/ Porengröße (nom.)</b>	<b>Material</b>	<b>Hersteller</b>
<b>Filmtec® NF 270</b>	300 Da	Polyamid	Dupont
<b>3M Microlon</b>	0,005 µm	Polyamid	3M
<b>NFDK</b>	200 Da	Piperazinamide	Unisol
<b>NDN</b>	200 Da	Piperazinamide	Unisol

Um eine konkretere Membranauswahl für den Verbund zu treffen, wurden zunächst folgende Tests durchgeführt:

- Bestimmung des Reinwasserdurchflusses

- Bestimmung der Durchgängigkeit des Farbstoffes Remazol® Brilliant Blue R (RBBR)
- Bestimmung der Durchgängigkeit der Laccase aus *Funalia trogii*.

Für die Vorversuche wurde das Edelstahl-Druckfiltrationsgerät 16249 der Firma Sartorius verwendet. Das Fassungsvermögen dieses Filtergehäuses beträgt 220 ml. Die Probe wird von oben in das Filtergehäuse gefüllt und anschließend verschlossen. Die aktive Filterfläche beträgt 17,35 cm<sup>2</sup>. Der Filter wurde wie folgt zusammgebaut: zuerst wurde die PTFE-beschichtete Siebplatte auf das Gehäuseunterteil gelegt, dann kamen in folgender Reihenfolge das PTFE-beschichtete Lochblech, die Membran und der Dichtungsring hinzu. Danach folgte der Zusammenbau der beiden Filtergehäuseteile.

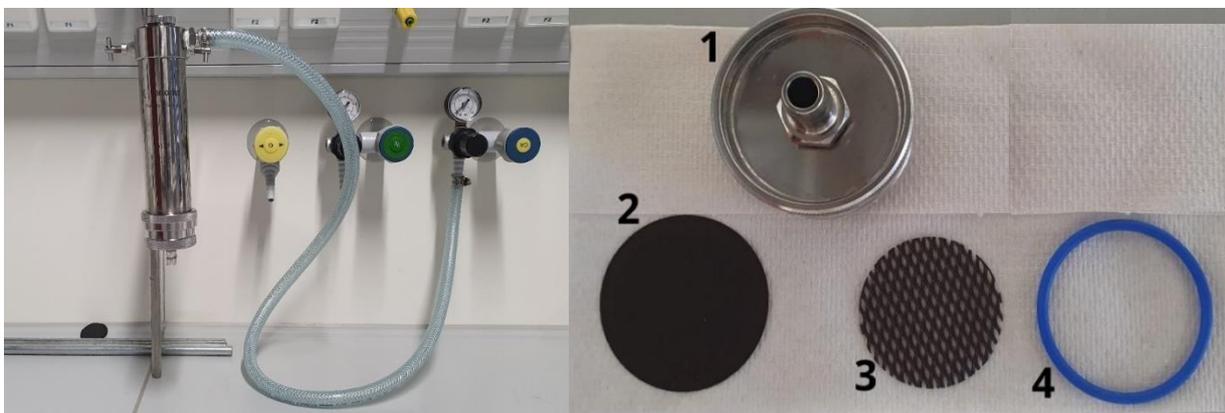


Abbildung 10: links: Versuchsstand, rechts: Filterteile: Filterunterteil mit Schlaucholive (1), PTFE- beschichtete Lochplatte (2), PTFE- beschichtete Siebplatte (3), Silikondichtungsring (4)

## 3.2. Bestimmung des Reinwasserdurchflusses

### Vorbehandlung der Membran

Um eine konstante Membranperformance zu erreichen, wurden alle Membranen für mindestens 24 h in DI Wasser vor Versuchsbeginn eingelegt. Im Anschluss wurden sie bei 5,5 bar für exakt 1 h gespült. Danach wurden die entsprechenden Vorversuche durchgeführt.

Nach beschriebener Vorbehandlung wurde die Volumenstrommessung ( $V_w$ ) durch die Membran untersucht. Dazu wurde ein bestimmtes Volumen an DI Wasser (UF- Membrane= 200 ml und NF- Membrane 30 ml) abgewogen und die Temperatur des DI Wassers gemessen. Das DI Wasser wurde in die Sartorius Kartusche gefüllt und diese verschlossen. Der Druck wurde konstant für alle Membranen und Durchgängen bei 5 bar eingestellt. Sobald der Druck angelegt war, startete die Zeitmessung mittels



Stopuhr. Sie endete sobald kein Wasser aus der Filterkartusche mehr kam. Der Fluss ( $J_W$ ) wurde, bezogen auf die aktive Filterfläche ( $A_M$ ), berechnet.

$$J_W = \frac{V_W}{A_M} \left[ \frac{l}{m^2 h} \right]$$

Der Versuch wurde bei allen Membranen 5x wiederholt. Aus den berechneten Flüssen wurde das arithmetische Mittel berechnet und in den Tabellen 3 und 4 dargestellt. In diesen Tabellen ebenfalls aufgeführt sind das arithmetische Mittel der gemessenen Zeiten sowie der gemessenen Temperaturen des DI Wassers.

Tabelle 4: Messwerte für die Bestimmung des Flusses der UF- Membran

Membran	Zeit [s]	Druck [bar]	Volumen [l]	Temperatur [°C]	Fluss $J_W$ $\left[ \frac{l}{m^2 h} \right]$
<b>Nadir® UP150P</b>	244	5	0,2	21,4	62,9
<b>UPV100</b>	73	5	0,2	21,3	210,1
<b>UPV080</b>	387	5	0,2	20,6	40,1
<b>USP100</b>	2399	5	0,2	21,3	6,4

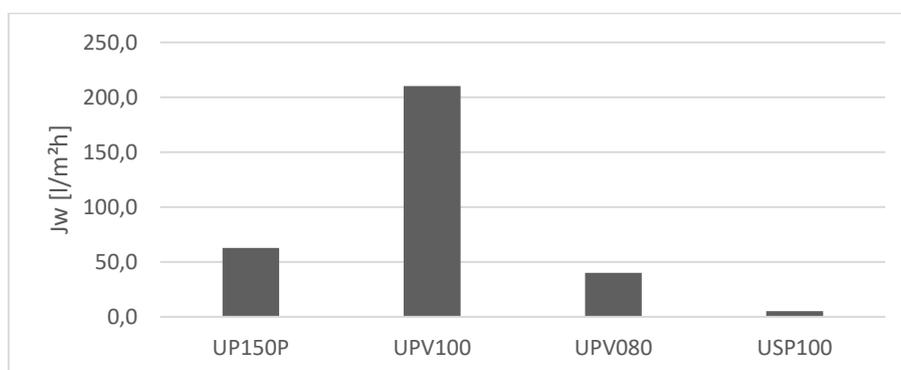


Abbildung 11: Fluss  $J_W$  der getesteten UF- Membranen

Tabelle 5: Messwerte für die Bestimmung des Flusses der NF- Membran

Membran	Zeit [s]	Druck [bar]	Volumen [l]	Temperatur [°C]	Fluss $J_W$ $\left[ \frac{l}{m^2 h} \right]$
<b>Filmtec® NF270</b>	1211	5	0,03	20,4	2,1
<b>Microlon 5</b>	121	5	0,2*	21,4	126,8
<b>NFDK</b>	2803	5	0,03	20,3	0,8
<b>NDN</b>	2803	5	0,03	20,1	0,8



\*Volumen Microlon 5- da der Durchfluss sehr hoch war, wurde hier ein Volumen von 200 ml verwendet

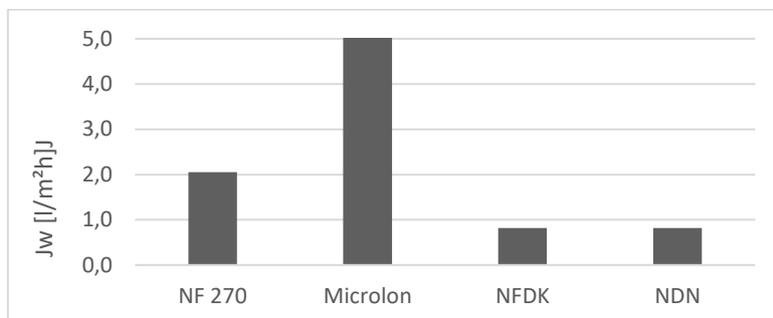


Abbildung 12: Fluss JW der getesteten NF- Membranen (JW der Membran Microlon 5 außerhalb der Skala)

### 3.3. Bestimmung der Durchgängigkeit des Farbstoffes Remazol® Brilliant Blue R (RBBR)

Remazol® Brilliant Blue R (RBBR) ist ein wichtiges Färbemittel in der Textilindustrie. Es ist ein giftiger und schwerabbaubarer organischer Schadstoff (Osma et al., 2010). Das verwendete RBBR wurde von der Firma Sigma Aldrich Life Science zur Verfügung gestellt.

