

INSTITUT FÜR BIOPROZEß- UND ANALYSENMEßTECHNIK e.V.
Fachbereich: Bioprozeßtechnik

Zwischenbericht 1994

zum Thema:

**Entwicklung von Adsorbermodulen zur Abluftreinigung
und Aufkonzentrierung ökotoxisch relevanter,
flüchtiger Substanzen**

gefördert von: **Deutsche Bundesstiftung Umwelt**

Förderkennzeichen: **02300**

Heiligenstadt, den 22.12.1994



Dr.-Ing. J. Metze
Fachbereichsleiter

Gliederung

1. Untersuchungen zur reproduzierbaren Aufbringung von Adsorberharzen auf Trägermaterial und deren Fixierung in geeigneten Reaktionskammern
 - 1.1 Technische Realisierung

2. Untersuchungen des Adsorptionsvermögens verschiedener Adsorberharze für unterschiedliche zu adsorbierende Substanzen
 - 2.1 Versuchsbeschreibung
 - 2.1.1 Charakterisierung der verwendeten Harze
 - 2.1.2 Ausgewählte Modellsubstanzen

3. Untersuchungen der Einflußparameter Druck, Temperatur, Feuchtegehalt und Strömung
 - 3.1 Theoretische Grundlagen
 - 3.2 Praktische Umsetzung

4. Versuchsdurchführung und bisherige Ergebnisse
 - 4.1 allgemeine Versuchsbeschreibung
 - 4.2 Auswertung der Versuchsreihen
 - 4.2.1 Versuchsreihe 1 - Limonen
 - 4.2.2 Versuchsreihe 2 - D-Campher
 - 4.2.3 Versuchsreihe 3 - Naphthalin
 - 4.2.4 Versuchsreihe 4 und 5 - Phenanthren, Pyren
 - 4.2.5 Versuchsreihe 6 - Chlorbenzol
 - 4.2.6 Versuchsreihe 7 - Toluol
 - 4.2.7 Versuchsreihe 8 - Ternäres Gemisch
 - 4.2.8 Versuchsreihe 9 - Formalin

5. Bisherige Ergebnisse

6. Ausblick und Zielsetzung für die Arbeiten im Jahr 1995

7. Formelzeichen

8. Literaturverzeichnis

9. Anlagen

1. Untersuchungen zur reproduzierbaren Aufbringung von Adsorberharzen auf Trägermaterial und deren Fixierung in geeigneten Reaktionskammern

Eine Vielzahl niedermolekularer, flüchtiger Verbindungen gelten als ökotoxikologisch bedenklich. In der Biotechnologie stellen sie bei verschiedenen Fermentationsprozessen Problemsubstanzen dar, da sie aufgrund ihrer physikochemischen Eigenschaften nur unzureichend und z.T. nur mit erheblichem technischen Aufwand quantitativ zu erfassen sind. Dies gilt:

- (1) für die Fermentation von klassischen Substraten. So entstehen z.B. bei der Essigsäureproduktion oder bei der Produktion von Buttersäure niedermolekulare flüchtige Verbindungen mit unangenehmen Gerüchen, die sowohl zu einer Belastung am Arbeitsplatz wie auch der Umwelt führen können
- (2) für die biotechnologische, fermentative Sanierung von Altlasten. Bei dieser, sich in der Entwicklung befindlichen Technologie können flüchtige Schadstoffe (z.B. Chlorkohlenwasserstoffe) entstehen, deren Rückhaltung und Eliminierung für eine positive Bewertung dieser Verfahren entscheidend sein kann.

Es ist bekannt das sich technische Adsorbentien (zB.Amberlite XAD) hervorragend eignen, flüchtige Substanzen zu binden.

Ziel der Forschungsarbeiten ist es, Adsorberharzmodule konstruktiv so auszulegen, daß sie sowohl für batch- als auch für kontinuierliche Fermentationen eine hohe Aufkonzentrierung flüchtiger Verbindungen ermöglichen. Werden Adsorptivmoleküle in einem Adsorbens angelagert, so müssen diese zunächst durch Konvektion und Diffusion an die Oberfläche des Adsorbenspartikels gebracht und von dort durch die Makroporen in das Innere transportiert werden. Damit dieser Transport effizient erfolgen kann, müssen u.a. Fragen zur reproduzierbaren Aufbringung von Adsorberharzen auf Trägermaterialien bzw. deren Packung in geeigneten Reaktionskammern sowie zu deren geometrischen Auslegung unter Berücksichtigung von Strömungs- und Konzentrationsprofil gelöst werden.

Zur adsorptiven Trennung oder Anreicherung können im wesentlichen 3 Verfahren eingesetzt werden. Hierzu gehören, daß Gegenstromwanderbett-, Kreuzstromwanderbett- und das Festbettverfahren. Die beiden erstgenannten Verfahren werden im großtechnischen Maßstab zur kontinuierlichen Adsorption lösungsmittelhaltiger Abluftströme verwendet.

Die von uns durchgeführten Untersuchungen beschränken sich auf das Festbettverfahren, da die Lösungen der durchgeführten Berechnungen zur Kinetik und des Adsorptionsgleichgewichts im wesentlichen auf die anderen Verfahren übertragbar sind.

1.1 Technische Realisierung

Die Aufgabenstellung der reproduzierbaren Aufbringung von Adsorberharzen auf Trägermaterial bzw. deren Fixierung in geeigneten Reaktionskammern, die zur Aufkonzentrierung von flüchtigen Substanzen in einem Fermentationsprozeß dienen sollen, konnte durch die Entwicklung von Modulen realisiert werden.

Wie bereits im Jahresabschlußbericht 1993 beschrieben, konnte die Erstellung von Adsorberharzmodulen mit einer geometrischen Reihung in der Größenstufung der Durchmesser von 20 mm, 30 mm und 40 mm dargelegt und fotografisch dokumentiert werden. (Abb.1, Abb.2)

Im Laufe der umfangreichen Arbeit mit diesen Modulen im zurückliegenden Jahr 1994, wurde jedoch deutlich, daß die Handhabbarkeit einer Verbesserung bedurfte.

So konnte durch eine geringfügige konstruktive Änderung, siehe Abb.3 und Abb.4, eine wesentliche Verbesserung in der Handhabung erreicht werden.

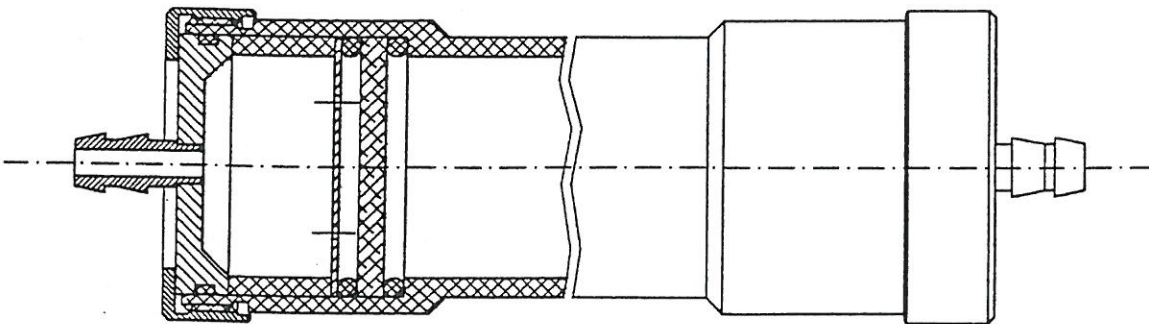


Abb.1 Skizze Adsorberharzmodul (1993)

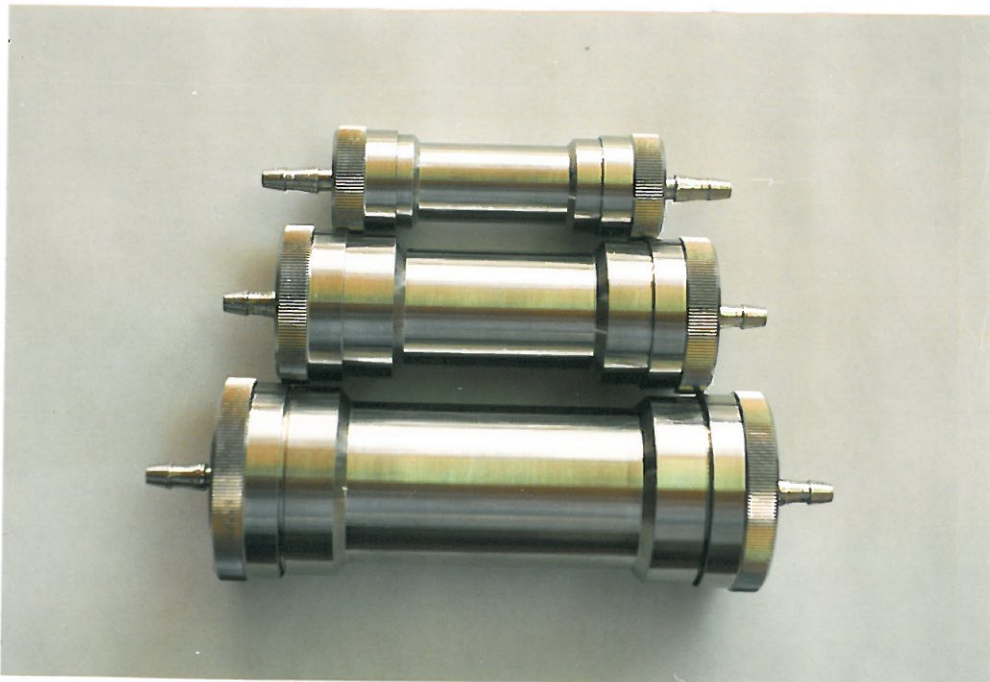


Abb.2 Foto der Module (1993)

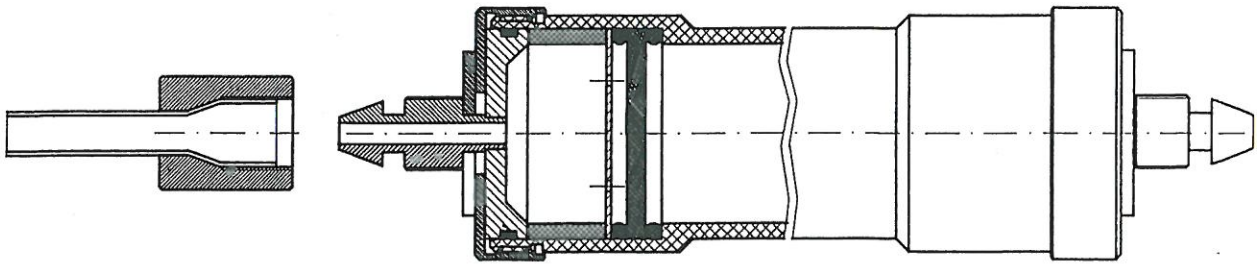


Abb.3 Skizze Adsorberharzmodul (1994)

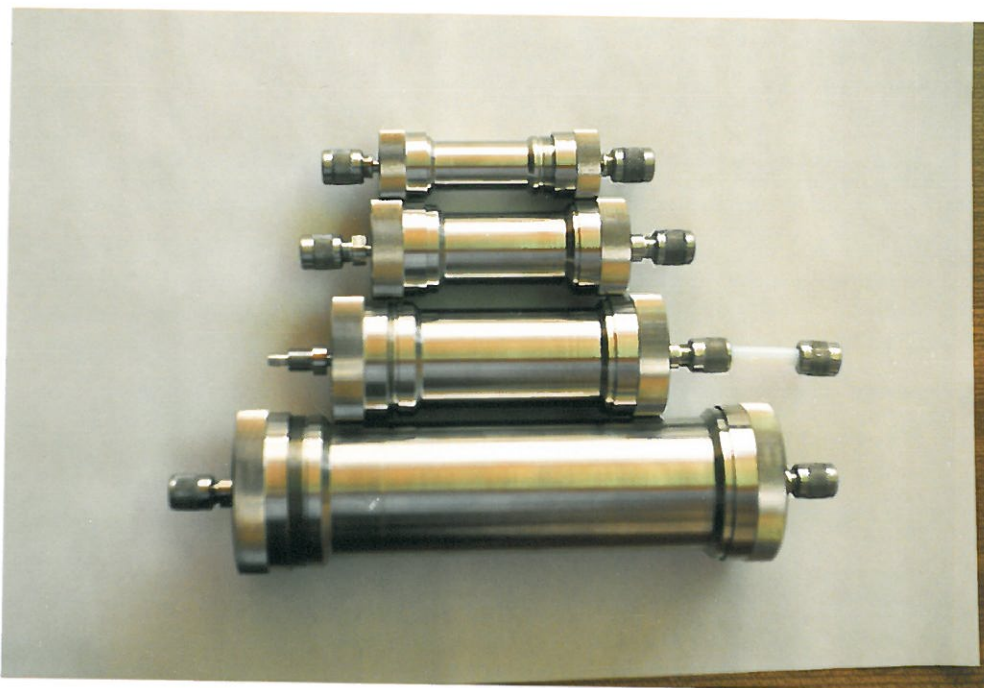


Abb.4 Foto der überarbeiteten Module (1994)

Biotechnisch gesehen handelt es sich bei diesen, im oberen Bild dargestellten, Modulen um Festbettreaktoren. Dieses "Adsorberharzfestbett" besitzt im Gegensatz zu Ionentauschern einen nicht ionischen, sondern einen im wesentlichen polaren bzw. unpolaren Charakter und adsorbiert daher sowohl Anionen, Kationen als auch ungeladene Verbindungen. Mit der Diffusion der Moleküle durch das Festbett kann somit eine hohe Effizienz erreicht werden.

Die Grundlagen des geometrischen Aufbaues basieren auf Berechnungen von Strömungsprofilen der Geschwindigkeitsverteilung in gasdurchströmten isothermen Kugelschüttungen sowie den nachfolgend dokumentierten ersten praktischen Versuchen.

Für die durchgeführten Messungen wurde als Meßort eine Fermenterabluftstrecke (im nachfolgenden Text detaillierter beschrieben) ausgewählt.

Der Transport der zu adsorbierenden Schadstoff- bzw. Wertstoffmoleküle aus der Fermenterabluft, dem Gebiet der höheren Konzentration, zu den aktiven Zentren des Sorptionsmittels erfolgt über einen definierten Volumenstrom und eine Diffusionsstrecke, wo diese Moleküle beim Erreichen der Sorptionsschicht vom Sorptionsmittel adsorbiert werden.

Dabei ist das Adsorptionsgleichgewicht auf die Seite des oberflächenaktiven Stoffes verschoben, so daß die Konzentration der flüchtigen Komponente in der Umgebung des Adsorbens gegen Null geht. Dadurch wird sichergestellt, daß das Konzentrationsgefälle zwischen der Fermenterabluft und dem Innenraum des Adsorbermoduls bestehen bleibt und ständig weitere Schadstoffmoleküle nachströmen können. Der Prinzipaufbau ist in (Abb.5) dargestellt.

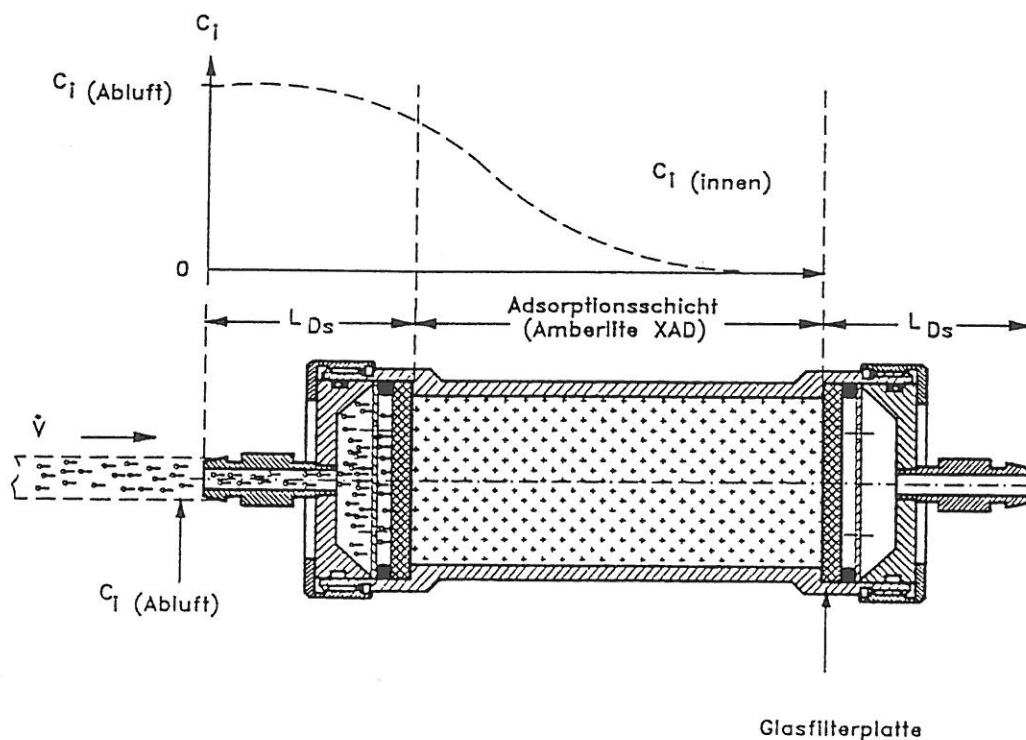


Abb.5 Wirkungsprinzip

Das in Abb. 5 dargestellte Adsorbermodul besteht aus einer Adsorptionsschicht (XAD- Festbett), die die flüchtigen Substanzen aufnimmt, einer Diffusionsstrecke L_{Ds} vor dem Festbett und einer Diffusionsbarriere, bestehend aus einem Prallblech und einer porösen Glasfritte, die die Einflüsse von Luftströmungen vermindern soll, um ein gleichmäßiges Überströmen der Adsorberharze zu gewährleisten.

Da das Adsorptionsvermögen eine Abhängigkeit von der Konzentration der flüchtigen Komponente, der Verweilzeit im Adsorbermodul und dem Volumenstrom aufweist, ist es möglich, bei z.B. hohen Konzentrationen, mehrere Module hintereinanderzuschalten.

2.1 Versuchsbeschreibung

Um detaillierte Rückschlüsse auf das Bindungsverhalten von Adsorberharzen zu erhalten, wurde ein Versuchsaufbau erstellt, der nachfolgend beschrieben wird.

Der Grundaufbau (Abb.6) besteht aus einem Fermenter (LBR 3100), in dessen Abluftstrecke die bereits beschriebenen Adsorberharzmodule eingebunden sind. Der schematische Aufbau ist in nachfolgender Skizze, sowie dessen Vergegenständlichung auf dem Foto (Abb.7) ersichtlich.

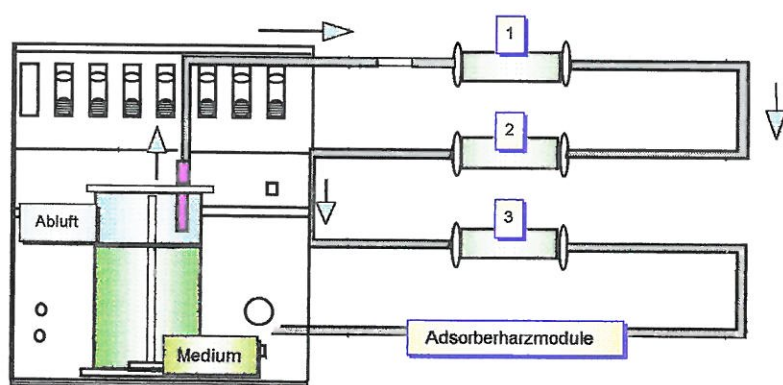


Abb.6 Skizze des Versuchsaufbaus

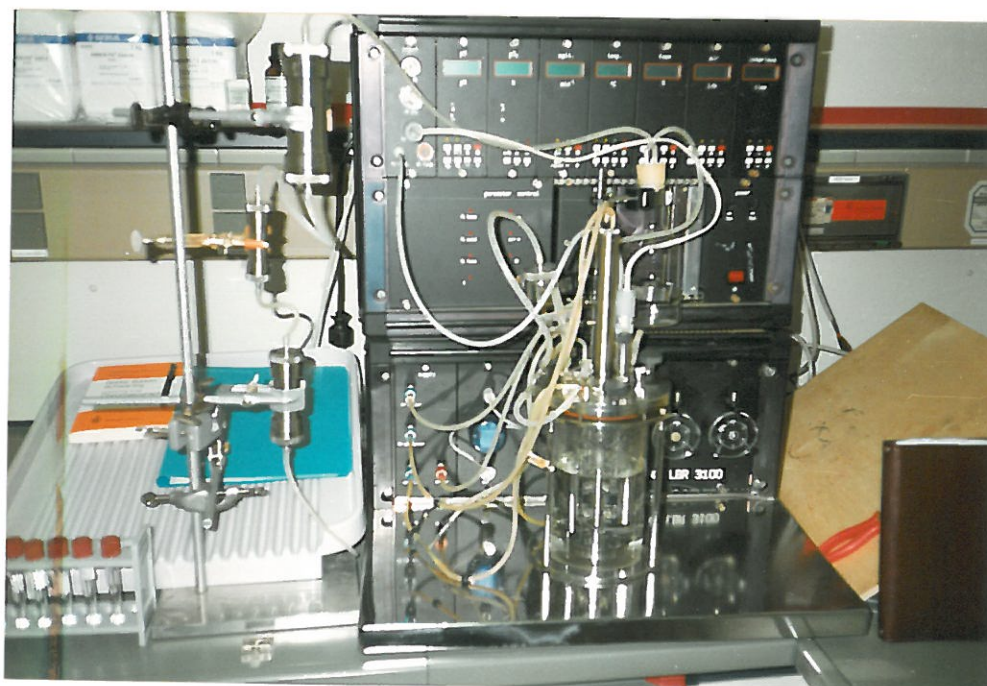


Abb.7 Versuchsaufbau

2.1.1 Charakterisierung der verwendeten Harze

Für die Untersuchung zur Adsorption von definierten organischen Verbindungen wurde eine Auswahl von in nachfolgender Tabelle aufgeführten Adsorberharzen verwendet.

Adsorber:

Bezeichnung	chemische Art	spezifische Oberfläche [m ² /g]	Porengröße [nm]	Porosität, Vol-%	Partikelgröße [mm]
Amberlite XAD-2	Polyaromat	330	9	42	0,3..0,8
Amberlite XAD-4	Polyaromat	750	5	45	0,3..0,8
Amberlite XAD-7	Acrylester	450	8	45	0,3..0,8
Amberlite XAD-16	Polyaromat	800	10	-	0,5..1,2
Amberlite XAD-1180	Polyaromat	750	14	-	0,4..1,0

Vor dem ersten Einsatz wurde das gelieferte Harz, daß sich als verunreinigt zeigte, konditioniert, d.h. zunächst bei 100°C getrocknet, dann mit Diethylether extrahiert und schließlich nochmals getrocknet.

Diese erste Behandlung der Harze hat gezeigt, daß XAD-7 starkes Quellverhalten aufweist.

Gegenüber den polyaromatischen Adsorbentien zeigt XAD-7 aufgrund seiner eigenständigen chemischen Struktur, daß Lösungsmittel zwischen die Nuclei (Gelbereiche) und Agglomerate eindringen und dabei Poren öffnen und ausfüllen können, die im trockenen Zustand nicht vorliegen.

Dadurch kann, die nach einer Trocknung festgestellte Entquellung erklärt werden.

Der Einfluß des Feuchtegehaltes auf das Adsorberharz wurde in weiterführenden Versuchen untersucht.

Die, wie bereits beschrieben, behandelten Harze wurden in definierten Mengen in die Adsorbermodule gegeben und in den Abluftstrom eines Fermenters implementiert.

2.1.2 Ausgewählte Modellsubstanzen

Für die experimentellen Untersuchungen wurden definierte Mengen einer, für bestimmte Stoffgruppen relevanten, Modellsubstanz (Sorptiv) in den Fermenter eingebracht und dessen Adsorptionsverhalten auf alle genannten Adsorberharze untersucht.

Die verwendeten Sorptive und deren chemische Eigenschaften sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt.

Sorptiv

Limonen C ₁₀ H ₁₆	Stoffgruppe	Terpen
	Molekulargewicht	M = 136,24 g/mol
		l _l = 0,84 kg
	Dampfdruck	20°C 2,1 hPa
	Löslichkeit in	nicht mischbar
	Wasser	
	Gefahrenhinweise	reizend bei Hautkontakt
	MAK Grenzwert	100 ml/m³
D-Campher C ₁₀ H ₁₆ O	Stoffgruppe	Terpen
	Molekulargewicht	M = 152,24 g/mol
	Löslichkeit in	nicht löslich
	Wasser	
	Gefahrenhinweise	reizend bei Hautkontakt
		MAK Grenzwert
Naphthalin C ₁₀ H ₈	Stoffgruppe	PAK
	Molekulargewicht	M = 128,16 g/mol
	Dampfdruck	53°C 1,3 hPa
	Löslichkeit in	nicht löslich
	Wasser	
	Gefahrenhinweise	gesundheitsschädlich (karzinogene Wirkung)
		Exposition vermeiden
	MAK Grenzwert	10 ml/m³
Pyren C ₁₆ H ₁₀	Stoffgruppe	PAK
	Molekulargewicht	M = 202,26 g/mol
	Siedepunkt	393°C
	Löslichkeit in	nicht löslich
	Wasser	
	Gefahrenhinweise	gesundheitsschädlich (karzinogene Wirkung)
		Exposition vermeiden
	MAK Grenzwert	5 ml/m³

Phenanthren $C_{14}H_{16}$	Stoffgruppe	PAK
	Molekulargewicht	$M = 178,24 \text{ g/mol}$
	Siedepunkt	338°C
	Löslichkeit in Wasser	nicht löslich
	Gefahrenhinweise	gesundheitsschädlich (karzinogene Wirkung) Exposition vermeiden
	MAK Grenzwert	10 ml/m^3
Chlorbenzol C_6H_5Cl	Stoffgruppe	BTX
	Molekulargewicht	$M = 112,56 \text{ g/mol}$ $1l = 1,11 \text{ kg}$
	Dampfdruck	$20^{\circ}\text{C } 12 \text{ hPa}$
	Löslichkeit in Wasser	nicht mischbar
	Gefahrenhinweise	gesundheitsschädlich (mutagene, karzinogene Wirkung) Exposition vermeiden
	MAK Grenzwert	50 ml/m^3
Toluol C_7H_8	Stoffgruppe	BTX
	Molekulargewicht	$M = 92,14 \text{ g/mol}$ $1l = 0,87 \text{ kg}$
	Dampfdruck	$20^{\circ}\text{C } 29 \text{ hPa}$
	Löslichkeit in Wasser	$/20^{\circ}\text{C } 0,05\text{g/l}$
	Gefahrenhinweise	gesundheitsschädlich (mutagene, karzinogene Wirkung) Exposition vermeiden
	MAK Grenzwert	100 ml/m^3
Formaldehyd CH_2O	Stoffgruppe	Aldehyd
	Molekulargewicht	$M = 30,03 \text{ g/mol}$ $1l = 1,08 \text{ kg}$
	Gefahrenhinweise	giftig, ätzend (mutagene, karzinogene Wirkung) Exposition vermeiden
	MAK Grenzwert	$0,5 \text{ ml/m}^3$

Diese aufgeführten Modellsubstanzen stellen nach unserer Meinung ein breites Spektrum an möglichen auftretenden ökotoxikologisch relevanten Substanzen dar, die deshalb Gegenstand unserer weiteren Untersuchungen sein sollen.

Kohlenwasserstoffgemische werden z.B. aufgrund ihrer guten Lösungseigenschaften in vielen industriellen Bereichen eingesetzt. [1]

Formaldehyd wird in vielen Herstellungsprozessen, wie z.B. als Komplexbildner bei Waschmitteln, der Herstellung von Harnstoff-, Melamin-, Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukten, der Herstellung technischer Kunststoffe etc., verwendet.

Terpentinöle als komplexe Mischungen pflanzlichen Ursprungs bzw. biotechnologisch hergestellt, sind ebenfalls gute Lösungsmittel. Im Gegensatz zu Benzinkohlenwasserstoffen hat die MAK-Kommission, für Terpentinöl einen Grenzwert von 100 ml/m^3 , mit der Einschränkung "vorläufiger Anhalt" versehen.

Ihre Toxizität und ekzemauslösenden Eigenschaften können unterschiedlich stark ausgeprägt sein. Für Limonen, das mitunter als Duftstoff eingesetzt wird, sei darauf hingewiesen, daß die Überprüfung auf krebserzeugende Wirkung durch die MAK-Kommission derzeit vorgenommen wird. [2]

Polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAK) sind ökotoxikologisch relevante Substanzen, die bei Verbrennungsprozessen entstehen.

Die äußerst komplexen Gemische enthalten zu unterschiedlichen Anteilen krebserzeugende Komponenten, die durch epidemiologische Methoden nachgewiesen wurden.

Niedere PAK 2-4 Ringe sind zum Teil flüchtig. In unserem Arbeitsprogramm zur Aufkonzentrierung flüchtiger ökotoxikologisch relevanter Verbindungen durch Adsorberharze wurden daher auch niedere PAK einbezogen.

3. Untersuchungen der Einflußparameter Druck, Temperatur, Feuchtegehalt und Strömung

3.1 Theoretische Grundlagen

Die spezifischen Kräfte, die an der Oberfläche der Adsorberharze auf die adsorbierten Moleküle wirken (Physisorption durch Van der Waals-Kräfte), unterscheiden sich oft kaum von chemischen Bindungskräften.

Die Adsorption erfolgt exotherm, daraus folgt, daß die Menge des im Gleichgewicht adsorbierten Stoffes mit steigender Temperatur abnehmen muß. Fazit: niedrige Temperaturen begünstigen den Adsorptionsprozeß.

Die Menge der an ein Adsorbens gebundenen Substanz ist abhängig von der Oberfläche des Adsorbens und der Konzentration des Sorptivs in der Abluft. Der funktionale Zusammenhang bei konstanter Temperatur kann durch die von LANGMUIR und FREUNDLICH abgeleiteten Adsorptionsisotherme beschrieben werden. [3]

$$m_i = a \cdot c_i^b \quad (-1-)$$

Dabei ist m_i die adsorbierte Masse, die mit der Stoffkonzentration c_i in der unmittelbaren Umgebung des Adsorbens im Gleichgewicht steht. Die Konstanten a und b werden empirisch ermittelt.

Weiterhin hat die Strömungsgeschwindigkeit wesentlichen Einfluß auf das Adsorptionsverhalten, da das durch die Adsorberharzmodule geleitete Luftvolumen als Träger der Schad- bzw. Wertstoffmoleküle fungiert und somit als Bezugsgröße für eine durchzuführende Konzentrationsberechnung dienen kann.

Die adsorbierte Masse $m_{i,ads}$ läßt sich durch folgende einfache mathematische Beziehung berechnen.

$$m_{i,ads} = \dot{V} \cdot t \cdot c_i \quad (-2-)$$

-
- V Volumenstrom
- t Zeitdauer
- c_i Konzentration

3.2 praktische Umsetzung

Da es trotz intensiver Bemühungen jedoch bislang keine allgemeingültige Vorausberechnungsmethode zum Adsorptionsverhalten gibt, ist es notwendig, bei der Auslegung eines Systems zur Adsorption auf experimentell ermittelte Daten zurückzugreifen. [4]

Der bisher vorhandene Versuchsaufbau wurde daher durch die Implementation von Meßsensoren erweitert, um in den folgenden Versuchen den Einfluß der Strömung, Druck, Temperatur und der Feuchte auf das Bindungsverhalten der Adsorberharze zu untersuchen.

Zur Auswertung der Meßsignale stehen als Hardwarekomponenten ein 8-kanaliger Datenlogger, gekoppelt mit einem PC, zur Verfügung.

Die Meßsensoren sind wie folgt in den Prozeß eingebunden: 2 x Stömungsmessung, jeweils einer vor und nach dem Adsorberharzmodul, um die Geschwindigkeit der mobilen Phase (flüchtige Testsubstanzen), in Abhängigkeit von der Belüftungsrate des Fermenters zu erfassen. (Abb.8 und 9)

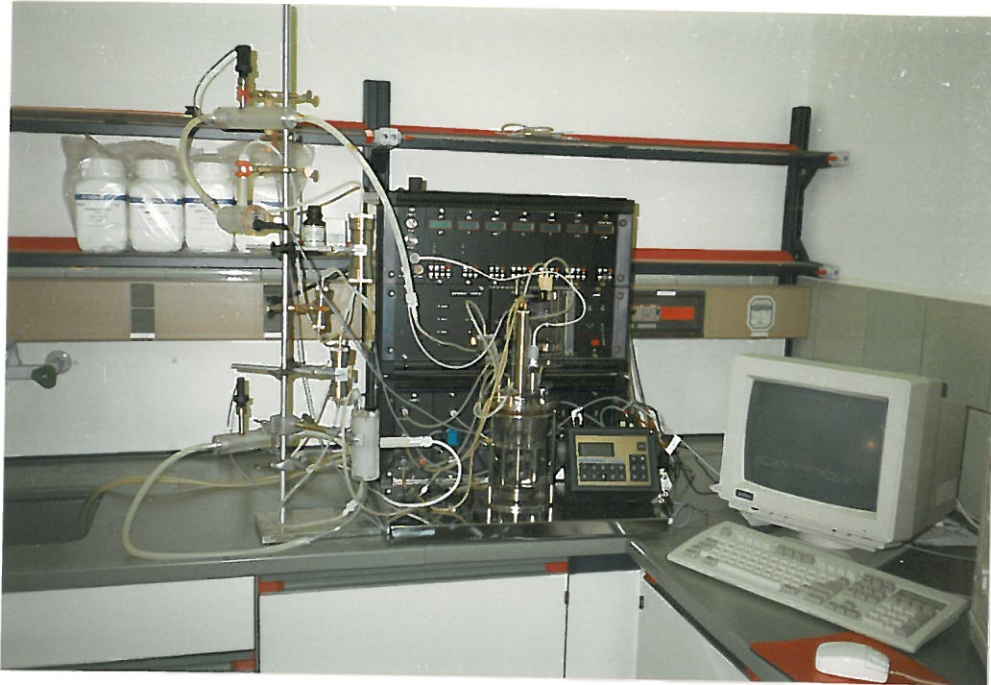


Abb.8 Versuchsaufbau mit implementierter Meßtechnik

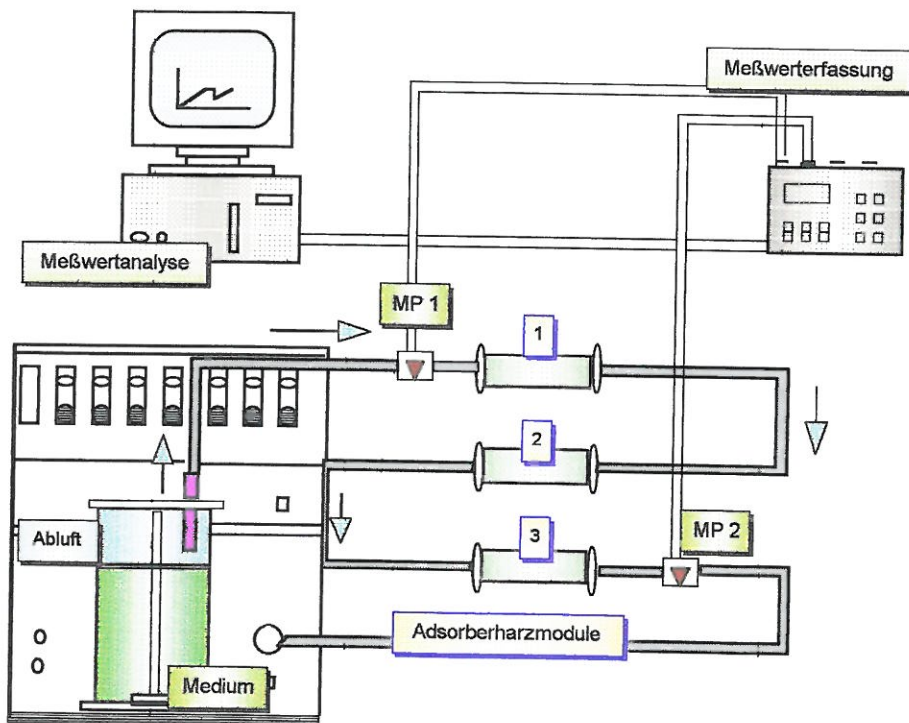


Abb.9 Übersicht der Meßpunkte

Das Bestreben eines Moleküls, sich an einer Oberfläche eines porösen Festkörpers anzulagern (Adsorption), muß weiterhin durch die Erfassung der "Wanderungsgeschwindigkeit" der flüchtigen Substanz so optimiert werden, um ein "Herunterreißen" (Koadsorption), der bereits an der stationären Phase (XAD) angelagerten Moleküle, zu verhindern. Die noch beschriebenen Testergebnisse zeigen, daß dieses durch die Einstellung verschiedener Versuchsparameter sowie einer Veränderung der Modulstaffelung hinreichend realisiert wurde.

Die Temperatur wurde mittels Pt 100 ebenfalls vor und nach dem Prozeß gemessen, um eine Empfehlung für einen minimalen bzw. maximalen Temperaturbereich geben zu können.

Das Bindungsverhalten zwischen der mobilen Phase und dem Adsorber in Abhängigkeit von der Temperatur wird in weiteren Versuchen betrachtet. Desweiteren wurden 2 Feuchtesensoren implementiert, um die Wirkung auftretender Wasserdampfadsorption auf das Adsorptionsverhalten der eingesetzten Harze zu testen. Die Messung des Druckes konnte über je einen Drucksensor, vor und nach dem Prozeß, mit in der Versuchsanordnung partiell berücksichtigt werden. Da jedoch keine bisher meßbare Druckdifferenz zu verzeichnen war, wird der Parameter „Druck“ in den folgenden Ausführungen nicht weiter behandelt.

4. Eingehende Darstellung der Modellfermentationen

4.1 allgemeine Versuchsbeschreibung

Die durchgeführten Untersuchungen wurden in verschiedene Versuchsreihen, bezugnehmend auf die verwendete Modellschubstanz, gesplittet.

Wie bereits beschrieben, wurde ein Fermenter (LBR 3100) für die Untersuchungen genutzt, wobei dieser mit 1l dest. Wasser und einer bekannten Konzentration Sorptivlösung gefüllt wurde.

Unter Einstellung der Parameter Temperatur, Rührgeschwindigkeit und Belüftung werden die flüchtigen Komponenten über die Abluft (Schlauchsystem) zur Sorbenspackung transportiert, wo diese adsorbiert werden. (Abb.10)

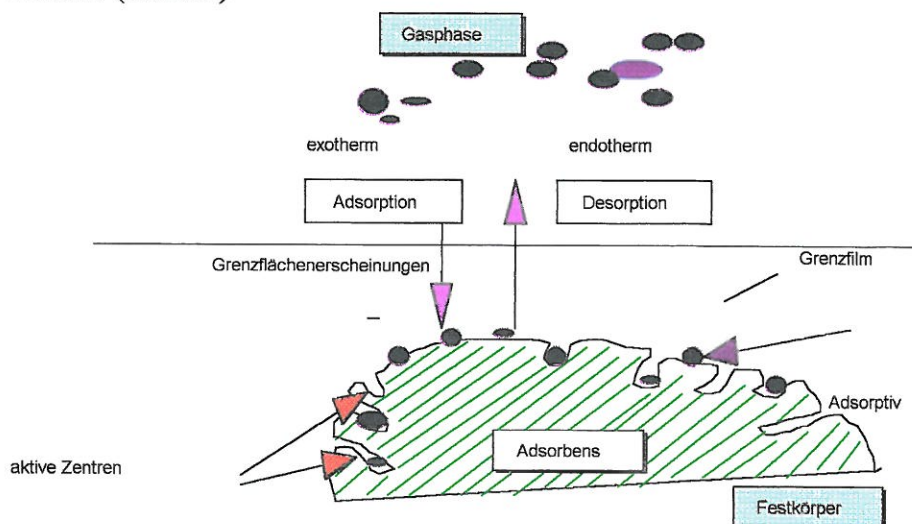


Abb.10 Schematische Darstellung der Adsorption

Der Transport des Adsorptivs an die sogenannten aktiven Zentren [5] besteht daher aus folgenden Einzelschritten.

- Transport aus der flüssigen Phase in die Gasphase
- Transport aus der Gasphase an die äußere Oberfläche des Adsorberharzes durch den das Adsorbens umgebenden Grenzfilm (Filmdiffusion)
- Diffusion von der äußeren Oberfläche ins Korninnere (Kerndiffusion)
- eigentlicher Adsorptionsprozeß

Die beladenen Adsorberharze können durch Desorption regeneriert werden, so daß sie wiederverwendet werden können und die aufkonzentrierten Substanzen qualitativ und quantitativ erfaßbar sind.

Die Desorption der Adsorberharzmodule erfolgte bei allen bisher durchgeführten Versuchsreihen durch Extraktion (Extraktionsverfahren nach Soxhlet). (Abb. 11)

Als Elutionsmittel wurde Diethylether (250 ml) verwendet und die so erhaltene Probe am Rotationsverdampfer auf 10 ml eingengt.



Abb. 11 Aufbau zur Durchführung der Extraktion

Die Konzentrationsbestimmung (Wiederfindungsrate) der bereits aufgeführten Modellsubstanzen erfolgte gaschromatographisch.

Das Meßprinzip dieser Analysenmethode ist in der Literatur [6] eingehend beschrieben worden und wird deshalb hier nicht näher erläutert.

Zur Messung wurde die durch Extraktion erhaltene Probe mit 10µl Tridecan als internem Standard versetzt und ca. 1 Minute geschüttelt.

Für die Analyse stand ein Gaschromatograph der Firma Shimadzu vom Typ GC-14A zur Verfügung. Die Daten der verwendeten Säule sowie die Chromatographiebedingungen werden bei der Auswertung der einzelnen Versuchsreihen genannt.

4.2 Auswertung der Versuchsreihen

4.2.1. Versuchsreihe 1 - Limonen

Für die ersten Untersuchungen (Versuchsreihe 1) wurde Limonen als Modellsubstanzen vorgelegt. In der Regel sind drei der schon beschriebenen Adsorberharzmodule mit einer definierten Sorbensschüttung in den Abluftstrom eingebunden .

Die Reihung der Module wurde bei verschiedenen Versuchen zielgerichtet verändert, um eine Abhängigkeit zwischen Volumen und Bindungskraft zu erhalten.

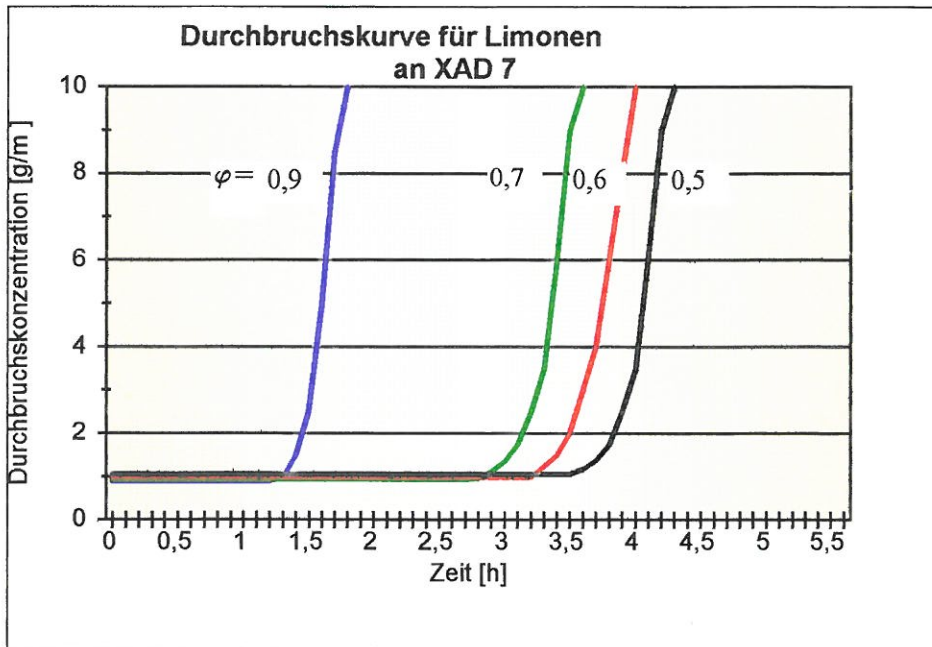
Die einzelnen Versuchsbedingungen sind der Tabelle (Anlage 1) zu entnehmen.

Bei dieser Versuchsreihe wurden alle in Punkt 2.1.1 aufgeführten Harze auf ihr Adsorptionsverhalten von Limonen untersucht und es konnten folgende Beobachtungen gemacht werden.

Die Harze wurden im getrockneten als auch im feuchten (naß) Zustand getestet und die Versuchsparameter wie Luftdurchsatz, