

Verfahrenstechnische Grundlagen der biologischen Abgasreinigung und insbesondere der Abscheidung von chlorierten Kohlenwasserstoffen

Citation for published version (APA):

Diks, R. M. M., & Ottengraf, S. P. P. (1989). Verfahrenstechnische Grundlagen der biologischen Abgasreinigung und insbesondere der Abscheidung von chlorierten Kohlenwasserstoffen. *VDI-Berichte*, 735, 7-24.

Document status and date:

Published: 01/01/1989

Document Version:

Publisher's PDF, also known as Version of Record (includes final page, issue and volume numbers)

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

Verfahrenstechnische Grundlagen der biologischen Abgasreinigung und insbesondere der Abscheidung von chlorierten Kohlenwasserstoffen

R. M. M. Diks und S. P. P. Ottengraf, Eindhoven/NL

Einleitung.

Seit dem Anfang der sechziger Jahre werden biologische Systeme für die Reinigung von Abgasen, die flüchtige organische Komponenten enthalten, benützt. In mehreren Industriezweigen hat man mit Abgasen zu tun, in denen sich nicht nur Komponenten befinden, die Geruchsbelästigung verursachen, wie z.B. in der Tierkörperverwertung, sondern auch Komponenten, die toxisch sein können für Mensch und Umwelt. Die chlorierten Kohlenwasserstoffe sind ein gutes Beispiel für solche Substanzen, die in der Industrie in großen Mengen als Lösungsmittel, Entfettungsmittel und auch als Zwischenprodukt für die Synthese vieler anderer organischer Komponenten produziert und verwendet werden. Biologischer Abbau von organischen Verbindungen durch Mikroorganismen wie Bakterien, Pilze und Hefen ist möglich, weil diese Komponenten von den Mikroorganismen als Energie- und Kohlenstoffquelle benützt werden können. Der Abbau geschieht auf doppelte Weise, was schematisch in Bild 1 gezeigt wird. Einerseits wachsen neue Organismen (Katabolismus) und andererseits wird ein Teil der Komponenten mit Sauerstoff zu Kohlendioxid und Wasser (Anabolismus) oxidiert. In den letzten Jahren werden in der biotechnologischen Industrie Zwischenprodukte oder die Biomasse selbst als Produkt gewonnen und nicht nur als Biokatalysator verwendet.

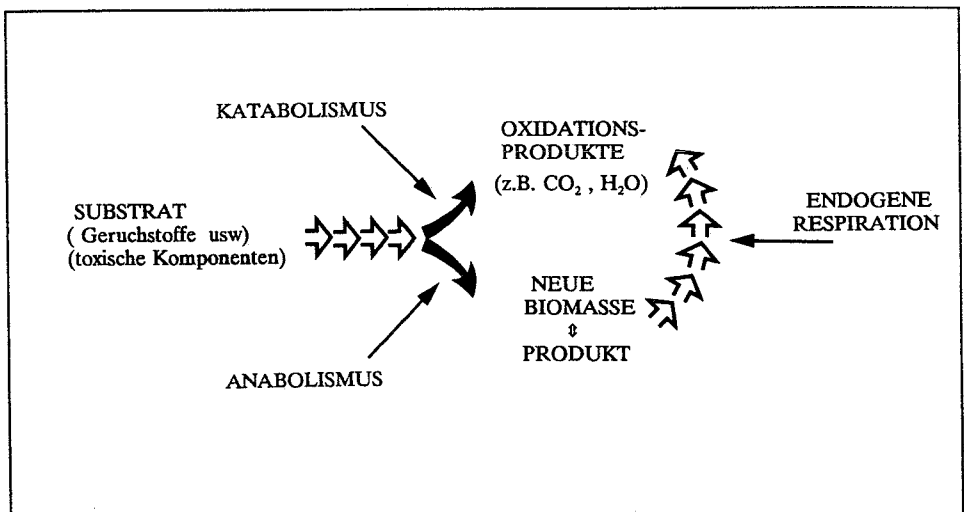


Bild 1: Mikrobieller Abbau von Substraten.

Abgasreinigung mit Hilfe neu selektierter Mikroorganismen.

Abgasreinigung mittels Kontakt zwischen dem Gasstrom und einer Schüttung von Kompost, Heidekraut, Torf usw ist schon lange bekannt. Daß diese Reinigung durch Mikroorganismen zustande kommt, hat man erst später realisiert. Seitdem hat man diese Entdeckung oft für die Entfernung von Geruchsproblemen angewendet und verbessert. Es handelt sich in diesen Fällen meistens um natürliche Komponenten wie Alkohole, Ketone, Aldehyde, Ester usw, deren Abbau durch die Anwendung von Belebtschlamm erreicht werden kann.

In den letzten Jahren aber hat die Verunreinigung der Luft sich durch die zunehmende Industrialisierung nicht auf Geruchsprobleme beschränkt, sondern auch auf die Emission von naturfremden und meistens auch toxischen Verbindungen wie Aromaten oder Halogenkohlenwasserstoffen. Diese sogenannten *Xenobioten* sind oft schwer abbaubar, aber durch geeignete Adaptations- und Isolationstechniken gibt es heute doch Mikroorganismen, die solche Verbindungen abbauen können. Für den Abbau von z.B. Methylenchlorid (DCM) und 1,2-Dichlorethan (DCE) sind heutzutage mehrere Organismen bekannt, die diese Stoffen abbauen können. TABELLE 1 zeigt einige dieser Organismen.

TABELLE 1: Mikroorganismen für den Abbau von DCM und DCE:

DICHLOROMETHAN:

<i>Hyphomicrobium</i> GJ21 -	Janssen 1987 (1)
<i>Pseudomonas</i> DM1 -	Brunner et al 1980 (2)
<i>Hyphomicrobium</i> DM2 -	Stucki et al 1983 (3)
<i>Methylobacterium</i> DM4 -	Leisinger 1983
DM11 -	Hartmans 1987 (4)
<i>Pseudomonas</i> sp. -	LaPat Polasko 1984 (5)
<i>Belebt schlamm</i> -	Klecka 1982 (6)

1,2 DICHLOROETHAN:

<i>Xanthobacter</i> GJ10 -	Janssen et al 1984 (7)
<i>Xanthobacter</i> -	Janssen et al 1985 (8)
<i>Pseudomonas</i> DE2 -	Stucki et al (9)
AD20 -	v.d. Wijngaard 1989 (10)
<i>Pseudomonas</i> P4 -	Scholtz et al 1987 (11)

Infolge dieser Entwicklungen können nun Verfahren entwickelt werden, die mit Hilfe dieser Organismen Abgasströme reinigen. Das Interesse für solche biologischen Systeme und auch deren Anwendung steigt zur Zeit stark an.

Flächenfilter.

