

Kombination aus Biowäscher- und Biomembranverfahren zur Reinigung von Abluft und hydrophilen und hydrophoben Inhaltsstoffen

M. Reiser, K. Fischer, K. H. Engesser, Stuttgart/D

Zusammenfassung

Abluft, die eine Mischung aus wasserlöslichen und wasserunlöslichen organischen Lösungsmitteln enthält stellt für ein biologisches Reinigungsverfahren eine große Herausforderung dar. Durch Kombination eines Biomembranreaktors mit Silikonkautschukmembranen und einem Biowäscher konnten für ein Gemisch von Methanol, n-Hexan und Toluol in der Abluft gute Reinigungsleistungen erzielt werden.

1. Allgemeine Zielsetzung

Die biologische Reinigung von Abluft mit organischen Inhaltsstoffen mithilfe von Biowäscher- und Biofilterverfahren hat sich bei vielen Problemstellungen bewährt. Diese Verfahren stoßen jedoch meist an ihre Grenzen, wenn die zu entfernenden Komponenten nicht oder nicht gut wasserlöslich sind. Um schlecht wasserlösliche Substanzen in biologischen Verfahren abbauen zu können, ist es notwendig, in irgendeiner Form einen Lösungsvermittler zuzugeben, um den "Kontakt" zu der sich in einer hydrophilen Phase befindlichen Biozönose herzustellen, ohne den ein mikrobieller Abbau nicht möglich ist.

Bei dem Biomembranverfahren [1] wird dies in folgender Weise realisiert: Die zu reinigende Abluft wird durch Membranschläuche geleitet, die von einer wässrigen Lösung umgeben sind, in der sich die Mikroorganismen befinden.

Die zu entfernenden Abluftkomponenten lösen sich in einem ersten Schritt in der Membran und werden dann durch Diffusion an die Grenze zur wässrigen Lösung transportiert. Der Schritt der mikrobiellen Umsetzung erfolgt direkt auf der Grenzschicht von Membran und Biofilm durch die sich auf der Membranoberfläche ansiedelnden Bakterien (siehe Abb. 1). Dadurch ist der Zugang der Mikroorganismen zu den abzubauenen Substanzen bereits gewährleistet, ohne daß ein echter Lösungsschritt in der wässrigen Phase notwendig ist.



Abb. 1: REM-Aufnahme des Biofilms

Um diese theoretischen Überlegungen zu überprüfen wurden bereits vor mehreren Jahren Versuche mit Biomembranreaktoren begonnen, deren Ergebnisse auch schon zum Teil auf VDI-Tagungen vorgestellt wurden [2]. Es hatte sich dabei in Versuchs- wie auch in Pilotanlagen gezeigt, daß viele schlecht wasserlösliche Abluftinhaltsstoffe durch dieses Verfahren mit guten Wirkungsgraden abgetrennt und abgebaut werden konnten (siehe auch 3.1).

Zur Reinigung von Lösungsmittelgemischen, wie sie oft in der betrieblichen Praxis auftreten, ist eine solche Membrananlage jedoch dann nicht geeignet, wenn neben hydrophoben auch noch hydrophile Abluftkomponenten auftreten. Diese werden nämlich durch die hydrophobe Membran nur schlecht durchgelassen, und können demzufolge auch nicht zu den Mikroorganismen gelangen, wo sie abgebaut werden würden.

Um nun auch solche Abluftgemische biologisch reinigen zu können, wurde in einer weiteren Versuchsanlage eine Kombination von Biowäscher- und Biomembranverfahren untersucht. Dabei wird der Luftstrom zunächst durch die Membranschläuche geleitet, wobei diejenigen Komponenten abgetrennt werden, die sich in der Membran lösen bzw. durch Permeation hindurchtransportiert werden. Die Schläuche sind mit der sie umgebenden Lösung überstaut (siehe Abb. 3), so daß die an hydrophoben Inhaltsstoffen angereicherte Luft direkt in die Flüssigkeit eingeblasen wird. Die wasserlöslichen Komponenten können dann wie in einem Biowäscher zuerst gelöst und anschließend mikrobiell abgebaut werden.