Für die Vorversuche zur Bestimmung der Durchgängigkeit des Farbstoffes RBBR durch die Membranen wurde für jeden Vorversuch eine Feedlösung mit  $c = 50 \text{ mg/l}$  hergestellt. Dazu wurde mit einer entsprechende Menge RBBR- Pulver in DI Wasser gelöst. Ein Durchgang wurde mit einem Probenvolumen von  $V = 200 \text{ ml}$  bei UF- Membranen und  $V = 30 \text{ ml}$  bei den NF- Membranen durchgeführt. Die Konzentration von RBBR im Feed und im Permeat wurde photometrisch bei einer Wellenlänge von  $588 \text{ nm}$  bestimmt. Der angelegte Druck betrug  $5 \text{ bar}$ . Jeder Versuch wurde je Membran 3x wiederholt und aus den einzelnen Werten der verbleibenden Konzentrationen im Permeat der Mittelwert gebildet. Da für jeden Durchgang die gleiche Membran verwendet wurde, musste diese nach jedem Durchgang gespült werden. UF- Membranen wurden zunächst ausgebaut und mit DI Wasser abgespült. Danach wurden sie umgekehrt in die Sartorius Kartusche eingelegt und bei  $2,5 \text{ bar}$  mit DI Wasser gespült. NF- Membranen wurden ebenfalls mit DI Wasser abgespült, danach wieder eingebaut und mit DI Wasser bei  $2,5 \text{ bar}$  gespült. Zur Spülung mit DI Wasser wurde ein Volumen von  $V = 50 \text{ ml}$  für UF-Membran und  $V = 10 \text{ ml}$  für NF- Membran verwendet.



Tabelle 6: Durchgängigkeit RBBR durch die UF- Membranen

Membran	Zeit [s]	Druck [bar]	c <sub>F</sub> [mg/l]	c <sub>P</sub> [mg/l]	Durchgang [%]
Nadir® UP150P	772	5	48,27	47,42	98,24
UPV100	248	5	50,67	50,66	99,98
UPV080	969	5	49,40	48,64	98,46
USP100	799*	5	50,66	40,54	80,02

Volumen USP 100 = 30 ml

Tabelle 7: Durchgängigkeit RBBR durch die NF- Membranen

Membran	Zeit [s]	Druck [bar]	c <sub>F</sub> [mg/l]	c <sub>P</sub> [mg/l]	Durchgang [%]
Filmtec® NF 270	1322	5	47,65	3,48	7,30
Microlon 5	68	5	47,72	46,72	97,90
NFDK	3189	5	50,22	0,98	1,95
NDN	3525	5	49,78	1,59	3,19

### 3.4. Bestimmung der Durchgängigkeit der Laccase aus *Funalia trogii*

Analog zu den Tests der Vorversuche zur Bestimmung der Durchgängigkeit von RBBR wurde die Durchgängigkeit der Laccase aus *Funalia trogii* bestimmt. Ein Durchgang wurde ebenfalls mit einem Probenvolumen von V = 200 ml bei UF- Membranen und V = 30 ml durchgeführt. Der angelegte Druck betrug 5 bar. Mit der Bestimmung der Enzymaktivität ist es möglich auf die vorhandene Laccase zu schließen. Hierzu wurde 250 µl Probelösung (V<sub>P</sub>) in 5 ml ABTS (V<sub>Ges</sub>) gegeben und die Probe im Photometer bei einer Wellenlänge von 436 nm gemessen. Werte nach 30 s, 60 s, 90 s und 120 s wurden je 2x direkt hintereinander gemessen und die Werte notiert. Aus den Werten wird der Anstieg  $\frac{\Delta E}{\Delta t}$  berechnet. Mithilfe des ermittelten Anstieges wird die Enzymaktivität (A) berechnet:

$$A = \frac{\Delta c}{\Delta t} = \frac{(\Delta E / \Delta t) \cdot V_{Ges}}{\epsilon \cdot d \cdot V_P}$$

ε ... molarer Absorptionskoeffizient = 36  $\frac{1}{mM \cdot cm}$

d ... Schichtdicke der Küvette

Die Enzymaktivität wird in U/ml<sub>Probe</sub> angegeben. 1 Unit entspricht dem Stoffumsatz von 1 µmol Substrat



Die Enzymaktivität der Laccase in der Feedlösung war 750 U/L. Dazu wurde 50 mg Laccase in 1 L DI Wasser gelöst. Ebenfalls wurde die Enzymaktivität im Permeat bestimmt. Jeder Durchgängigkeitstest wurde je Membran 3x wiederholt. Aus der gemessenen Filterzeiten, den ermittelten Enzymaktivität im Feed, sowie der Enzymaktivität im Permeat wurde der arithmetische Mittelwert berechnet und in der Tabelle 6 aufgeführt.

Da jeweils die gleiche Membran verwendet wurde, musste diese nach jedem Durchgang gespült werden. Die Spülung erfolgte analog wie bei den Vorversuchen zur Durchgängigkeit von RBBR.

Tabelle 8: Durchgängigkeit Laccase durch bereits getestete Membranen

Membran	Zeit [s]	Druck [bar]	Aktivität <sub>Feed</sub> [A/s]	Aktivität <sub>Permeat</sub> [U/ml]	Durchgang [%]
Filmtec® NF 270	1121	5	0,0017	0	0
UPV080	2510	5	0,0016	0,0004	22,6
NFDK	3108	5	0,0019	0	0
NDN	3342	5	0,0012	0	0
Microlon5	1233	5	0,0117	-	-
UP150P	1775	5	0,0014	0	0
UPV100	1212	5	0,0016	0,0009	59,3
PSUF	9288	5	0,0019	0,000004	0,2

### 3.5. Auswahl der Membranen für den Membranverbund

Für eine optimale Versuchsdurchführung wurde bei der Membranauswahl vor allem auf die Durchgängigkeit der Laccase und des RBBR- Farbstoffes, sowie auf einen hohen Durchfluss durch die UF- Membran geachtet. Damit die Laccase in Kontakt mit dem Farbstoff kommt, muss die gewählte UF- Membran ausreichend Farbstoff durchlassen, was bei allen der hier getesteten UF-Membranen der Fall ist. Aus den Vorversuchen ging allerdings hervor, dass die USP100 einen Durchgang von 80 % hat, hingegen die anderen Membranen einen Durchgang > 98 % haben, was für die Versuche insofern günstiger war, dass fast die gesamte Menge an Farbstoff in den Enzymkreislauf gelangen konnte. Letztendlich wurde die UVP100 für den abschließenden Versuch verwendet, da diese für den Farbstoff RBBR zu 99,98 % durchlässig ist. Zudem wurde der größte Durchfluss mit der UPV100 ( $J_w = 210,1 \text{ l/m}^2\text{h}$ ) erreicht, sodass diese Membran für den Verbund ausgewählt wurde.





Zu überwachende Parameter sind Temperatur, Druck, pH, Konzentration RBBR, Enzymaktivität.

Auf Basis der ausgewählten Testzellegeometrie wurde ein entsprechendes CFD Modell in ANSYS 2022 R1 entworfen, welches zur Bestimmung der Aufenthaltszeiten und der Strömungsverhältnisse in der Testzelle genutzt wird. Wie in der nachfolgenden Abbildung ersichtlich ist, wird auf Grund der Achsensymmetrie nur eine Hälfte im Modellierungsraum, der sog. Domain, modelliert.

## 5. Strömung – Modellierung

Die Modellierung der Testzelle mit der enthaltenen UF- Membran (inlet) und der NF- Membran (outlet) wurde mit ANSYS FLUENT durchgeführt. Ein Zu- und Ablauf wurde für den Enzymkreislauf integriert. Beide Lösungen treffen zwischen der UF- und NF- Membran aufeinander. Das Ziel der Modellierung besteht in einem besseren Verständnis der Strömungen und der Bestimmung des Grades der Vermischung innerhalb der Zelle. Weiterhin soll sie zur Optimierung der Umgebung für die Enzymreaktion und Änderungen in der Geometrie des Reaktionsraums, sowie Verbesserung der Vermischung und der Wasserqualität, führen. Die Schnittdarstellung der Testzelle ist in der Abbildung 14 dargestellt.

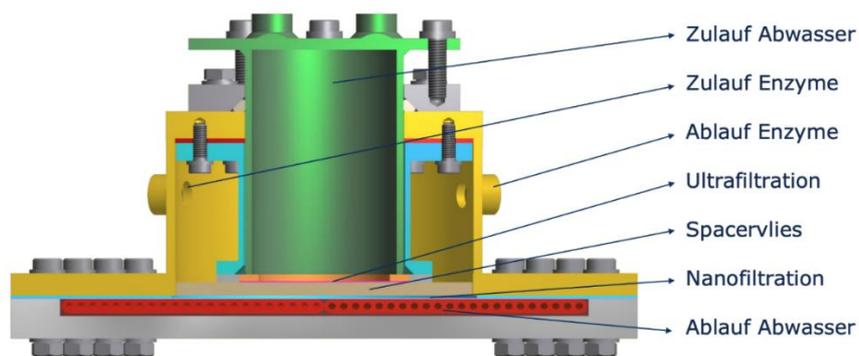


Abbildung 14 Schnittdarstellung der Testzelle

Grundlegende Annahmen und Randbedingungen der Simulation:

- Beide Lösungen haben die Eigenschaften von flüssigem Wasser
- Der Abwasserzulauf wird auf 20 l/m<sup>2</sup>h festgelegt
- Der Zulauf der Enzymlösung ist ähnlich dem Abwasserzulauf



Tabelle 9: Grundeinstellungen für die Zu- und Abläufe für den Enzym- und Abwasserkreislauf

Randbedingung	Methode	Flow Rate [kg/s]
Zulauf Enzyme	Zulaufgeschwindigkeit ( $2 \cdot 10^{-4}$ m/s)	$1,001 \cdot 10^{-5}$
Zulauf Abwasser	Massenstrom Zulauf ( $0,0055$ kg/m <sup>2</sup> s)	$0,884 \cdot 10^{-5}$
Ablauf Enzyme	Druck Ablauf	$1,001 \cdot 10^{-5}$
Ablauf Abwasser	Massenstrom Ablauf ( $0,0013$ kg/m <sup>2</sup> s)	$0,884 \cdot 10^{-5}$

### Basissimulation

Das Modell wird zunächst mit der ursprünglichen Geometrie und den ursprünglichen Annahmen simuliert. Anschließend werden Analysen der Strömungsgeschwindigkeit durchgeführt (die keine nennenswerten Auswirkungen auf die Ergebnisse hatten), und schließlich wird die Geometrie auf verschiedene Weise geändert, um die Durchmischung der Flüssigkeiten zu verbessern, und eine der vorgeschlagenen Änderungen wird für die weitere Modifizierung des realen Modells ausgewählt.