Das älteste biologische Verfahren ist das sogenannte Flächenfilter. Ein Flächenfilter ist sehr einfach im Aufbau. Das Rohgas wird durch eine Schüttung von natürlichen organischen Materialien wie Heidekraut, Fasertorf, Kompost usw (oder Mischungen) geführt. Die Mikroorganismen auf dem Filtermaterial bauen die Komponenten ab. In Bild 2 wird ein Flächenfilter schematisch dargestellt. Diese Filter stehen in offenem Kontakt mit der Außenluft und werden ziemlich stark durch die Witterung beeinflusst. Da das Filtermaterial dazu nicht richtig homogen ist, hat ein Flächenfilter aus

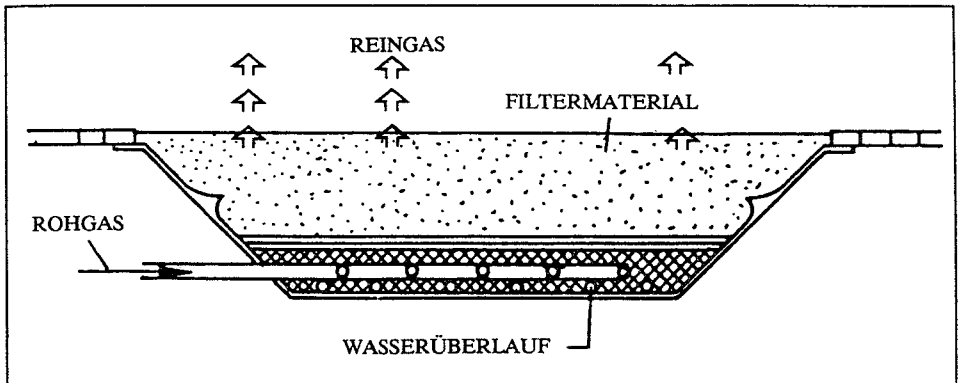


Bild 2: Ein offenes Flächenfilter. Filtermaterialien aus Mischungen von Kompost, Heidekraut, Fasertorf usw. Witterung können einen großen Einfluß auf die Wirkung des Filters haben.

verfahrenstechnischen Gesichtspunkten einige wichtige negative Eigenschaften.

Filtermaterialien :

Die verwendeten Filtermaterialien, wie Mischungen von Heidekraut und Fasertorf usw haben den Nachteil daß ihre Zusammensetzung sehr inhomogen ist mit der Folge wie erwähnt daß die Gasverweilzeit im Filter ortlich stark verschieden sein kann. Dieses wird sich negativ auf die erreichte Konversion auswirken.

Energieverbrauch :

Da die biologische Aktivität dieser Materialien relativ niedrig ist, sind dazu auch lange Verweilzeiten nötig, was also eine niedrige Gasbelastung pro Quadratmeter Filterfläche bedeutet. Da die Gasströme, die gereinigt werden sollen, oft sehr groß sind, soll ein Filter eine große Oberfläche enthalten. Ein relativ hoher Druckverlust pro Meter Filterhöhe gestattet nur niedrige Gasbelastungen, weil es sonst einen hohen Energiebedarf geben wird.

Wasserbilanz :

Für jeden biologischen Prozeß ist eine hohe Wasseraktivität notwendig. Das bedeutet, daß für eine optimale biologische Aktivität die Feuchtigkeit des Filtermaterials zwischen gewissen Unter- und Obergrenzen liegen soll. Die Wasserbilanz eines Filters soll also sehr gut beachtet werden. Obwohl zusätzliche Befeuchtung über ein Filter und die Befeuchtung des Rohgases sich positiv auswirken, wird im Fall des offenen Flächenfilters die Kontrolle der Wasserbilanz durch den großen Einfluß der Witterung erschwert.

Schwankungen der Filterfeuchtigkeit und Filtertemperatur wirken sich sehr negativ aus auf die Lebensdauer eines Filters. Änderungen der Struktur, Klumpen, Bildung von Kanälen in der Schüttung u.s.w. sind einige Beispiele der resultierenden Alterungsphänomene.

Biofilter als vollwertige Prozeßeinheit.

Intensive Forschung, die schon seit Jahren durchgeführt wird, hat viele der oben erwähnten Probleme gelöst. Eine der wichtigsten Änderungen, die zu einem verbesserten Verfahren geführt haben, ist das Überdachen des Filters mittels eines geschlossenen Gebäudes. Witterungseinflüsse werden so ausgeschlossen. Bild 3 zeigt solch ein geschlossene Biofilter.

Neue Filtermaterialien sind entwickelt worden (12), die eine derartige Zusammensetzung besitzen, daß eine homogene Schüttung mit einem niedrigen Druckverlust pro Meter Höhe aufgebaut werden kann. Solch ein Material besteht aus Kompost mit mehreren Zusätzen wie z.B. Polystyrolteilchen, Puffer und Aktivkohle, die die genannte Struktur zustande bringen, produzierte Säuren neutralisieren oder hohe Konzentrationen organischer Verbindungen aufnehmen können. Ein wichtiger Vorteil dieses Materials ist, daß, obwohl die Materialteilchen klein sind (≈ 3 mm), der Druckverlust sehr niedrig ist. Da die biologische Aktivität von Kompost dazu hoch ist, können höhere Gasgeschwindigkeiten mit gleicher Konversion wie mit Flächenfilter erreicht werden. Das Material hat sich in bezug auf die Struktur als sehr beständig erwiesen.

Die Wasserbilanz, die schon als eine der wichtigsten Bedingungen genannt wurde, kann in dem geschlossenen Verfahren über die der Befeuchtung des Rohgases recht gut reguliert werden.

Durch alle oben erwähnten Vorteile kann eine stabile Filteraktivität für längere Zeit garantiert werden. Im allgemeinen kann man sagen, daß die Biofilter sich auszeichnen durch:

- niedrige Betriebskosten, auch im niedrigen Konzentrationsbereich
- zuverlässige Wirkung
- geringe Pflege
- generelle Anwendbarkeit
- keine Verlagerung des Verschmutzungsproblems auf ein anderes Umweltmedium (gültig für alle biologischen Verfahren)

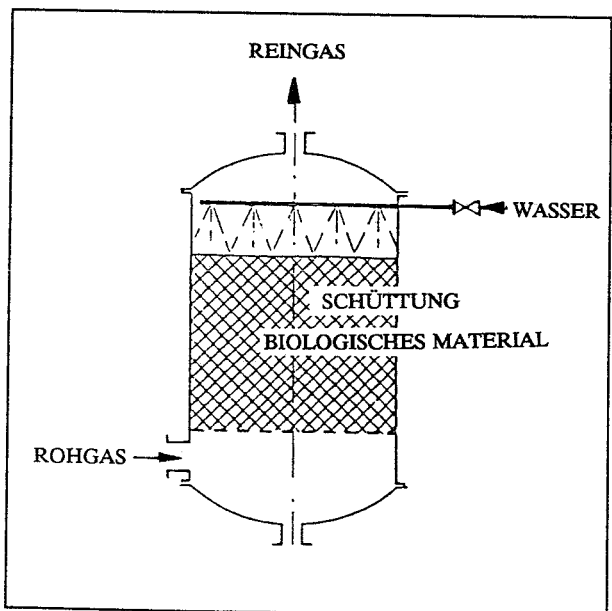


Bild 3: Ein geschlossenes Biofilter, in dem Temperatur und Filterfeuchtigkeit gut reguliert werden können.