2. Aufbau und Wirkungsweise der Versuchsanlagen

2.1 Prinzip des Membranverfahrens

Membranverfahren zur Abtrennung von organischen Dämpfen aus Abluftströmen werden in der Technik bereits eingesetzt. Es wird dabei das Prinzip der **Dampfpermeation** angewandt (siehe Abb. 2). Eine Anlage mit einer Kompositmembran mit Silikonkautschuk als aktive Schicht (Dicke ca. 2 μm) wird beispielsweise zur Reinigung von Abluft aus Benzintanklagern verwendet [3]. Hierbei wird Luft mit einem Kohlenwasserstoffanteil von ca. 400 g/m^3 bei einer Druckdifferenz von ca. 5 bar bis zu einer Restkonzentration von ca. 10 g/m^3 gereinigt.

Aus diesem Beispiel ist jedoch erkennbar, daß typische Membranverfahren aufgrund ihrer Prozessdaten (hohe Druckdifferenz, hohe Beladung des Rohgases) nicht für die Aufgabenstellungen bei der biologische Abluftreinigung (relativ niedrige Lösungsmittelkonzentration im Rohgas, möglichst drucklose Prozessführung) in Betracht kommen. Auch die bei Pertraktions- oder Pervaporationsanlagen (siehe Abb. 2) üblicherweise verwendeten Stapel- oder Wickelmodule sind für ein biologisches Verfahren ungeeignet, da die Flüssigkeit, die das Modul durchströmt, durch ihre "biologische Fracht" die Zwischenräume zwischen den Membranen sehr schnell verstopfen würde.

Das Prinzip des hier vorgestellten Verfahrens stellt eine Kombination aus Gaspermeation und Pertraktion dar, wobei jedoch aufgrund des zusätzlich vorhandenen Schrittes des biologischen Abbaus einige Modellvorstellungen (z.B. Kinetik-Modelle), die für diese Verfahren gelten, nur in abgewandelter Form angewendet werden können.

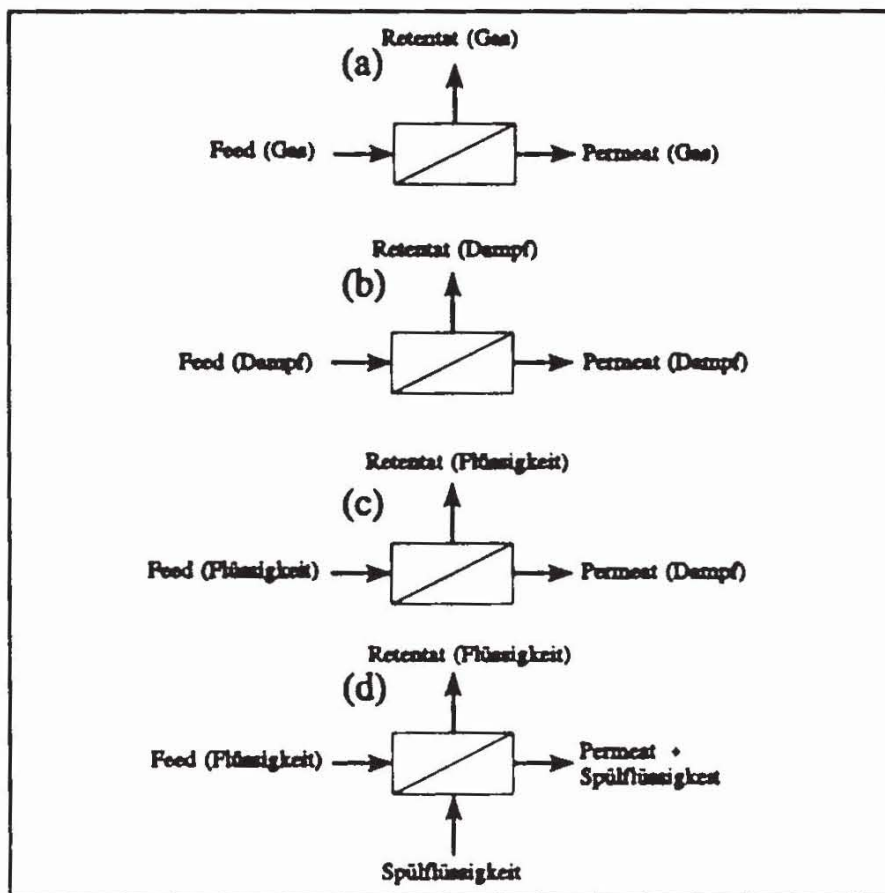


Abb. 2: Verfahrensprinzip der Gaspermeation (a), der Dampfpermeation (b), der Pervaporation (c) und der Pertraktion (d)