Um den Flüssigkeitsstrom und die Durchmischung zu verfolgen, werden inerte Spurenpartikel aus den Einlässen initiiert und ihre Strömungslinien und ihre Verweilzeit analysiert.

### Simulationsergebnisse

In der Basismodellsimulation wird beobachtet, dass die Enzyme unterhalb der Wand abkürzen (siehe Abbildung 15), obwohl die minimale Verweilzeit aller Stromlinien etwa 33 min beträgt.

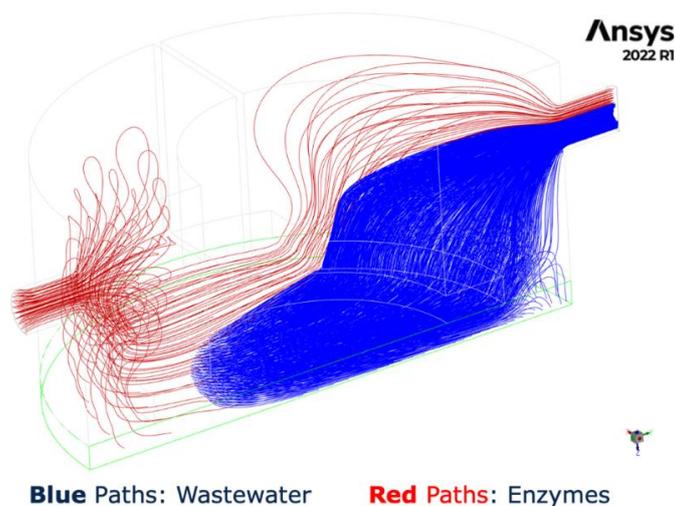


Abbildung 15: Darstellung der Strömungslinien der Enzyme und des Abwassers mit ANSYS Fluent



Tabelle 10: Simulationsergebnisse

Stromlinien- ursprung	Anzahl der Stromlinien	Stromlinien- endpunkt	Anzahl der Stromlinien	Mittlere Verweilzeit (s)	Minimale Verweilzeit (s)	Maximale Verweilzeit (s)
Zulauf Enzyme	68	Ablauf Enzyme	30	24,539	11,310	123,246
		Ablauf Abwasser	38	8,142	5,509	17,121
Zulauf Abwasser	1501	Ablauf Enzyme	984	6,136	4,144	45,569
		Ablauf Abwasser	517	3,794	1,995	78,391

### Modifizierte Modellsimulation (vorgeschlagene Änderungen am aktuellen Modell)

Nach mehreren Änderungen wird vorgeschlagen, die Wand durch einen Teil des Mediums hindurch zu verlängern, wie in Abbildung 16 dargestellt, um zu verhindern, dass die Enzyme Wegstrecken „abkürzen“ und in den Fließkanal unterhalb der UF eintreten müssen. Auf diese Weise kann sichergestellt werden, dass es zu einer guten Durchmischung der Enzyme mit dem Rohwasser und seinen Wasserverunreinigungen kommt.

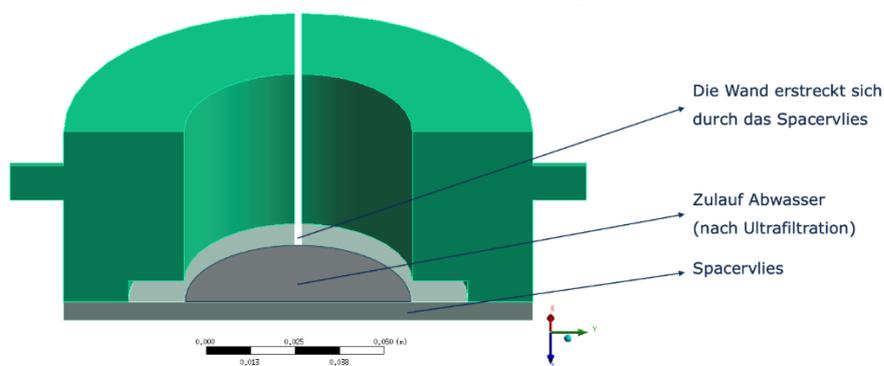
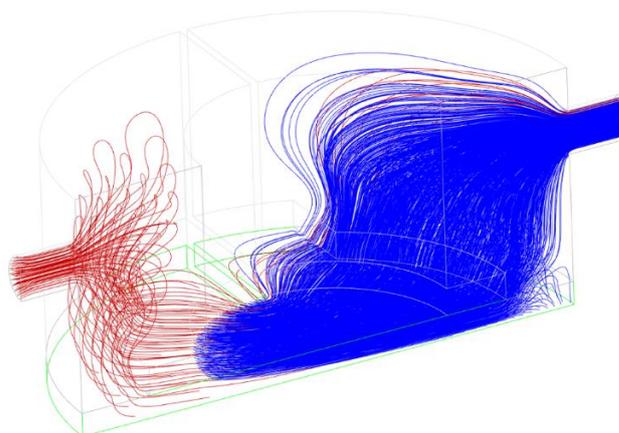


Abbildung 16: Neue Geometrie der Testzelle mit verlängerter Wand



Ansys  
2022 R1



**Blue Paths:** Wastewater    **Red Paths:** Enzymes

Abbildung 17: Änderung der Stromlinien nach Implementierung der Wand

Diese vorgeschlagene Änderung der Geometrie verbessert die Durchmischung (Abbildung 17), führt aber auch dazu, dass das Rohwasser in Richtung Enzymablauf fließt. Die Mindestverweilzeit aller Stromlinien beträgt wiederum etwa 33 min.

Tabelle 11: Simulationsergebnisse

Stromlinien- ursprung	Anzahl der Stromlinien	Stromlinien- endpunkt	Anzahl der Stromlinien	Mittlere Verweilzeit (s)	Minimale Verweilzeit (s)	Maximale Verweilzeit (s)
Zulauf Enzyme	65	Ablauf Enzyme	18	24,863	13,277	53,684
		Ablauf Abwasser	47	9,073	5,087	39,403
Zulauf Abwasser	1468	Ablauf Enzyme	1247	6,602	3,445	78,057
		Ablauf Abwasser	221	4,822	1,991	30,842



## 6. Testkonzept zur Auswahl geeigneter Porenmembranen für den Membranverbund

Ziel der Untersuchungen ist es, geeignete Membranen für den Verbund zu finden, die folgende Eigenschaften aufweisen:

- Durchlässigkeit für Spurenstoffe bzw. Mikroschadstoffe
- Rückhaltung bzw. Durchlässigkeit für Enzyme (Molekülgröße der Enzyme ca. 60kDa)
- Hohe Standzeiten und Stabilitäten
- Geringes Membranfouling

Die Membranen wurden dabei zuerst auf die Durchlässigkeit bzw. den Rückhalt der Enzyme und Mikroschadstoffe untersucht. Dazu wurde das Enzym Laccase aus *Funalia trogii* ausgewählt, welches bekannt ist für den guten Abbau des Farbstoffes Remazol Brilliant Blau als Modell für einen Mikroschadstoff. Nach den Einzelanalysen zur Durchlässigkeit und zum Rückhalt sind nachfolgend Untersuchungen zum Abbau von RBBR in Kombination mit dem Enzym Laccase im Membranmodul erfolgt.

### 6.1. Auswahl geeigneter Enzyme und Charakterisierung

Die verwendete Laccase aus *Funalia trogii* wurde als gefriergetrocknetes Extrakt von der Firma ASA Spezialenzyme GmbH (Best.-Nr.: 2020-058, Lot-Nr.: Muster) zur Verfügung gestellt. Nach Angaben des Herstellers besitzt 1,0 g des Extraktes eine Aktivität von ca. 15.000 U ( $1\text{U/g} = 1\ \mu\text{mol}/\text{min}/\text{g}$ , Preis 144,30 €).

Versuche mit der Laccase haben gezeigt, dass diese kostengünstig und stabil ist und, dass die Enzymaktivität über optische Testverfahren sehr gut und schnell nachgewiesen werden kann.

Zum Nachweis wurde als Substrat ABTS (2,2'-Azinobis-(3-ethylbenzthiazolin-6-sulfonsäure)) verwendet. Das ABTS (2mM) wurde in einem McIlvain Puffer (0,1 M; pH 4,5) gelöst und ist so direkt im photometrischen Test einsetzbar.