Biofilter aus technologischer Sicht.

Untersuchungen im Labor richten sich auf zwei Phänomene: die **Makrokinetik** und die **Mikrokinetik**. Die Mikrokinetik umfaßt alles, was mit der Reaktion zu tun hat, die in dem System abläuft, und alle Phänomene, die Einfluß haben auf diese Reaktionsgeschwindigkeit wie Temperatur, pH-Wert, Substratkonzentration, Sauerstoffbedarf usw. Ein Beispiel der MikroKinetik wird in Tabelle 2 gezeigt, wo die Resultate von Experimenten erwähnt sind, in denen der Einfluß der Temperatur untersucht wurde. Es handelte sich dabei um den Abbau von Styrol in einem Biofilter.

TABELLE 2: Temperaturabhängigkeit des Abbaus von Styrol in einem Biofilter

Gasgeschwindigkeit [m/h]	Temperatur [°C]	Eliminationskapazität [g/(m ³ h)]
50	20	46
50	27	82
100	20	42
100	27	80

An Hand dieser Daten kann die Aktivierungsenergie laut Arrhenius-Gesetz für die biologische Reaktion berechnet werden als $E_{act} = 70 \text{ kJ/MOL}$ (13). Dies ist einen Normalwert für mikrobiologische Wachstums- und Substrateliminationsraten ($50\text{-}75 \text{ kJ/MOL}$ (21)). Weitere Beispiele für Mikrokinetik werden auf den Seiten 12-16 behandelt.

Die Makrokinetik enthält alles, was mit der Kombination von Reaktion und Stofftransport zu tun hat. Deshalb enthält die Makrokinetik auch die Modellierung eines Verfahrens. Diese Modellierung ist notwendig für das richtige Verständnis eines Systems oder für einen guten Entwurf von Großanlagen ohne Pilotversuche. Das Modell soll dann in der Praxis erst einmal überprüft werden, um seinen Wert zu bestimmen. In solch einem physikalisch-mathematischen Modell wird angenommen, daß die Mikro-organismen sich im Biofilm befinden, die sich um die Teilchen des Filtermaterials gebildet hat. Dies wird gezeigt in Bild 4.

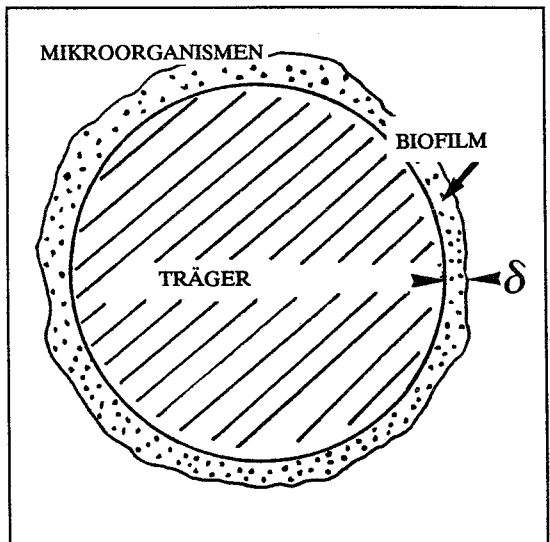


Bild 4: Der Biofilm um die Teilchen des Filtermaterials, in der sich die Mikroorganismen befinden.

Gleichzeitig wird angenommen daß:

- es keine Sauerstofflimitierung gibt.
- Reaktion und Diffusion die einzigen Transportprozesse sind, die im Biofilm stattfinden.
- die Reaktion nach der Monod-Kinetik abläuft.

Die Monod-Kinetik beschreibt die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Substratkonzentration. Falls diese Abhängigkeit klein ist, dann heißt es, daß die Reaktion von der Ordnung Null ist (siehe Seite). Für die Berechnung der Filterwirkung wird das Modell der homogenen Katalyse (Thiele) angewendet. Dieses Modell beschreibt die Prozesse in der Bioschicht als eine simultane Reaktion mit Diffusion. Schematisch kann dies wie in Bild 5 dargestellt werden.

Es sind drei Fälle zu unterscheiden:

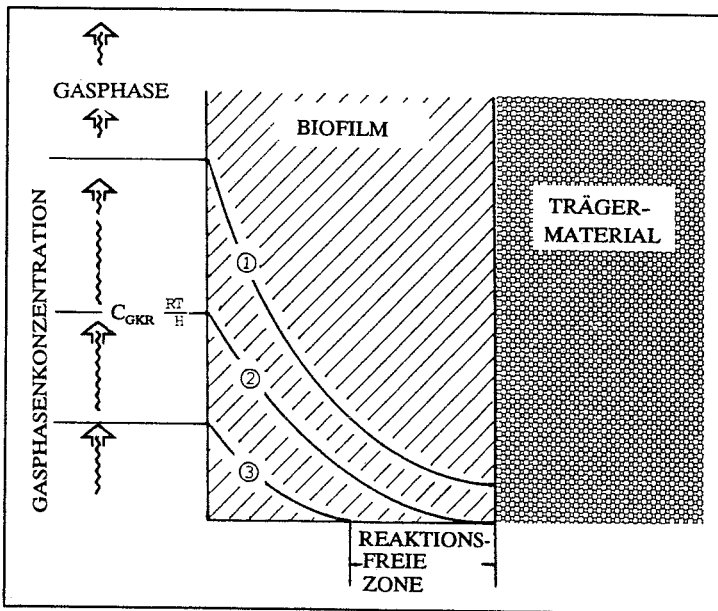


Bild 5: Konzentrationsprofile im Biofilm auf verschiedenen Höhen im Filter.

Kurve 1: Die Konzentration in der Gasphase ist so hoch, daß der Biofilm ganz mit Substrat gefüllt ist: Eine maximale Eliminationskapazität wird erreicht.

Kurve 2: Auf einer höheren Position im Filter ist die Gaskonzentration so, daß an der Grenzfläche des Biofilms und des Trägermaterials die Konzentration gerade null geworden ist: maximale Eliminationskapazität wird noch gerade erreicht.

Kurve 3: Wo die Konzentration in der Gasphase niedriger wird (noch höher im Filter), entsteht eine reaktionsfreie Zone: Die Eliminationskapazität ist nun abhängig von der Gasphasenkonzentration. Mit diesen Konzentrationsprofilen kann der Fluß des Substrats zum Biofilm berechnet werden. Eine Massenbilanz in der Höhe des Filters ergibt dann die Eliminationskapazität eines ganzen Filters als Funktion der Eingangskonzentration. Grafisch kann dieses Resultat wie in Bild 6 dargestellt werden:

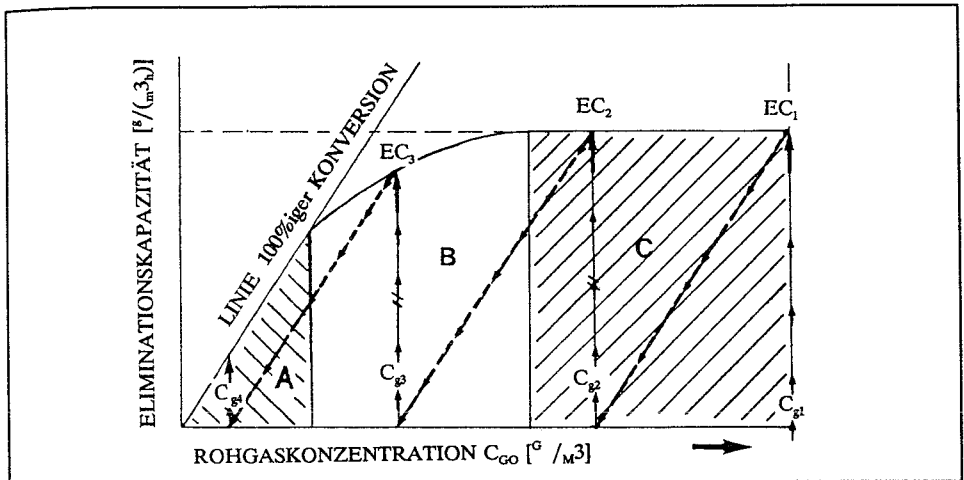


Bild 6: Die Eliminationskapazität eines Filters als Funktion der Eingangskonzentration (konstante Gasgeschwindigkeit).

Aus Bild 6 kann man ersehen, daß:

- im Gebiet C die Eliminationskapazität durch die biologische Reaktion bestimmt wird;
- im Gebiet B die Eliminationskapazität durch Diffusion beschränkt wird;
- im Gebiet A eine völlige Konversion erreicht wird.

Die Resultate dieser theoretischen Berechnung sind vielfach in der Praxis bestätigt worden bei der Beseitigung von vielen verschiedenen Komponenten (12) wie Acetaten, Alkoholen, Aldehyden, Aromaten usw. Bild 6 gilt als Basis für die Auslegung eines Biofilters. (Das Bild gilt für eine bestimmte Gasgeschwindigkeit und eine bestimmte Filterhöhe H . Zuerst soll man die Eliminationskapazität bestimmen, die zu der Eingangskonzentration gehört (EC_1, C_{G1}). Eine Linie soll nun parallel zu der 100%-Konversionslinie gezogen werden. Auf dem Schnittpunkt mit der X-Achse kann man dann die Ausgangskonzentration (C_{G2}, EC_2) des Filters oder dieser Stufe ablesen. Für einen bestimmten Gasstrom kann dies mehrmals gemacht werden, um so die Zahl der benötigten Stufen (jede Stufe mit Höhe H) oder die Konversion eines Filters zu bestimmen.

Emission von Mikroorganismen aus Biofiltern.

Schon mehrmals hat man sich gefragt, ob Biofilter, in denen sich eine sehr große Menge von Organismen befindet, gefährliche Emissionsquellen dieser Organismen sein können.

Deshalb sind in unserem Labor Messungen zur Bestimmung dieser Emission durchgeführt worden. Die ausführlichen Resultate dieser Untersuchung werden bald veröffentlicht (14). Die Schlußfolgerungen zusammen mit einigen der Resultate sind in Tabelle 3 erwähnt.

TABELLE 3: Messungen der Emission von Mikroorganismen aus Biofiltern.

FILTER	EINGANG		AUSGANG	
	BAKTERIEN	PILZE	BAKTERIEN	PILZE
BIOTON®	ND	ND	1750	1180
BIOTON®	580	3	1020	19
BIOTON®	933	302	1150	24
FLÄCHENFILTER >20000		ND	9350	30
FLÄCHENFILTER 13900		5	6400	130
FLÄCHENFILTER ND		ND	4780	600

ND: Not determined.

Anhand dieser Daten können einige Schlußfolgerungen gezogen werden:

- 1) Da die Konzentrationen von Mikroorganismen in der Luft normalerweise zwischen 1000 und 10000 liegen, kann man aus Tabelle 4 schließen, daß Biofilter *KEINE RICHTIGE QUELLE VON MIKROORGANISMEN SIND!* Diese Erkenntnis wird in der Literatur bestätigt (15).
- 2) Zweitens zeigen die Daten des Biotons®, daß ein Biofilter doch eine gewisse (kleine) Quellenwirkung hat.
- 3) Resultate der Flächenfiltermessungen zeigen, daß ein Biofilter auch Mikroorganismen aus einem Gasstrom abfangen kann.
- 4) Bioton® emittiert weniger Mikroorganismen als ein Flächenfilter, was wahrscheinlich durch die feinere Struktur des Filtermaterials verursacht wird.

Die Daten der Tabelle 4 können auch durch ein physikalisch-mathematisches Modell unterstützt werden. Dies wird durch die Übereinstimmung der Daten und der Modellberechnung in Bild 7 gezeigt.

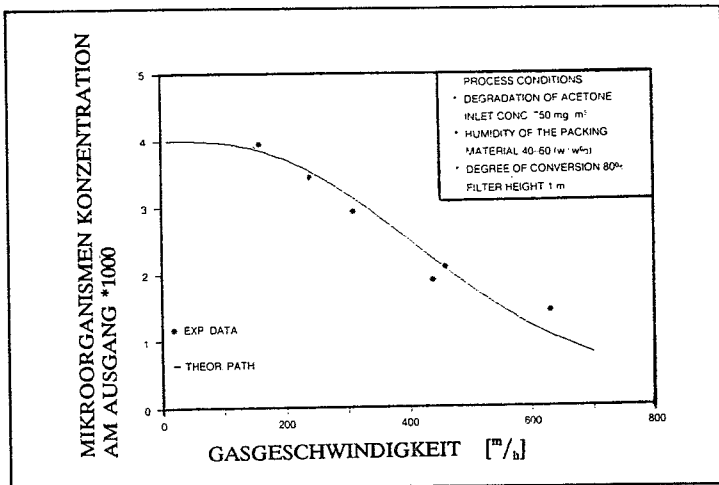


Bild 7: Emission von Mikroorganismen aus einem Biofilter als Funktion der Gasgeschwindigkeit.

ABBAU VON METHYLENCHLORID IN EINEM BIOTROPFKÖRPER.

Emission von toxischen Verbindungen.

Gegen die zunehmende Umweltverschmutzung werden heutzutage immer mehr Richtlinien aufgestellt mit dem Zweck, die Emission von schädlichen Komponenten ins Wasser, in den Boden und in die Luft zu verringern. Das zunehmende Interesse und die Besorgnis richten sich besonders auf die vielen flüchtigen und toxischen Komponenten, die heute emittiert werden. Wie erwähnt, werden die chlorierten Kohlenwasserstoffe (CKW) in sehr großen Mengen angewendet und emittiert. Die Tabelle 4 zeigt die wichtigsten Emissionen von CKW in die Luft in den Niederlanden im Jahre 1984 (16):

TABELLE 4: Die wichtigsten Emissionen von CKW in die Luft im Jahre 1984 (16):

Methylenchlorid	1334 (Tonnen pro Jahr)
Trichlorethylen	1000
Perchlorethylen	891
1,1,1-Trichlorethan	799
1,2-Dichlorethan	752

Angaben über die Produktionsprozesse weisen aus, daß die wirklichen Emissionen wohl um einen Faktor zwei bis drei höher liegen können (16). Für Methylenchlorid zeigt die Massenbilanz, daß die Emission in die Luft 1984 zumindest 3800 Tonnen pro Jahr sein muß (16).