2.2 Aufbau der Versuchsanlagen

Es wurde mit zwei verschiedenen Versuchsanlagen gearbeitet. Bei der ersten Anlage waren die Membranschläuche (Silikonkautschuk, Länge = 1 m, Durchmesser = 5 mm, Wandstärke = 1 mm) waagrecht zwischen zwei Lochplatten im Abstand von ca. 1 cm angeordnet. Der Luftaustritt am Schlauchende erfolgte dabei in die Luft, da ein Überstauen der Schläuche bei dieser Anordnung nicht möglich war. Die Anlage konnte für Abluftvolumenströme von 5 bis 100 m³/h genutzt werden und verfügte über ca. 12 m² Membranfläche in einem Reaktorvolumen von ca. 0,2 m³.

In der zweiten Versuchsanlage (Skizze siehe Abb. 3) wurden die Membranschläuche (Silikonkautschuk, Länge ca. 2 m, Durchmesser = 2 mm, Wandstärke = 0,2 mm) senkrecht angeordnet, so daß es möglich war, die oberen Schlauchenden mit der sie umgebenden Lösung zu

überstauen. Die Anlage verfügte über ca. 7 m² Membranfläche und ein Reaktorvolumen von ca. 0,25 m³.

Als Rohgas wurde ein Luftgemisch aus hydrophoben und hydrophilen Inhaltsstoffen eingesetzt, wie es auch in technischen Prozessen vorkommt. Daher konnte die Überwachung der Gasströme nicht mehr mit einem einfachen Flammenionisationsdetektor durchgeführt werden. Stattdessen wurde ein kontinuierlich betriebener Gaschromatograph verwendet.