Die Substrate ABTS oder auch DMP (2,6 Dimethoxyphenol) sind gängige Substrate für die Bestimmung der Laccaseaktivität. Die pH-Wert Optima für die Laccase-Biokatalyse zeigen, dass Laccasen ein



substratabhängiges pH-Wert Optimum aufweisen. Dazu wurden Ergebnisse mit früheren Untersuchungen verglichen mit folgendem Resultat (Abbildung 18).

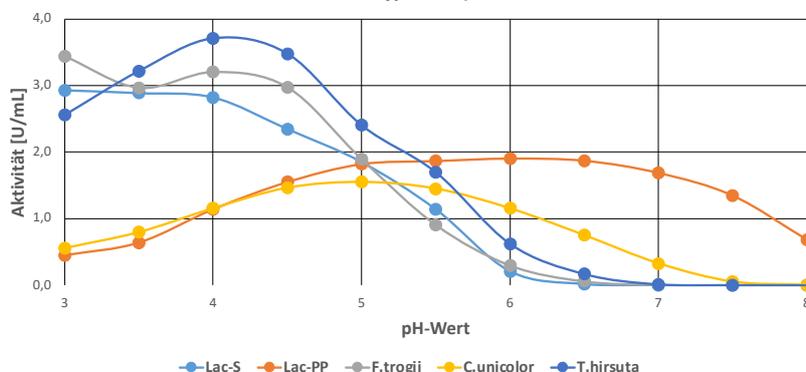


Abbildung 18: Vergleich verschiedener Laccasen (Substrat DMP) bzgl. pH-Wert Optimum (Lac S, Lac PP, Lac -F. trogii jeweils ASA Spezialenzyme, Laccasen von C. unicolor und T. hirsuta jeweils Eigenisolate)

Diese Beobachtungen sind überaus positiv, weil im gereinigten Abwasser zumeist pH-Werte größer pH 7,0 vorliegen, verschiedenste Spurenstoffe und die Spurenstoffkonzentrationen dort sehr gering sind.

## 6.2. Auswahl geeigneter Spurenstoffe/ Xenobiotika für die Erprobungsphase

Spurenstoffe, Xenobiotika oder Mikroverunreinigungen im Wasser aber auch der gesamten Umwelt sind anthropogenen Ursprungs. Für die Voruntersuchungen zu deren Abbau im Wasser wurde deshalb eine Modellsubstanz gesucht, die bereits beschrieben und leicht analysierbar ist. Remazol Brilliant® Blue R (RBBR) ist eine solche Substanz, es ist ein blauer Farbstoff aus der Klasse der Reaktivfarbstoffe, verwendet auch in der Textilindustrie.

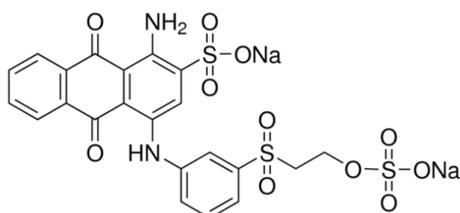


Abbildung 19: Struktur von Remazol Brilliant Blue R (Quelle)

In eigenen Forschungsarbeiten und bei anderen Forschungsgruppen wurde dieser Farbstoff bereits als Modellsubstanz für Spurenstoffe oder Xenobiotika genutzt, so wurde z.B. in Versuchen mit



immobilisierten Laccase aus dem Stamm *Trametes versicolor* Abbauleistungen von 97,5% erreichen<sup>1</sup>. Die eingesetzte Laccase wurde dabei an Silica-Perlen immobilisiert. Weitere potenzielle Reaktivfarbstoffe wie Levafix E-ER gran 8 wurden bereits erfolgreich abgebaut. Das verwendete Remazol® Brilliant Blue R (SIGMA R8001) wurde von der Firma Sigma Aldrich Life Science bezogen. Es ist auch unter der Bezeichnung Reactive Blue 19 bekannt, das Molekulargewicht beträgt ca. 626,5 g/mol. Abbildung 199 zeigt die Strukturformel für den Farbstoff RBBR.

In Vorbereitung der Absorptions- und Abbauversuche zwischen den Membranen wurden von den Farbstoffen die optischen Absorptionsspektren mit dem Spektralphotometer Beckmann DU 640 aufgenommen. Dazu wurden für die Messungen unterschiedlicher Konzentrationen des Farbstoffes im messbaren Bereich des Photometers hergestellt (0,01 bis 0,5 mM, Abbildung 200). Der Farbstoff muss zuvor vollständig gelöst werden, dazu diente ein Ultraschallbad. Als Absorptionsmaximum konnte eine Wellenlänge von 595 nm identifiziert werden. Durch Auftragung der Konzentrationen gegen die Absorption (bei max. Absorptionswellenlänge  $\lambda = 595$  nm) wurde eine Kalibrierfunktion erstellt (Abbildung 21). Die Kalibriergerade dient später sowohl zur Berechnung der Farbstoffkonzentrationen als auch der Abbauraten. Die Farbstoffe wurden bisher im Phosphatpuffer pH=5 gelöst, hier muss noch einmal ein Korrekturfaktor für reines Wasser ermittelt werden.

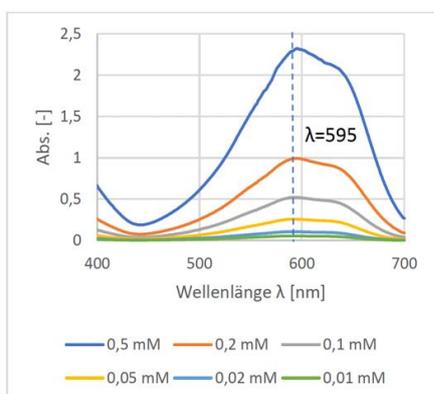


Abbildung 20: Absorptionsspektren für RBBR (Beckmann DU640)

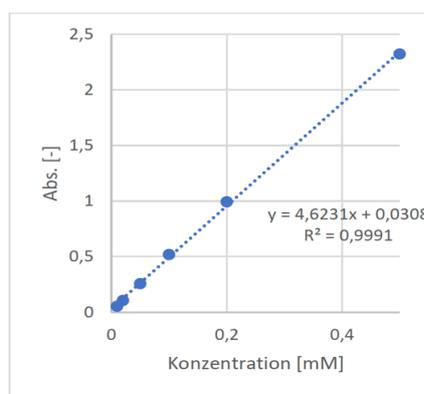


Abbildung 21: Kalibrierfunktion für RBBR (Beckmann DU640)

Die verschiedenen Farbstoffe unterscheiden sich photometrisch durch ihre spektrale Absorption bei bestimmten Wellenlängen. Um den Abbau beschreiben zu können, wird die Absorption von RBBR im Absorptionsmaximum ( $\lambda = 595$  nm) über einen festgelegten Zeitbereich beobachtet. Der Abbau in % kann aus dem Verhältnis der Absorptionswerte ermittelt werden. Die optische Messung des

<sup>1</sup> Champagne, P.-P. and Ramsay, J. A. 2007. Reactive blue 19 decolouration by laccase immobilized on silica beads. *Applied microbiology and biotechnology* 77, 4, 819–823.



Farbstoffabbau kann in kurzer Zeit und mit geringem Aufwand auch an technischen Versuchsanlagen realisiert werden.

Formel zur Berechnung des Abbaus von RBBR in %

$$\text{Abbau [\%]} = 100 * \frac{(A_0 - A_1)}{A_0}$$

A<sub>0</sub>: Absorption bei Messwellenlänge 595 nm vor Enzymzugabe

A<sub>1</sub>: Absorption bei Messwellenlänge 595 nm nach Enzymzugabe

### 6.3. Abbauverhalten insitu

#### Abbau von Remazol Brilliant Blue durch Laccase *Funalia trogii* und Meerrettichperoxidase (Eigenisolat)

Für die labortechnischen Untersuchungen des Farbstoffabbaus mit freien Enzymen wurde der Farbstoff RBBR in unterschiedlichen Konzentrationen in Einweg-Küvetten (Schichtdicke 1 cm, PMMA) pipettiert. Der Farbstoff wurde dazu im Phosphatpuffer pH=5 gelöst. Nach der Enzymzugabe wurde der zeitliche Farbstoffabbau und die Änderung des Spektrums mit dem Beckmann DU640 verfolgt (Abbildung 2224). Zu den Farbstoffkonzentrationen in den Küvetten wurden dafür jeweils 10 µL Laccase aus dem Stamm *Funalia trogii* (0,2g/L = 1200 U/ml; 10µl = 2,4 U) gegeben. Die Küvetten wurden bei 25°C und einer Schüttelfrequenz von rpm=300 min<sup>-1</sup> (Eppendorf Themomixer C) geschüttelt, um eine Durchmischung und Stoffaustauschprozesse zu optimieren, parallel wurden die Küvetten in festen Zeitabständen bei einer Wellenlänge von 595 nm gemessen (Abbildung 2422).