Weil der Abbau dieser Komponenten im Biofilter oft nicht möglich ist durch die Anhäufung von Salzsäure, müssen andere Systeme entwickelt werden.

Ein gut geeignetes System ist ein Bio-Tropfkörper (BTK). In solch einem Tropfkörper werden eine Gas- und eine Flüssigphase im Gleich- oder im Gegenstrom durch eine Schüttung inerte Materialien geführt. Da die Mikroorganismen in dieser Schüttung immobilisiert sind, ermöglicht die mobile Flüssigphase den Abfluß von produzierten Säuren. Zugleich kann der pH-Wert im System reguliert werden durch die Neutralisation dieser Säuren mit einer NaOH-Lösung. In Bild 8 ist ein Biotropfkörper schematisch dargestellt.

Wie schon bei Biofiltern erwähnt, ist es auch für ein BTK notwendig, ein gutes Modell zu entwickeln, um einen guten Einblick in das System und eine gute Auslegung von Anlagen zu erzielen.

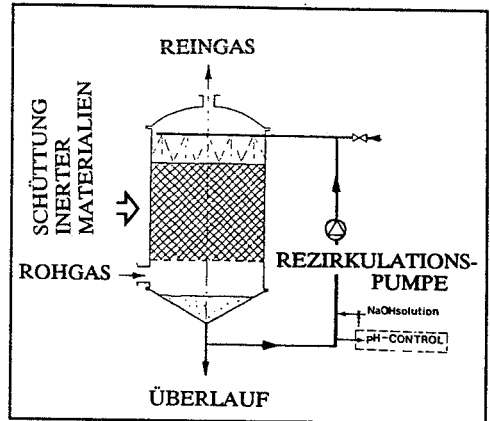


Bild 8: Aufbau eines BioTropfkörperFilters mit pH-Regelung, Wasser Zu- und Abfluß.

Modell eines BioTropfkörpers für den Abbau von Methylenchlorid.

Der BTK kann in mehrere Abschnitte aufgeteilt werden, die die drei Phasen im System darstellen. Erstens hat man den **Biofilm**, in der die biologische Reaktion abläuft. Zweitens gibt es die **Flüssigphase**, die das Substrat von der Gasphase zu der Bioschicht führt und gebildete Produkte abführt. Diese Wasserphase wird kontinuierlich recirkuliert. Zuletzt hat man die **Gasphase**, mit der das Substrat in den BTK hineinkommt und gebildete flüchtige Produkte (wie CO_2) den BTK verlassen.

Der Biofilm.

Der Biofilm ist eine Schicht, die sich auf der Oberfläche der Schüttungsteilchen gebildet hat. Der Aufbau solch einer Schicht ist abhängig von der Immobilisierungskapazität der Mikroorganismen. Dies wird durch viele Parameter beeinflusst, aber am wichtigsten ist die Anwesenheit von Flüssigkeit in der Schüttung. Annahmen über die stattfindenden Prozesse sind schon erwähnt worden: eine Reaktion nach der Monod-Kinetik und Transport durch Diffusion ohne Sauerstofflimitierung. Für einen BTK muß dazu noch angenommen werden, daß sich ein homogener Biofilm mit einer im Durchschnitt konstanten Stärke δ_{eff} in der Schüttung gebildet hat.

Bild 9 gibt eine grafische Darstellung der Effektivität eines flachen Biofilms, in der einer Monod-Reaktion abläuft. Diese Effektivität ist eine Funktion des Thiele-Modulus' und der Konzentration an der Grenzfläche des Biofilm und der Flüssigphase. Der Thiele-Modulus für eine Reaktion der nullten Ordnung ist als das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeit und des maximalen Stofftransports (17) definiert.

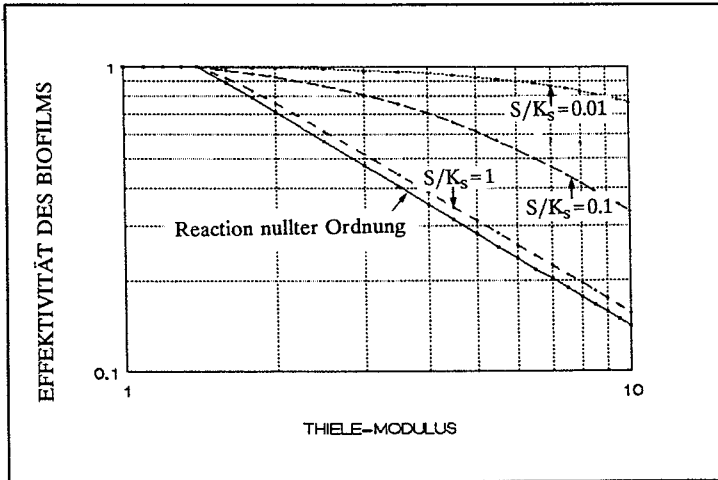


Bild 9: Die Effektivität eines Biofilms als Funktion des Thiele-Modulus einer Reaktion der nullter Ordnung. Parameter ist das Verhältnis zwischen der Monod-Konstante und der Konzentration in der Flüssigphase.

$$\text{THIELE-MODULUS} = \delta \sqrt{\frac{K_0}{D C_g}}$$

- mit K_0 = Reaktionsgeschwindigkeit im Biofilm
 D = effektiver Diffusionskoeffizient
 C_g = Konzentration an der Grenzfläche
 δ = effektive Stärke der Bioschicht

In Bild 9 kann man sehen, daß, falls die Monod-Konstante der Flüssigphasekonzentration gleich (Kurve 1), die Effektivität des Biofilms ziemlich gut durch eine Reaktion nullter Ordnung beschrieben werden kann (Kurve 2). Da für Methylenchlorid die Monod-Konstante etwa 10 mg/l (16) ist und die Flüssigphasekonzentrationen zwischen 10-50 mg/l liegen, kann der Abbau von DCM im Biofilm mit einer Reaktion nullter Ordnung beschrieben werden.

Die Flüssigphase.

In einem BTK können optimale Umstände für den mikrobiellen Abbau durch die Anwesenheit einer mobilen Flüssigphase eingerichtet werden. Kontinuierlich wird diese wäßrige Phase rezirkuliert und über die Schüttung versprüht. Das Methylenchlorid wird wie Sauerstoff mit der Flüssigphase den Mikroorganismen im Biofilm zugeführt, während CO_2 abgeführt wird.

Hemmende Produkte, die gebildet werden und sich in Biofilter anhäufen könnten, werden in einem BTK

von der Wasserphase aus der Schüttung hinausgeführt. Mit einem pH-Regler wird der pH-Wert des rezirkulierten Wassers kontrolliert. Da Neutralisationsprodukte und andere Stoffe sich gleichfalls ansammeln können, was wieder negative Folgen hat, wird auch ein Teil des Wassers kontinuierlich erneuert.

Die Gasphase.