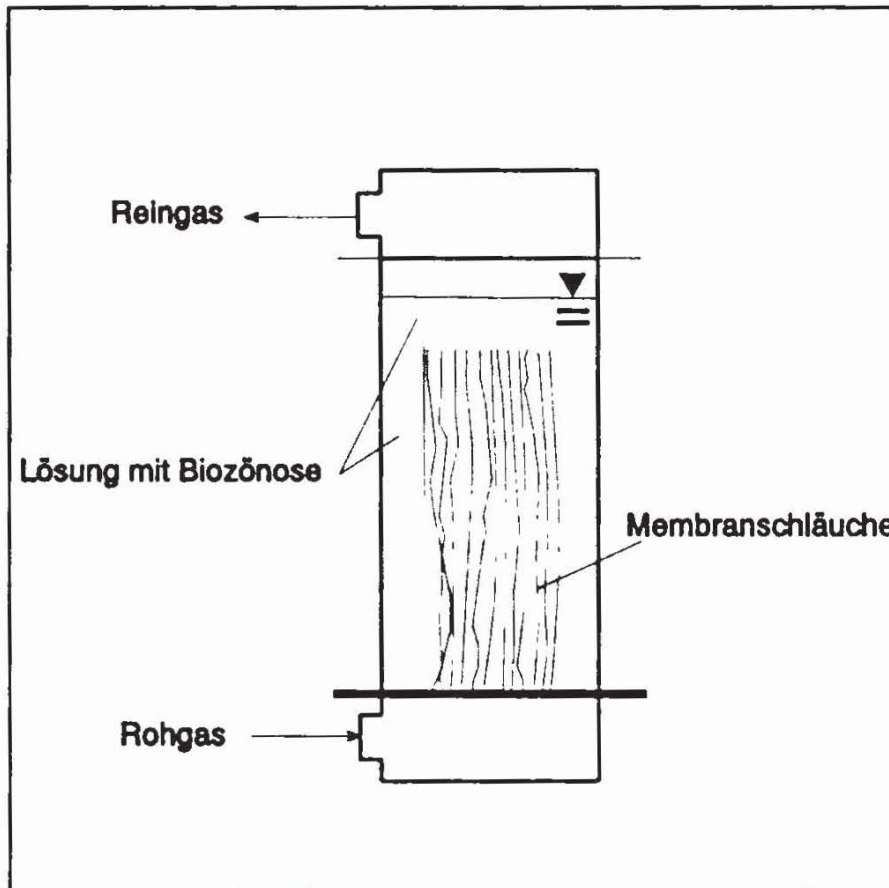


Abb. 3: Fließschema der erweiterten Versuchsanlage

3. Ergebnisse

3.1 Einzelsubstanzuntersuchungen

Bei den Versuchen mit der reinen Biomembrananlage, die über mehrere Jahre durchgeführt wurden, wurden die unterschiedlichsten Substanzklassen auf ihre Abbaubarkeit getestet. Bei chlorierten Kohlenwasserstoffen oder Aromaten beispielsweise konnten sehr hohe Wirkungsgrade von bis zu 95% erzielt werden

Einige der Ergebnisse der Einzelsubstanzuntersuchungen zeigen Tabelle I und Abb. 4.

Tabelle I: Zusammenstellung von Versuchsergebnissen bei der Einzelsubstanzuntersuchung

Abluft- inhaltsstoff	untersuchter Konzentrationsbe- reich in mg/m ³	maximale Eliminationsleistung in g/m ³ · h
n-Hexan	30 bis 2400	20
Toluol	20 bis 4200	40
Styrol	20 bis 2660	60
Dioxan	30 bis 810	45
Methanol	10 bis 3600	60
1,2-Dichlorethan	10 bis 8600	100

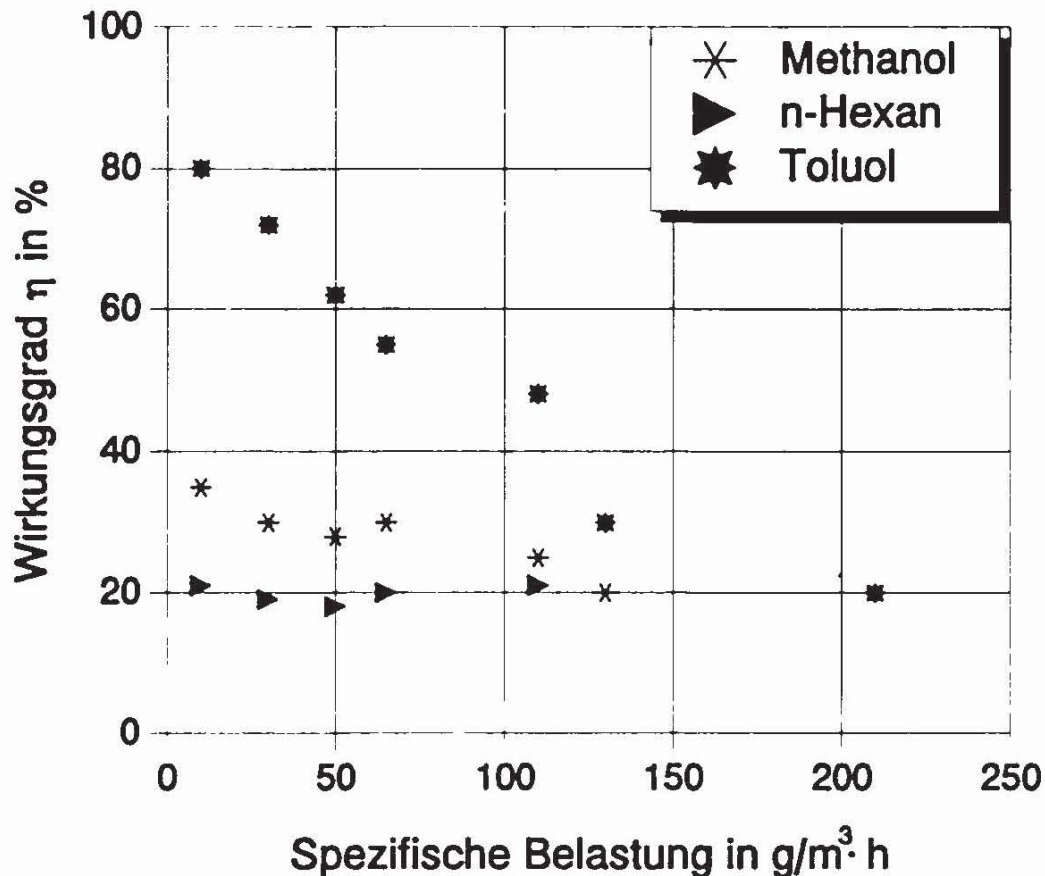


Abb. 4: Wirkungsgrade des Biomembranreaktors bei einem Luftvolumenstrom von $10 \text{ m}^3/\text{h}$ bei Untersuchungen mit Einzelsubstanzen