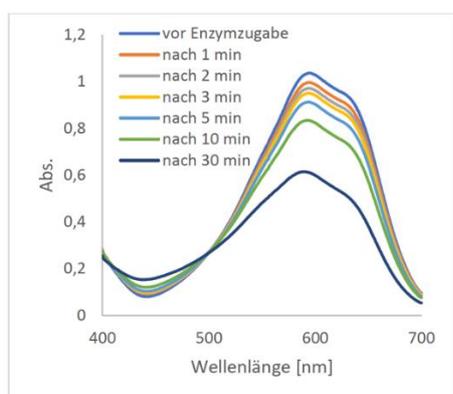


Abbildung 22: Wellenlängenspektren über den Zeitbereich der Enzymkatalyse (Laccase F (ASA Spezialenzyme))

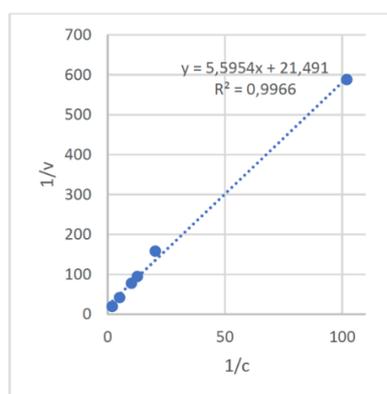


Abbildung 23: Michaelis Menten Kinetik von Laccase F

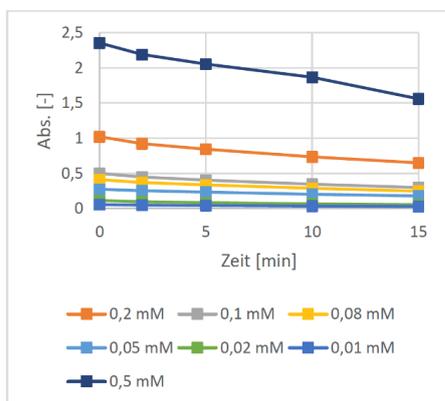


Abbildung 24: Abbaukinetik des Farbstoffes RBBR als Absorptionsänderung (Laccase F)

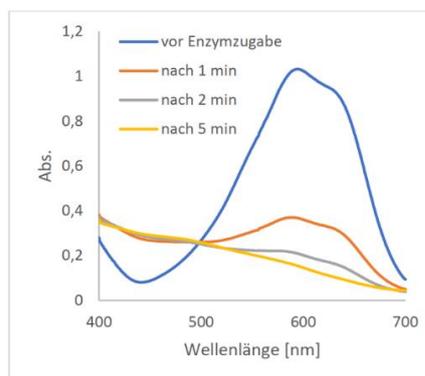


Abbildung 25: Abbau von RBBR durch Meerrettich Peroxidase

Die Ergebnisse zeigen einen deutlichen Abbau des Farbstoffes Remazol Brilliant Blau R sowohl durch Laccase F als auch durch Meerrettichperoxidase (Eigenisolat).

Tabelle 12: Michaelis Menten Konstante ( $K_M$ ) und max. Reaktionsgeschwindigkeit des Enzyms Laccase von *Funalia trogii* gegenüber verschiedener Modellsubstanzen

Farbstoff	Ermittelter $K_M$ -Wert	Maximale Abbaugeschwindigkeit $v_{max}$
Remazol® Brilliant Blue R	0,26 mM	0,046 mM/min
Remazol® Turquoise Blue G133	0,442 mM	0,033 mM/min
Levafix Blau E-RA gran	0,267 g/L	2,65 (g/L)/min

Die dargestellten Ergebnisse zeigen die erreichbaren kinetischen Konstanten ( $K_M$ ,  $v_{max}$ ), daraus können mögliche Abbauraten z.B. für den Farbstoff RBBR berechnet werden. Sie dienen als Grundlage für weitere Untersuchungen und die Übertragung in den technischen Maßstab.

## 7. Drainageoptimierung

**Bearbeitet durch WHZ-Institut für Textil- und Ledertechnik**

### AP6: Auswahl und Test verschiedener textiler Konstruktionsmaterialien als Trägermaterial für den Doppelmembran-Aufbau

Von besonderem Interesse bei der Konstruktion des neuartigen Membransystems ist die Realisierung des Reaktionsraumes. Dieser kann vorteilhaft durch Abstandstextilien realisiert werden. Diese können



eine ausreichende Druckstabilität bei gleichzeitiger Flexibilität liefern. Gleichzeitig muss aber auch genügend Reaktionsraum vorhanden sein und eine stabile Verbindung zu den zwei verwendeten Membranen hergestellt werden.

Für erste Untersuchungen wurden verschiedene Abstandstextilien (AGW) und Vliese ausgewählt, Materialkennwerte ermittelt und Druckuntersuchungen durchgeführt (Tabelle 13).

Tabelle 13: Auswahl geeigneter Abstandsgewirke und Vliese als Drainagematerial „Reaktionsraum“

Material Nr.	Artikelnummer / Hersteller	statische Dicke in mm bei 1 kPa	Flächengewicht in g/m <sup>2</sup>
1	Pressless GmbH Art. SHEW 10 N 208 10mm/100% PES	9,73	544
2	Pressless GmbH Art. SFE 15 N 200 15 mm / 100% PES	12,85	618
3	Müller Textiles Group Art. T6062 10 mm	10,37	390
4	Müller Textiles Group Art. T5974 10 mm	9,92	562
5	Textilwerk Mülsen Art. 38/3 Schwarz / 2,8 mm	2,75	247
6	Textilwerk Mülsen Art. 23 Schwarz / 4,5 mm	4,82	414
7	Textilwerk Mülsen Art. 58 Weiß	0,76	490
8	Textilwerk Mülsen Art. 0001/offen Hellblau	3,68	322
9	M. Zellner GmbH ZAW 131202 Rohweiß / 11 mm	11,30	820
10	M. Zellner GmbH ZAW 030528 Bunt / 9 mm	8,62	979
11	WTAT AGW	6,38	461
12	Imbut GmbH Art. 10971 / 1 Weiß / 4,2 mm	3,02	372
13	Imbut GmbH Art. 05991 Weiß / 5 mm	4,59	612
14	Imbut GmbH Art. 30413 / 3 Weiß / 3,5 mm	3,64	318
15	WTA Vlies (Nr.2)	4,21	411
16	AGW weiß aus Lager	7,9	522
17	Caruso GmbH CNV 60/40 weiß / 12mm / vernadelt	12,16	475
18	Caruso GmbH CNV 80/20 weiß / 12mm / vernadelt	11,92	488
19	WTAT-Vlies (Nr.4)	3,78	388

Tabelle 14: Berechnete spezifische Reaktionsraumvolumen der Drainagematerialien

Material Nr.	Artikelnummer / Hersteller	RR-Volumen in dm <sup>3</sup> /m <sup>2</sup>	Anteil am Gesamtvolumen
--------------	----------------------------	---	-------------------------



<b>1</b>	Pressless GmbH Art. SHEW 10 N 208 10mm/100% PES	9,34	96,0%
<b>2</b>	Pressless GmbH Art. SFE 15 N 200 15 mm / 100% PES	12,41	96,5%
<b>3</b>	Müller Textiles Group Art. T6062 10 mm	10,09	97,3%
<b>4</b>	Müller Textiles Group Art. T5974 10 mm	9,52	95,9%
<b>5</b>	Textilwerk Mülsen Art. 38/3 Schwarz / 2,8 mm	2,57	93,5%
<b>6</b>	Textilwerk Mülsen Art. 23 Schwarz / 4,5 mm	4,53	93,8%
<b>7</b>	Textilwerk Mülsen Art. 58 Weiß	0,41	53,8%
<b>8</b>	Textilwerk Mülsen Art. 0001/offen Hellblau	3,45	93,7%
<b>9</b>	M. Zellner GmbH ZAW 131202 Rohweiß / 11 mm	10,72	94,8%
<b>10</b>	M. Zellner GmbH ZAW 030528 Bunt / 9 mm	7,92	91,8%
<b>11</b>	WTAT AGW	6,05	94,8%
<b>12</b>	Imbut GmbH Art. 10971 / 1 Weiß / 4,2 mm	2,75	91,1%
<b>13</b>	Imbut GmbH Art. 05991 Weiß / 5 mm	4,15	90,4%
<b>14</b>	Imbut GmbH Art. 30413 / 3 Weiß / 3,5 mm	3,41	93,7%
<b>15</b>	WTA Vlies (Nr.2)	3,91	93,0%
<b>16</b>	AGW weiß aus Lager	7,52	95,2%
<b>17</b>	Caruso GmbH CNV 60/40 weiß / 12mm / vernadelt	11,82	97,2%
<b>18</b>	Caruso GmbH CNV 80/20 weiß / 12mm / vernadelt	11,57	97,1%
<b>19</b>	WTAT-Vlies (Nr.4)	3,50	92,6%

Besonders die Abstandsgewirke (AGW) ermöglichen die Herstellung großer Volumina für den Reaktionsraum (Abbildung 26). Dazu ist in vielen Fällen auch eine moderate Druckstabilität vorhanden. Bei Vliesstoffen ist die Druckstabilität nur über eine intensive Verdichtung zu erreichen. Dies geht aber zu Lasten der Dicke und damit sinkt auch das Reaktionsraumvolumen.