Die toxischen Komponenten, die sich in der Gasphase befinden, werden in der Schüttung in die Wasserphase übertragen. Ein großer spezifischer Flächeninhalt und eine gute Wasserverteilung in der Schüttung gewährleisten einen guten Stoffaustausch.

Da die Flüssigkeit rezirkuliert wird, kann im Fall eines Gegenstromverfahrens eine umgekehrte Stoffübertragung im oberen Teil der Reaktor stattfinden, was also einen Konversionsverlust des Reaktors bedeutet. Dies wird gezeigt in Bild 10, angedeutet mit der Bezeichnung "CPF-Modell", (d.h. "Concentration-Plugflow-Modell").

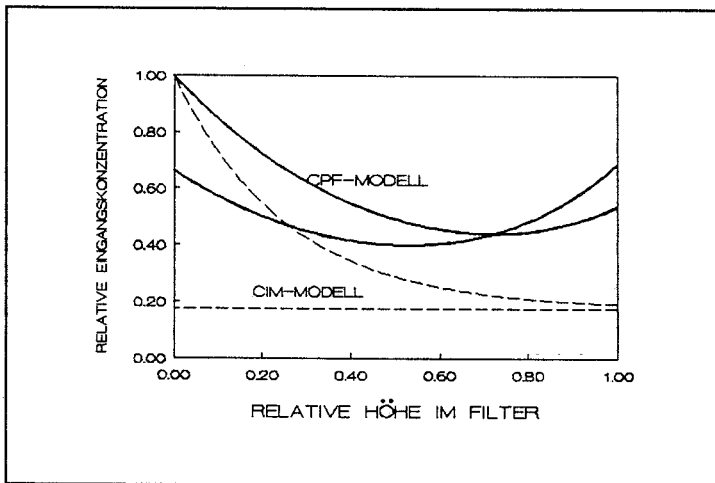


Bild 10: Konzentrationsprofile in der Gas- und Flüssigphase in einem Gegenstromtropfkörper. Minimaler (CPF) und maximaler (CIM) Mischungsgrad.

Bei schneller Rezirkulation der Flüssigphase oder niedriger Reaktionsgeschwindigkeit kann es sein, daß keine Konzentrationsgradienten im System vorhanden sind. Die wäßrige Phase kann in diesem Fall als idealgemischt bezeichnet werden (Bild 10, CIM-Modell). Die Gas- und Flüssigphase können nur ein Gleichgewicht erreichen. Profile wie oben erwähnt können nun mit Hilfe eines Computermodells simuliert werden, und das ganze Verfahren kann durchgerechnet werden. Das Modell sagt also die Eliminationskapazität als Funktion der Eingangskonzentration vorher, mit verschiedenen Werten der anderen Parameter. Mit dieser Computersimulation können nun optimale Bedingungen festgestellt werden, die in der Praxis noch zu überprüfen sind.

Experimentelle Resultate.

Makrokinetik.

Nicht nur theoretisch, sondern auch praktisch sind Experimente ausgeführt worden mit einem Biotropfkörper, in dem die Eliminationskapazität als Funktion der Eingangskonzentration sowie auch die Konzentrationsprofile als Funktion der Höhe im Filter gemessen wurden. Die Resultate einiger solcher Experimente werden in den Bildern 11 und 12 mit der Computersimulation für die gleichen Bedingungen verglichen. Bild 11 zeigt die Computerdaten und die experimentell gemessene Eliminationskapazität gegen die Eingangskonzentration. Das Experiment ist

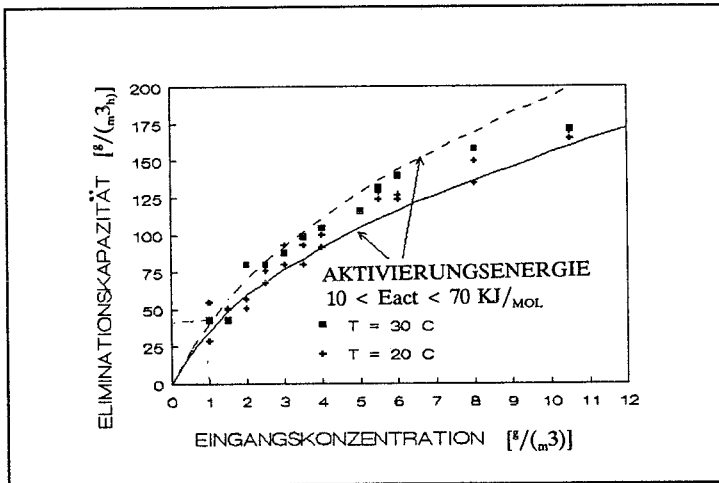


Bild 11: Die theoretische und experimentell bestimmte Eliminationskapazität eines BTKs als Funktion der Eingangskonzentration bei 20 °C bei 30 °C.

bei 20 °C und auf 30 °C ausgeführt worden. Sehr auffallend in Bild 11 ist, daß es keinen Unterschied gibt in der Eliminationskapazität, die bei beiden Temperaturen gemessen wurde. Dies kann durch einen positiven Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit und einen negativen Einfluß auf den Henri-Koezient erklärt werden. Bild 11 zeigt die Übereinstimmung der experimentellen Daten mit dem Computermodell.

Wie erwähnt, sind in diesen Experimenten auch die Gas- und Flüssigphasenkonzentrationsprofile gemessen worden. In Bild 12 wird ein gemessenes Profil zugleich mit dem theoretischen Verlauf gezeigt. Auch in dieser Grafik zeigt sich die Übereinstimmung zwischen dem Modell und der Praxis. In den Experimenten waren alle anderen Parameter, die einen gewissen Einfluß auf die biologische Aktivität haben können, konstant (ein konstanter pH-Wert und eine konstante NaCl-Konzentration). Daß diese Parameter wichtig sein können, zeigen die mikrokinetischen Experimente. Die biologische Reaktion, die im Biofilm abläuft, und alle Einflüsse darauf sind das Thema der Mikrokinetik.

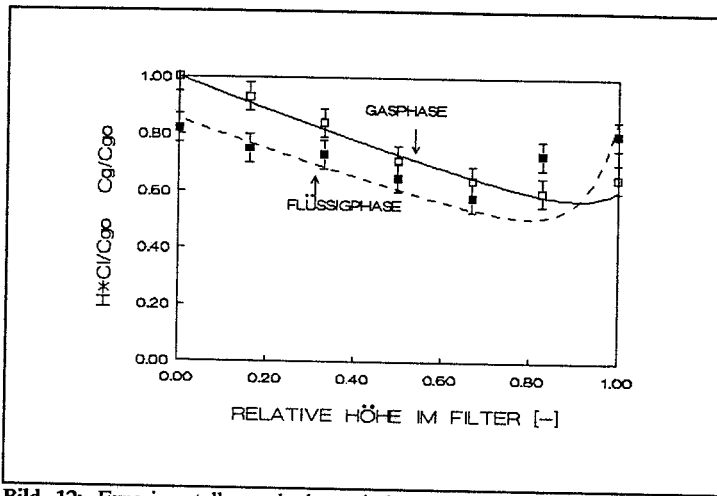


Bild 12: Experimentelle und theoretische Konzentrationsprofile in einem Tropfkörper. Die relative Konzentrationen als Funktion der Höhe im Filter. C_{g_0} : Rohgaskonzentration; H = Henri-Koeffizient.

Mikrokinetik:

Da eine optimale Aktivität erwünscht ist, soll man diese Aktivität als Funktion mehrerer physiologischer Parameter ziemlich gut kennen.

Einfluß des pH-Werts auf die biologische Aktivität.

Sehr wichtig für fast jeden Mikroorganismus ist der pH-Wert, bei dem er wachsen muß. Im Fall von Organismen wie *Hyphomicrobium*, in dem Säuren gebildet werden, muß man mit pH-Gradienten rechnen, die in diesem System allerdings nur über den pH-Wert der Flüssigphase kontrolliert werden können. Betrachtet man den Biofilm mit seinem Stofftransport durch Diffusion, so kann man auch hier pH-Gradienten erwarten.

Messungen solcher pH-Gradienten sind an der Universität von Amsterdam mit sogenannten Mikroelektroden (19) ausgeführt worden. Diese Elektroden sind ungefähr 1 Mikron im Durchmesser und können mit einer Genauigkeit von etwa 2 Mikron positioniert werden. Bild 13 zeigt einen pH-Gradienten der im Biofilm auf einem Trägermaterial gemessen worden ist.

Da die Neutralisierung der produzierten Säure nur in der Flüssigphase vor dem Filtereingang stattfindet, wird der pH-Wert als Funktion der Filterhöhe sinken. Die Größe dieses Gradienten hängt stark von der Wasserphasegeschwindigkeit, der Eliminationskapazität und dem eingestellten pH-Wert ab. Ein Beispiel wird gezeigt in Bild 14, wo der gemessene pH-Wert im Filter sinkt bis ungefähr 4.8.

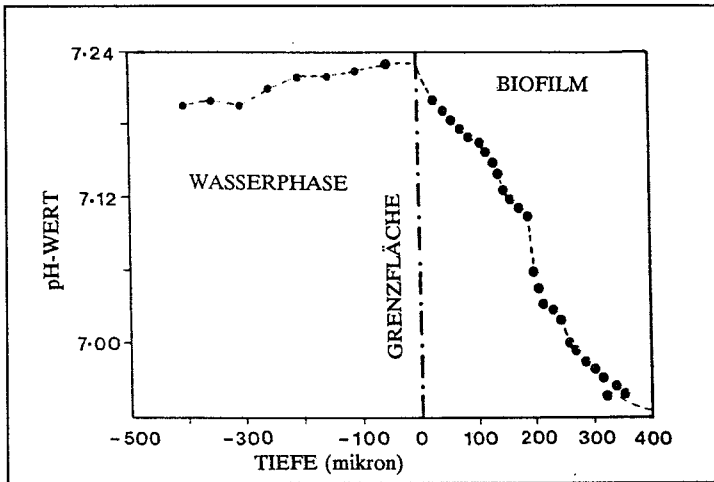


Bild 13: Versauerung der Bioschicht (Messungen durchgeführt von D de Beer, Universität von Amsterdam).

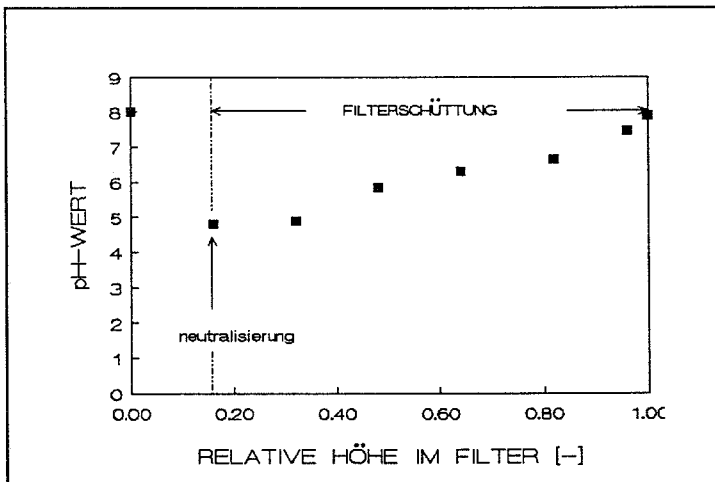


Bild 14: Versauerung der Flüssigphase in der Höhe eines 3-Meter-Filterbetts ($V_l=3,6$ m/h; $V_g=160$ m/h; $EC=130$ gr/(m³h)).

Es wird deutlich, daß ein Reaktor infolge dieses Phänomens nicht unlimitiert hoch sein kann! In der Auslegung soll also auch mit der Versauerung der Flüssigphase gerechnet werden. Daß diese pH-Senkung sehr wichtig ist, wird gezeigt in Bild 15. Die Eliminationskapazität eines BTK ist als Funktion des eingestellten pH-Werts bestimmt worden. Da die Flüssigphase hier als "idealgemischt" bezeichnet werden kann, gibt Bild 15 gleichzeitig die relative Aktivität der Biomasse im Filter.

Auffallend ist das Optimum der Aktivität bei einem pH-Wert von etwa 9. Auch zeigt es sich, daß bei einem pH-Wert von etwa 6 die biologische Aktivität schon bis auf die Hälfte reduziert ist!

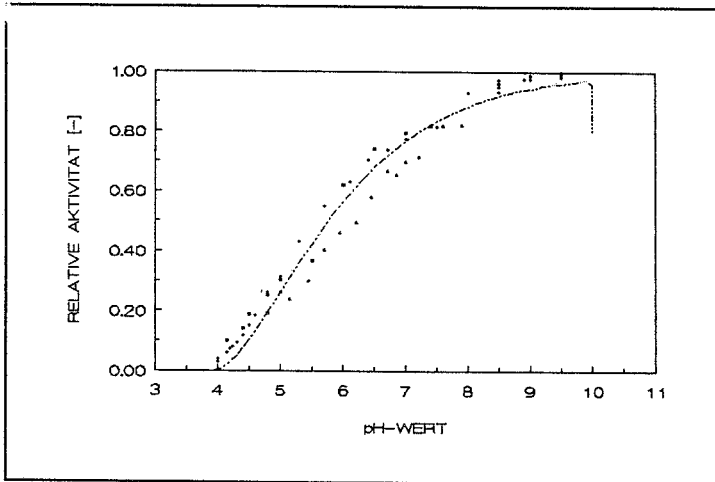


Bild 15: Die relative Eliminationskapazität als Funktion vom pH-Wert im Filter.

Mikro- und Makrokinetik: Sauerstofflimitierung in einem Methylenchlorid abbauenden BTK.

In dem Biotropfkörpermodell wird angenommen, daß es keine Sauerstofflimitierung in dem System (im Biofilm) geben wird. Da dies oft bezweifelt wird (20) und der Sauerstoff gleichzeitig ein wichtiger mikrobieller Parameter ist, ist ein Experiment über den Einfluß der Sauerstoffkonzentration in der Gasphase auf die Eliminationskapazität im Filter durchgeführt worden. Durch eine hohe DCM-Belastung wurde in diesem Experiment Substratlimitierung vermieden.

Die Sauerstoffkonzentration wurde durch Zufuhr von reinem Stickstoff geregelt. Die Eliminationskapazität, die mit dem NaOH-Verbrauch bestimmt worden ist, wird in Bild 17 gezeigt. Die Abhängigkeit der Eliminationskapazität ist auch hier mit dem CIM-Modell berechnet worden, was ebenfalls in Bild 17 gezeigt wird.

Die wichtigste Schlußfolgerung ist, daß es oberhalb einer Konzentration von etwa 16 % V/V in der Gasphase keine Limitierung von Sauerstoff im Filter gibt. Diese Experimente wurden bei hohen DCM-Belastungen ausgeführt, wenn also die maximale Eliminationskapazität erreicht ist. Deshalb wird es in diesem Filter überhaupt keine Limitierung von Sauerstoff geben. Wenn aber höhere Eliminationskapazitäten erreicht werden, muß man dieses Phänomen doch beachten.

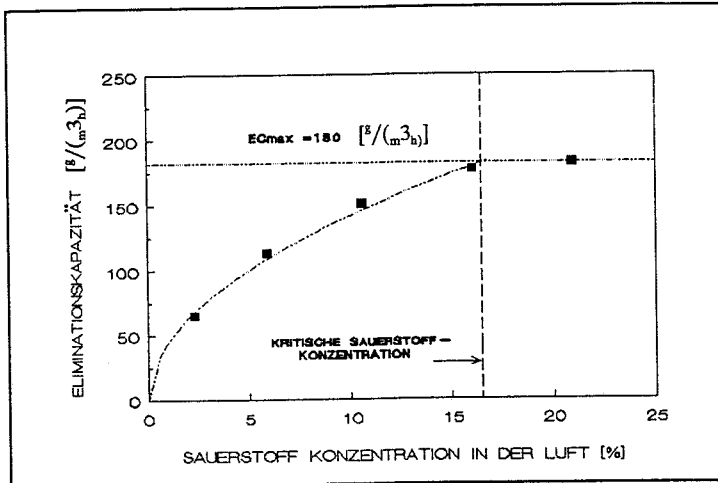


Bild 16: Die Eliminationskapazität eines 1 Meter BTK, in Abhängigkeit von der Sauerstoffkonzentration in der Gasphase ($V_g=200 \text{ m}^3/\text{h}$; $V_l=7.5 \text{ m}^3/\text{h}$).

OPTIMIERUNG DES BIOTROPFKÖRPERS

Aus den oben erwähnten Resultaten kann im allgemeinen geschlossen werden, daß es für die Erhöhung der Eliminationskapazität eines BTK nicht nur wichtig ist, eine höhere Biomassekonzentration im Filter zu erreichen, sondern auch notwendig ist, die Oberfläche zur Immobilisierung dieser Biomasse zu vergrößern. Dies wird von den pH-Gradienten im Biofilm im Filter und von der Aktivität der Biomasse als Funktion des pH-Werts bestimmt. Auf jeden Fall soll dann auf Sauerstofflimitierung geachtet werden.

Dieses Forschungsprogramm wird finanziell vom holländischen Umweltministerium unterstützt.

LITERATUR:

- 1: Janssen D.B., Kuijk L., Wilholt B., Feasibility of specialized microbial cultures for the removal of Xenobiotic compounds, Abstracts "Biological Treatment of Ind. Waste Gases", DECHEMA Heidelberg, 24-26 March 1987.
- 2: Brunner W., Staub D., Leisinger T., Bacterial degradation of Dichloromethane, Appl.&Env. Microbiology, Nov. 1980,vol40,No5,p950-958.
- 3: Stücki G., Gälli R., Ebershold H., Leisinger T., Bacterial Degradation of DCM, Arch.Microbiology,1981,130,p366-388.
- 4: Hartmans S., de Bont J., Tramper J., Luyben K., Application of bacteria to remove chlorinated hydrocarbons from industrial waste gases, Biotech. Letters,1985,vol7,p383-388.
- 5: LaPat-Polasko E., McCarty P., Zehnder A., Secondary substrate utilization of Methylene Chloride by an isolated strain of *Pseudomonas sp.*,Appl. &Env Microbiology,Apr 1984,vol47,No4,p825-830.
- 6: Klecka G., Fate and effect of Methylene Chloride in activated sludge,Appl &Env. Microbiology, Sep 1982,vol44,No3,p701-707.
- 7: Janssen D., Scheper A., Dijkhuizen L., Wilholt B.,Degradation of halogenated aliphatic compounds by *Xanthobacter Autotrophicus GJ10*, Appl &Env. Microbiology, Mar 1985,vol49,No3,p673-707.
- 8: Janssen D., Scheper A., Wilholt B., Biodegradation of 2-Chloroethanol and 1,2-Dichloroethane by pure bacterial cultures, Innovations in Biotechnology, ed Houwink E.,1984, Elsevier Science Publ.,Amsterdam.
- 9: Stücki G., Krebsler U., Leisinger T., Bacterial growth on 1,2-Dichloroethane,Experienta 39:p1271-1273.
- 10: Wijngaard A. v.d., Biotechnology Centre, RU-Groningen, persönliche Informationen. 1988.
- 11: Scholtz R., Schmuckle A., Cook A., Leisinger T., Degradation of eighteen 1-Monohaloalkanes by *Arthobacter sp.* strain HA1, J of Gen. Microbiology,1987,133,p267-274.
- 12: Ottengraf S.P.P., Oever A. van den, Kinetics of organic compound removal from waste gases with a biofilter,Biotech & Bioeng,volXXV,p3089-3102.
- 13: Ottengraf S.P.P., Diks R.M.M., Biological Purification of waste gases, bald veröfentlicht, Chemica Oggi (It), Technische Universität Eindhoven.
- 14: Konings J., Ottengraf S.P.P., Emission of Micro-organisms from biofilters, in Vorbereitung, Technische Universität Eindhoven (NL).
- 15: Klages S., Hatami Miri, Bardtke D.,Vergleichender Mikrobiologische Untersuchungen an Biofiltern zur Abgasreinigung, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, März 1987.
- 16: Bremmer H., Verhagen H., Visscher K., Inventarisatie HKW in Nederland; Afvalstoffen en Emissies; Verwerkings- en bestrijdingstechnieken,Werkdocument RIVM nr 738608002; Mrt 1988.
- 17: Ottengraf S.P.P.,Aerobic Fixed Film Processes,Biotechnology, Rehm H.J., Reed G. eds, VCH Verlagsgesellschaft Weinheim,1981,vol 8,chapter 12.
- 18: Janssen D., Biotechnology Centre, Universität-Groningen (NL), persönliche Informationen.
- 19: Beer D. de, Universität von Amsterdam, bald veröfentlicht.
- 20: Harris N., Hansford G., A study of substrate removal in a microbial film reactor, Water Research,1976, vol10,p935-943.
- 21: Cooney C.L., in Biotechnology, Rehm H.J., Reed G. eds., vol 1, Ch 2, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1981.