3.2 Untersuchungen mit einem Lösungsmittelgemisch

Die Versuche mit der kombinierten Wäscherfunktion wurden mit einem Abluftgemisch mit Vertretern von organischen Lösungsmitteln der unterschiedlichsten Wasserlöslichkeit durchgeführt:

- * Methanol (mit Wasser unbegrenzt mischbar)
- * Toluol (0,6 g/l bei 25°C)
- * n-Hexan (140 mg/l bei 25°C)

Als Beispiel für die erzielte Reinigungsleistung sollen hier (siehe Abb. 5) die Ergebnisse eines Versuchs mit einem Volumenstrom von $10 \text{ m}^3/\text{h}$ und einer Konzentration der einzelnen Komponenten von jeweils ca. 110 mg/m^3 dargestellt werden.

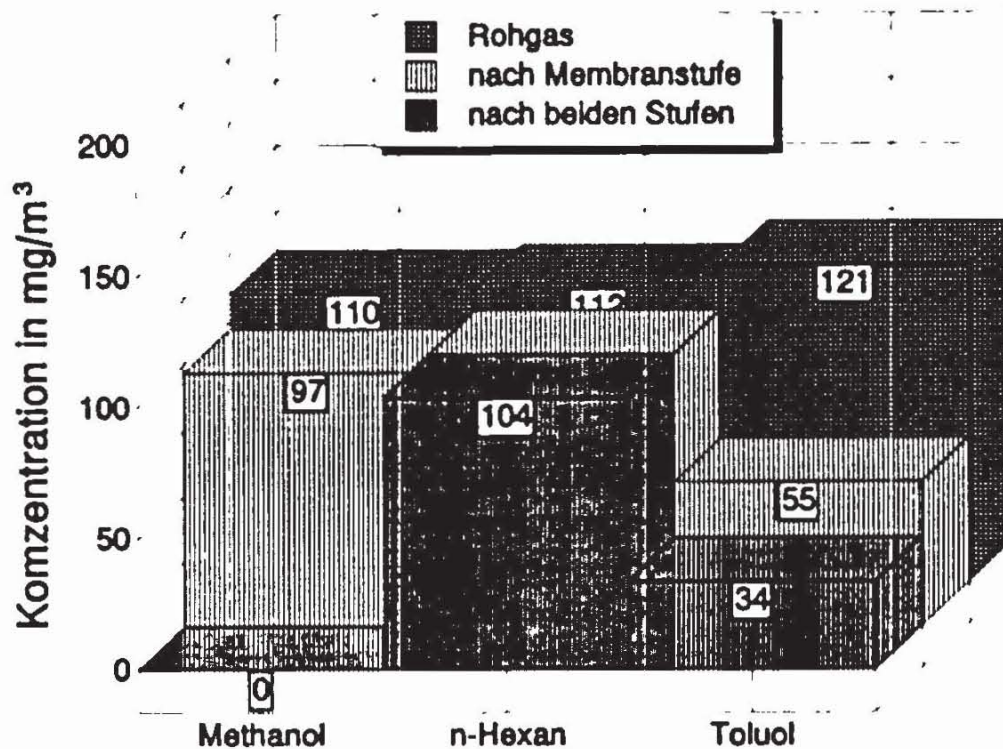


Abb. 5: Versuchsergebnisse bei Kombination von Biomembran- und Biowäscher-Verfahren

Das Schaubild zeigt deutlich, wie das relativ hydrophobe Toluol bereits zu großen Teilen durch die Membranstufe aus der Rohluft entfernt wird, während die Konzentration des hydrophilen Methanols nur wenig geringer wird. Die Wirkungsgrade liegen dabei ungefähr 10 % niedriger als die bei den Versuchen mit den Einzelsubstanzen (siehe Abb. 4). Diese Beobachtung wurde an unserem Institut beim Einsatz von Lösungsmittelgemischen auch bei anderen biologischen Reinigungsverfahren bereits mehrfach gemacht.