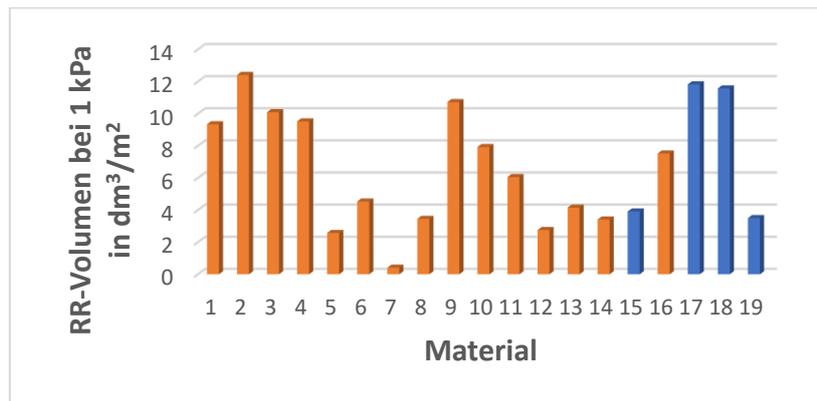


Abbildung 26: Spezifisches Reaktionsraumvolumen (AGW und Vliese)

Der eigentliche Filtrationsprozess ist druckgetrieben. Um den Einfluss des Drucks auf das poröse Material des Reaktionsraums abschätzen zu können, wurde ein dynamisches Druckmessverfahren eingesetzt, bei dem über einen 10x10 cm<sup>2</sup> großen Druckstempel das Drainagematerial mit bis zu 100 kPa belastet wird. Dabei wurden als wichtige Vergleichswerte die Dicken bei 1 kPa und 25 kPa ermittelt (Abbildung 27) und der prozentuale Dickenverlust der Materialien berechnet, um die Komprimierung der Materialien bei verschiedenen Drücken abschätzen zu können (siehe Tab. 15). In die Grafik der Abb. 27 wurden zusätzlich die Materialien 20-25 aufgenommen. Es handelt sich um Vliesstoffe, die aus den Vliesstoffen mit den Nummern 15 und 19 durch einen thermischen Verdichtungsprozess in abgestuften Dicken hergestellt wurden.

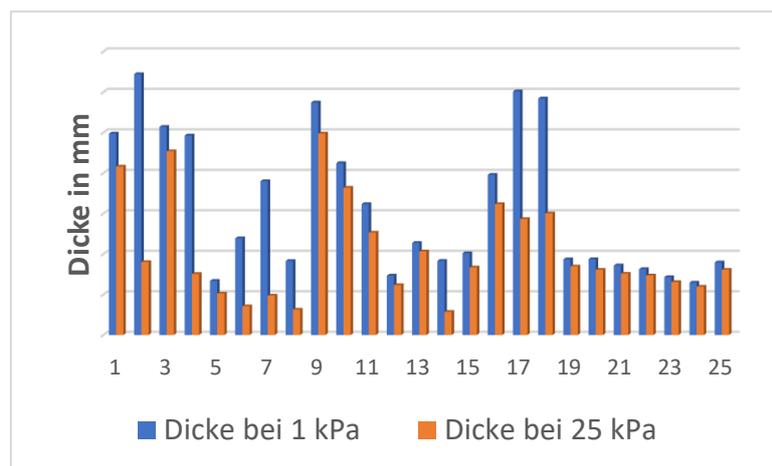


Abbildung 27: Vergleich der Dicke der einzelnen Materialien bei 1 kPa und 25 kPa



Tabelle 15: Ermittelte Dicke der Drainagematerialien bei 1 kPa und 25 kPa

Material	Artikelnummer / Hersteller	Dicke bei 1 kPa	Dicke bei 25 kPa	Prozentualer Dickenverlust
		in mm	in mm	
1	Pressless GmbH Art. SHEW 10 N 208 10mm/100% PES	9,94	8,32	16,4%
2	Pressless GmbH Art. SFE 15 N 200 15 mm / 100% PES	12,88	3,60	72,0%
3	Müller Textiles Group Art. T6062 10 mm	10,28	9,07	11,7%
4	Müller Textiles Group Art. T5974 10 mm	9,85	3,01	69,4%
5	Textilwerk Mülsen Art. 38/3 Schwarz / 2,8 mm	2,67	2,04	23,5%
6	Textilwerk Mülsen Art. 23 Schwarz / 4,5 mm	4,77	1,42	70,3%
7	Textilwerk Mülsen Art. 58 Weiß	7,60	1,94	74,4%
8	Textilwerk Mülsen Art. 0001/offen Hellblau	3,65	1,25	65,8%
9	M. Zellner GmbH ZAW 131202 Rohweiß / 11 mm	11,48	9,94	13,4%
10	M. Zellner GmbH ZAW 030528 Bunt / 9 mm	8,49	7,27	14,3%
11	WTAT AGW	6,47	5,05	21,9%
12	Imbut GmbH Art. 10971 / 1 Weiß / 4,2 mm	2,93	2,46	16,1%
13	Imbut GmbH Art. 05991 Weiß / 5 mm	4,55	4,13	9,3%
14	Imbut GmbH Art. 30413 / 3 Weiß / 3,5 mm	3,66	1,14	68,9%
15	WTA Vlies (Nr.2)	4,04	3,33	17,5%
16	AGW weiß aus Lager	7,91	6,46	18,3%
17	Caruso GmbH CNV 60/40 weiß / 12mm / vernadelt	12,03	5,73	52,4%
18	Caruso GmbH CNV 80/20 weiß / 12mm / vernadelt	11,68	6,00	48,6%
19	WTAT-Vlies (Nr.4)	3,74	3,38	9,5%
20	WTAT Vlies 2 190°C kali 4 mm	3,75	3,22	14,1%
21	WTAT Vlies 2 190°C kali 3,5 mm	3,44	3,02	12,0%
22	WTAT Vlies 2 190°C kali 3,0 mm	3,25	2,94	9,6%
23	WTAT Vlies 4 190°C kali 2,5 mm	2,86	2,62	8,5%
24	WTAT Vlies 2 190°C kali 2,0 mm	2,59	2,38	7,8%
25	WTAT Vlies 4 190°C kali 4 mm	3,58	3,22	10,1%

Die angesprochenen Vliesstoffe Nr. 20-25, die thermisch durch enthaltene Bikomponentfasern verfestigt wurden, besitzen eine stabile innere Struktur, die bei Druckbeaufschlagung nur sehr langsam verformt wird (Abbildung 28).

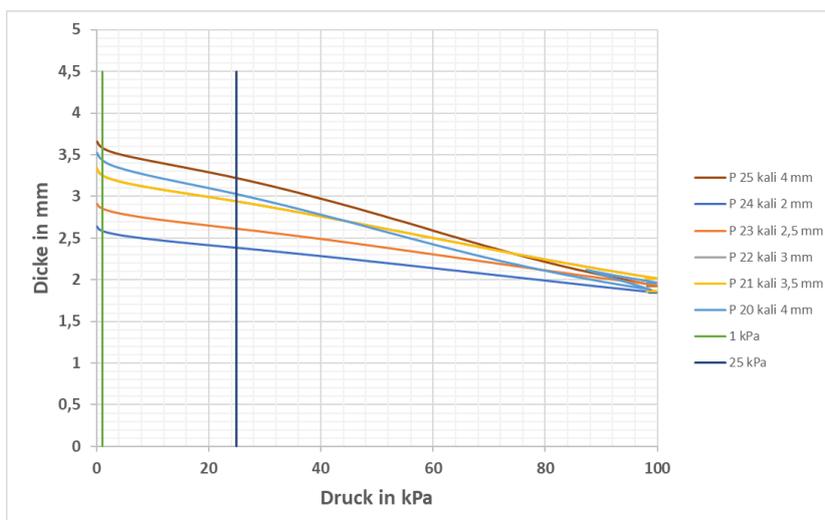


Abbildung 28: Druckstabilität des Vliesstoffes der WTA-T nach thermischer Kalibrierung auf unterschiedliche Ausgangsdicken von 2-4 mm

Da bei der Konstruktion des Filtersystems mit Reaktionsraum auf der Seite der Membran 1 nur ein geringer Druckabfall auftreten wird, ist die Druckbelastung des Materials für den Reaktionsraum gering und wird wahrscheinlich den Bereich von 250-400 kPa nicht übersteigen. Somit sind einige untersuchte Materialien sehr gut zum Aufbau des Reaktionsraumes geeignet.

#### **AP7: Realisierung einer leckfreien Grundkonstruktion des mehrlagigen Reaktionsraumes**

##### Entwicklung geeigneter Grundaufbauten zur Realisierung technisch anwendbarer Modulaufbauten

Ausgehend von bekannten Filtermodulaufbauten wurden verschiedene mögliche Konstruktionen durchgespielt und in Skizzen dokumentiert. Diese Skizzen sollen durch modellhafte Aufbauten und einfachen Materialeignungstest weiter spezifiziert werden. Diese Daten werden später zur Entwicklung funktionstüchtiger Filtersysteme mit Reaktionsraum verwendet.

Nachfolgend werden drei mögliche Systeme kurz durch entsprechende Abbildungen erläutert.

In einer ersten Studie wurde versucht den Grundaufbau für ein optimiertes Flachmodul zu finden, der sich von der verwendeten Testzelle ableitet. Durch die beidseitige Durchströmung lässt sich bei annähernd gleichen räumlichen Bedingungen eine Verdopplung der Filterfläche erzielen. (siehe Abb. 29)

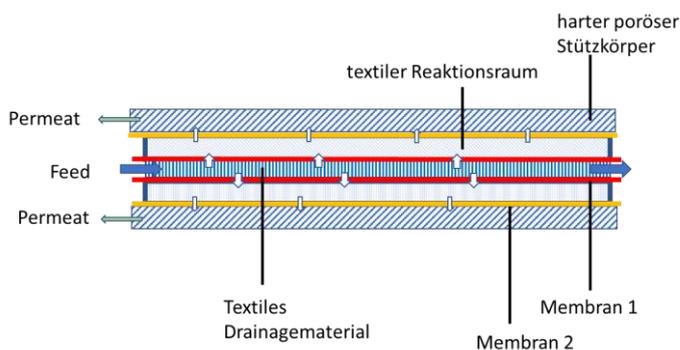


Abbildung 29: Grundaufbau Standard-Flachmodul

Abgeleitet vom Standardaufbau eines Wickelmoduls (Abbildung 30) wurde eine mögliche Konstruktion eines Wickelmoduls mit Reaktionsraum gefunden, die durch ein modifiziertes Sammelrohr einen Zugang zum Reaktionsraum und damit auch eine Zirkulation im Reaktionsraum ermöglichen kann (Abbildung 31).

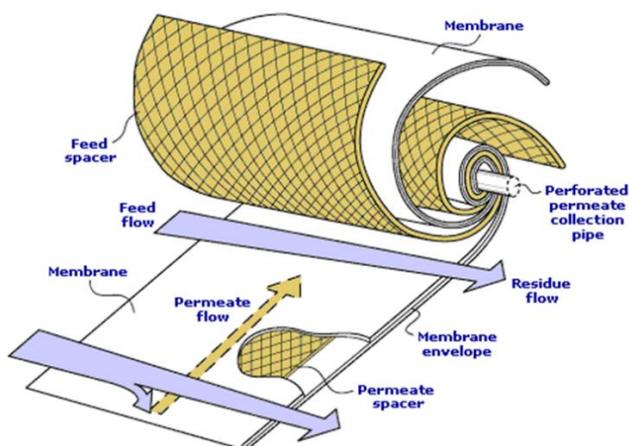


Abbildung 30: Grundaufbau Standard-Wickelmodul ([https://www.alibaba.com/product-detail/MESH-SPACER-FOR-RO-MEMBRANE\\_60589100339.html](https://www.alibaba.com/product-detail/MESH-SPACER-FOR-RO-MEMBRANE_60589100339.html))

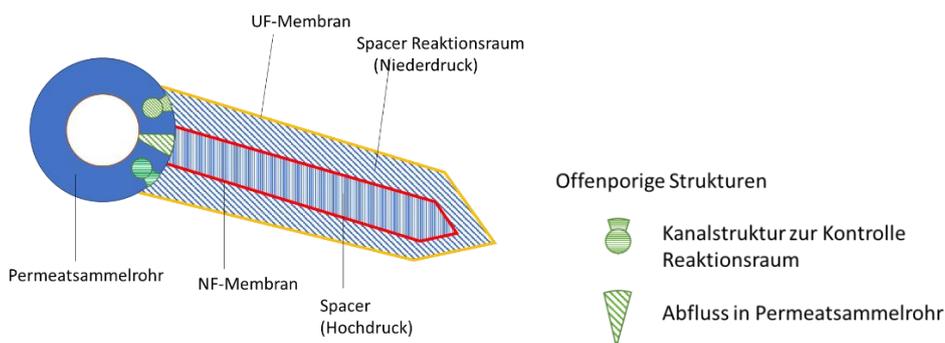


Abbildung 31: Grundaufbau Standard-Wickelmodul mit Aufbau eines kompletten Filterblatts mit Reaktionsraum



In einer weiteren Studie wird die Druckbelastung der Drainage und der Membranen durch ein druckstabiles Rohrsystem abgefangen. Über einen perforierten Innenrohr für den Permeatabfluss werden 2 Membranlagen getrennt durch ein Drainagematerial als Reaktionsraum platziert. So lässt sich eine optimale Druckstabilität erreichen (siehe Abb. 32)

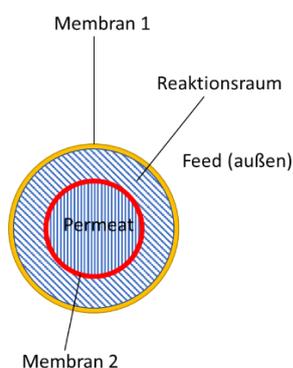


Abbildung 32: Grundaufbau eines Rohrmembransystems mit Reaktionsraum

## 8. Testzellenbetrieb – Ergebnisse

### 8.1. Versuchsdurchführung

Zunächst wurden 2 Liter die Feedlösung mit dem RBBR-Farbstoff (75 mg/L) und 1 Liter Enzymlösung (Laccase F, 100 mg/L) unter Verwendung von entionisiertem Wasser hergestellt, alle Versuche fanden bei Raumtemperatur mit ca. 23°C statt. Mittels der Feedpumpe (Kreiselpumpe) wird zuerst die Farbstofflösung (Feed) ins Membransystem eingebracht und zur Gleichgewichtseinstellung mindestens 5 h im Kreislauf gefahren. Dies führte zu einer optimalen Konzentrationsverteilung des Farbstoffes in der Testzelle und dem Druckbehälter. Um ideale Bedingungen für das Enzym einzustellen, sollte der pH Wert beider Lösungen auf pH 4,5 bis 6,0 eingestellt werden, dazu wurde HCl (1M) verwendet, die Einstellung des Gleichgewichtes erforderte ca. 30 min. Über den Zeitbereich der Einlaufzeit wurde die Konzentration des RBBR stündlich im Feedkreislauf und der Enzymlösung überprüft.

In der Einfahrphase verteilte sich das Volumen des Enzymkreislaufes auf 300 ml im Druckbehälter und 700 ml in der Testzelle. Diese Verteilung ist druckabhängig und kann eingestellt werden. Während des Versuches bleiben die Drücke und Drehzahlen der Pumpen weitgehend unverändert, die reproduzierbare Einstellung der Bedingungen stellte sich als schwierig dar.



Zur Enzymzugabe werden die Pumpen kurzzeitig ausgeschaltet und die Enzymlösung in den Druckbehälter gegeben. Nachfolgend wurde eine Probe vom Permeat, der Enzymlösung und der Feedlösung entnommen, die RBBR-Konzentration gemessen sowie die Probe für eine spätere Enzymaktivitätsbestimmung kühl gelagert und zurückgestellt. Nach einem definierten Zeitintervall ( $t = 30 \text{ min}$ ) wurden weitere Proben jeweils vom Permeat, der Enzymlösung und der Feedlösung Proben entnommen. Von allen Proben wurde die RBBR- Konzentration mittels Photometer bei einer Wellenlänge von  $588 \text{ nm}$  (Photometer MN) bestimmt und Teilaliquote für die spätere Enzymaktivitätsmessung eingelagert. Von diesen Proben wurden innerhalb von  $24 \text{ h}$  die Enzymaktivität ermittelt. Die Versuchsdauer betrug insgesamt für den Versuch  $225 \text{ min}$ .

Anhand von Vorversuchen konnten spezifische Einstellungen (Druck, Pumpendrehzahl) der Parameter für den Versuchsstand ermittelt werden. Dabei wurde eine RBBR- Konzentration von  $75 \text{ mg/l}$  und eine Enzymkonzentration von  $100 \text{ mg/l}$  für die Versuchsdurchführung als optimale Parameter festgelegt. Eine geringere RBBR-Konzentration erwies sich als nicht optimal, da die Reaktion unter den Bedingungen sehr langsam stattfindet. Eine höhere Enzymkonzentration ( $<100 \text{ mg/L}$ ) resultiert in einer höheren Reaktionsgeschwindigkeit, die Abbaukinetik lässt sich dann zeitlich nicht so gut verfolgen.

## 8.2. Ergebnis

Nach wenigen (5 Versuche) Vorversuchen, die der Annäherung an die Eigenheiten des gesamten Versuchsaufbaus dienten, war es möglich, hervorragende Abbauversuche mit den Testzelle und den gewählten Ausgangsbedingungen durchzuführen und zu dokumentieren, wie es am Beginn des Projektes prognostiziert wurde. Diese Versuchsabläufe sind exemplarisch in der Abb. 33 dargestellt.

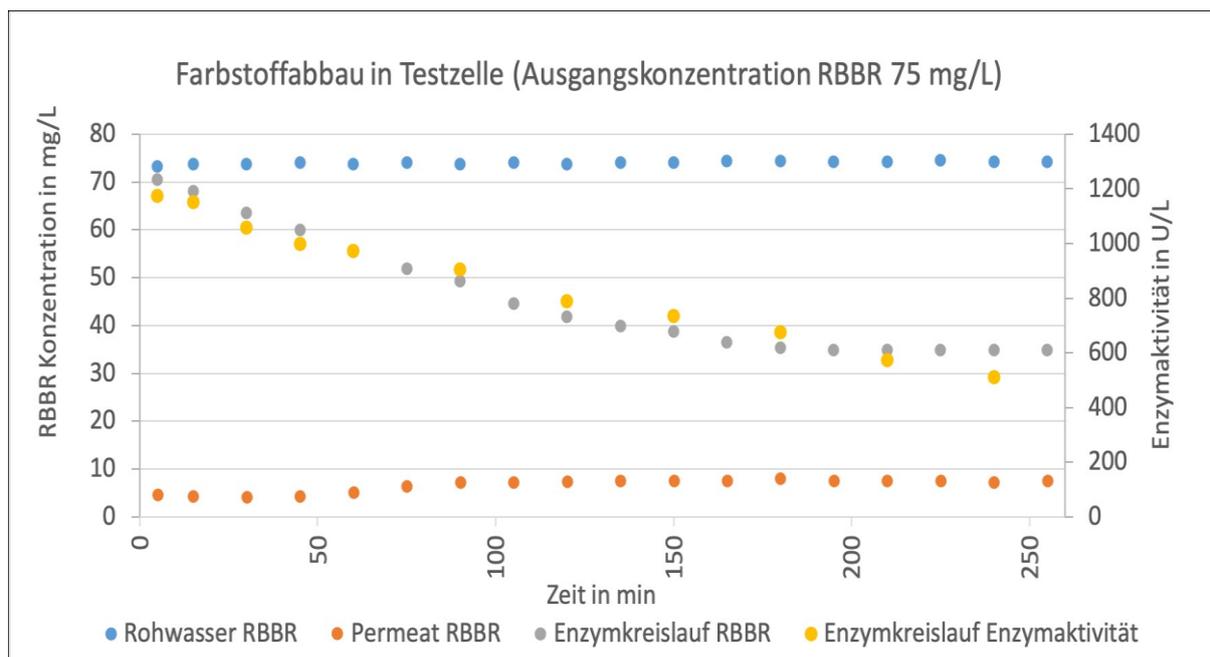


Abbildung 33: Farbstoffabbau in der Testzelle mit 75 mg/L Remazol Brillant Blau R und Laccase F (ASA Spezialenzyme 1500U/L). Enzymaktivitäten im Rohwasser und im Permeat nur geringfügig nachweisbar (< 0,01 U/L)

In der Feedlösung lag im gesamten Versuchszeitraum eine konstante Farbstoff-/ (=Mikroschadstoff)-Konzentration vor. Ohne Enzymanwesenheit, also nach der Phase der Gleichgewichtseinstellung (vor dem Zeitpunkt „0“ in der Abbildung) war diese Konzentration im Reaktionsraum ebenso groß wie im Feed. Das entspricht dem Durchgang der Mikroschadstoffe durch die UF-Membran, während grobe Schadstoffe (die in diesem Versuch abwesend waren) von der UF-Membran prinzipiell zurückgehalten werden.

Während der Zeit der Gleichgewichtseinstellung war keine Farbstoff-/ (=Mikroschadstoff)-Konzentration im Permeat nachweisbar. Mit Beginn der Enzym-/ (=Reaktionsstoff)-Einspeisung zum Zeitpunkt „0“ sank diese Farbstoff-/ (=Schadstoff)-Konzentration im Reaktionsraum im Versuchsverlauf auf ca. 50% des Ausgangswertes ab, während im Permeat ein sehr geringer Anstieg derselben nachweisbar war.

Diese Absenkung der Farbstoffkonzentration entspricht dem prognostizierten Umsatz der Schadstoffe im Reaktionsraum; der Abbaugrad von 50% ist hier eher als zufällig zu bezeichnen, da es sich um einen laufenden dynamischen Prozess handelt, der von vielen, hier nicht untersuchten Einzelparametern (Konzentrationen, Verweilzeiten, Membranrückhalt, etc.) abhängig ist. Detailuntersuchungen hierzu bleiben einem Folgeprojekt vorbehalten.



Die geringe Farbstoffkonzentration im Permeat ist unter Berücksichtigung des nachgewiesenen Rückhaltes von 93% für die NF-Membran verständlich; warum dieser Farbstoff erst mit Einsatz der Enzymwirkung hinter der NF-Membran erscheint, ist ebenso in weiteren Versuchen zu klären.

Das Absinken der Enzymaktivität (gelb-punktierte Kurve) ist grundsätzlich verständlich, da die aktiven Enzyme sowohl durch die Reaktion mit dem Schadstoff als auch durch Adsorptionsvorgänge an Membranen und Wänden sowie durch die Proben-Entnahme dezimiert werden. Quantitative Untersuchungen hierzu obliegen späteren Versuchen in einem Folgeprojekt.

## 9. Auswertung und Vergleich zur Zielstellung

Die Funktionsweise der Testzelle konnte erfolgreich nachgewiesen werden. Die Farbstoffkonzentration im Feed bleibt über die Dauer des Versuches annähernd gleich bei abnehmendem Volumen, es kann ein RBBR Fluss in den Enzymkreislauf über die Stoffmenge beobachtet werden. Die UF-Membran besitzt ausreichend Rückhalt um die Enzyme im Enzymkreislauf zu halten (keine Rückdiffusion entgegen dem Volumenstrom) und lässt nur den Farbstoff durch. Der Farbstoff wird im Enzymkreislauf deutlich sichtbar abgebaut, eine Aktivität der Enzyme über die Dauer des Versuches kann nachgewiesen werden. Diese freie Enzymaktivität nimmt im Versuch 6 über die Zeit um 50 % ab. Im Permeat können minimal Enzyme nachgewiesen werden, was auf einen optimalen Rückhalt durch die NF- Membran schließen lässt (Achtung sehr geringe Nachweisgrenze). Die ausgewählten Membranen für die Ultrafiltration als auch für die Nanofiltration sind geeignet.

**Sowohl das neue Verfahrensprinzip als auch die Messzelle in ihrem grundsätzlichen Aufbau sind demnach für weitere Untersuchungen geeignet.**

**q.e.d.**



## 10. Ausblick

Die Testzelle kann zu einer multivarianten Methode für den Abbau von Xenobiotika entwickelt werden, die es erlaubt, den Abbau unterschiedlicher Xenobiotika sowohl einzeln als auch als Gemische zu testen, dabei verschiedenste Enzyme (Oxidasen, Peroxidasen) oder andere Stoffklassen an Reaktivstoffen einzusetzen und auch die Transformationsprodukte der Enzymkatalyse bzw. der umgesetzten Mikroschadstoffe zu betrachten.

Eine Skalierung kann in Richtung verschiedener Modularten und -größen erfolgen.

Nächstliegender Lösungsansatz ist aus der Sicht der Projektpartner die Weiterentwicklung der hier bereits erprobten planaren Membrananordnung in der Form eines industriell einsetzbaren Rohrmoduls.

Die für die Fortführung des Projektes notwendigen konstruktiven Änderungen an der Testzelle und dem peripheren Versuchsaufbau sind dann wesentliche Arbeitsaufgaben eines ersten Arbeitspaketes in diesem Folgeprojekt.

**Die beteiligten Projektpartner sind einhellig der Meinung, entsprechend des bereits am Beginn dieses Projektes geäußerten Ansinnens, bei positivem Nachweis der Funktionsfähigkeit der innovativen Projektidee einen neuen Vollantrag bei der DBU einzureichen, dieses hiermit dem Projektträger bereits anzukündigen!**

**Sehr geehrter Projektträger DBU,**

**Bitte betrachten Sie diesen Abschlussbericht als Projektskizze dieses Folgeantrages.**



- Abejon, R., Belleville, M.P., Sanchez-Maracano J. 2015 "Design, economic evaluation and optimization of enzymatic membrane reactors for antibiotics degradation in wastewaters" *Separation and Purification Technology* 156. - 30. September 2015. - S. 183-199.
- Diano, N., Grano, V., Fraconte, L., Caputo, P., Ricupito, A., Attanasio, A., Bianco, M., Bencivenga, U., Rossi, S., Manco, I., Mita, L., Del Pozzo, G., Mita D.G. 2007 "Non-isothermal bioreactors in enzymatic remediation of waters polluted by endocrine disruptors: BPA as a model of pollutant" *Applied Catalysis B: Environmental*. S. 252-261.
- Escalona, Ivonna, de Grooth Joris, Font, Josep, Kitty Nijmeijer 2014 "Removal of BPA by enzyme polymerization using NF membrane" *Journal of Membrane* 468.- S. 192-201.
- Lewanczuk, Marcin, Bryjak, Jolanta 2015 "Continuous decolorization of acid blue 62 solution Appl Biochem Biotechnol."- S. 237-252.
- Lloret, Lucia , Eibes, Gemma , Moreira, M. Teresa, Feijoo, Gumersindo and Lema Juan M. 2013 "Removal of estrogenic compounds from filtered secondary wastewater effluent in a continuous enzymatic membrane reactor identification of biotransformation products" *Environmental Science and Technology*.- S. 4536-4543.
- Mohammed, Imam, Werner, Anett, Schubert, Markus, Hampel, Uwe 2018 "Enzymatic decolourization of water using loofa sponge as cellular carrier: immobilization and dye degradation performance" *The canadian journal of chemical engineering* S. 2321-2333.
- Osma, Johann F., Toca-Herrera, José L., Rodríguez-Couto, Susana 2010 "Transformation pathway of Remazol Brilliant Blue R by immobilised laccase" *Bioresource Technology*.S. 8509-8514.  
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.06.074>
- Vitola, Giuseppe, Mazzei, Rosalinda, Giorno, Lidietta 2021 "Enzyme-loaded membrane reactor to degrade a pesticide in vegetative waters" *Journal of Membrane Science*. S. 119438.  
<https://doi.org/10.1016/j.memsci.2021.119438>
- Zdarta, Jakub, Anne S. Meyer, Teofil Jesionowski, und Manuel Pinelo. 2019. „Multi-Faceted Strategy Based on Enzyme Immobilization with Reactant Adsorption and Membrane Technology for Biocatalytic Removal of Pollutants: A Critical Review“. *Biotechnology Advances* 37 (7): 107401.  
<https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2019.05.007>