Der schlechte Wirkungsgrad für den Hexan-Abbau ist nicht auf eine mangelnde Permeation durch den Silikonkautschuk zurückzuführen, da Versuche unter denselben Bedingungen ergeben haben, daß ca. 40% des im Feed vorhandenen Hexans durch die Membran permeieren, wenn permeatseitig für einen Abtransport und damit für ein Konzentrationsgefälle gesorgt wird. Es wird vielmehr vermutet, daß ein biologischer Abbau des Hexans unter diesen Bedingungen, möglicherweise aufgrund von toxischen Eigenschaften, nicht möglich ist. Dies soll in mikrobiologischen Untersuchungen noch geklärt werden.

Die Gaszusammensetzung des Reingases nach dem Austritt aus der Waschflüssigkeit zeigt schließlich die erwartete Eliminierung des wasserlöslichen Methanols und zusätzlich eine

weitere ca. 30 %ige Abtrennung von Toluol, die jedoch deutlich über der Auswaschleistung in einem Biowäscher liegt [4].

Insgesamt werden damit recht gute Wirkungsgrade für die beiden biologisch abbaubaren Substanzen erzielt (siehe Tab. II). Bestimmungen des Gehalts an gelöstem organischen Kohlenstoff (DOC) in der Lösung ergaben dabei, daß die Substanzen (v.a. Methanol) nicht nur gelöst sondern tatsächlich abgebaut werden.

Tab. II: Wirkungsgrade bei Kombination von Biomembran- und Biowäscher-Verfahren

Wirkungsgrad	Methanol	n-Hexan	Toluol
der Membranstufe	12 %	7 %	55 %
der Wäscherstufe	100 %	0 %	38 %
Gesamtwirkungsgrad	100 %	7 %	72 %

4. Diskussion des Verfahrens

Durch die Kombination des Biomembranverfahrens mit einer Biowäscher-Funktion ist es möglich, sowohl hydrophile als auch hydrophobe Abluftkomponenten biologisch abzubauen. Die Vorteile des Biowäschers wie zum Beispiel die einfache Steuerung des Prozesses über pH-Wert- und Sauerstoffgehaltsregelung bleiben dabei voll erhalten, da der Waschflüssigkeit kein weiterer Lösungsmittel zugesetzt werden muß. Durch die große Auswahl an Membranen sollte es möglich sein, für spezielle Abluftprobleme ein maßgeschneidertes Reinigungsverfahren zu erstellen. Die Verwirklichung der Kombination in einem Reaktor hat nicht nur verfahrenstechnische und wirtschaftliche Vorteile, sondern es hat sich auch gezeigt, daß die Adaptationsphase an Toluol viel kürzer war als im Membranverfahren. Dies dürfte auf das höhere Nahrungsangebot bei Versuchsbeginn zurückzuführen sein, das dadurch entsteht, daß sich im Wasser entsprechend dem Henry'schen Gesetz eine Sättigung der Rohluftkomponenten einstellt. Den Bakterien steht dadurch eine deutlich höhere Konzentration der Substanzen zu Verfügung, so daß eine schnellere Adaptation stattfindet.

5. Literatur

- [1] Bäuerle, U., Fischer, K.: Patentschrift DE 3542599, 1987
- [2] Fischer, K.: "Biologische Elimination von schlecht wasserlöslichen Abluftinhaltsstoffen mit Hilfe eines Membranverfahrens"
VDI-Bericht Nr. 735 1989, 109-120
- [3] K Ohlrogge, J. Wind: "Membranverfahren in der chemischen und petrochemischen Industrie zur Abtrennung organischer Dämpfe"
Proceedings Aachener Membran Kolloquium 1993, 317-332
- [4] Bardtke, D., Homans, W. J.: "Untersuchungen zur Verbesserung der Reinigungsleistung von Biowaschern durch den Zusatz von Absorptionshilfsmitteln zur Waschflüssigkeit"
Schlußbericht zum Forschungsvorhaben 01 VQ 8907 6, 1992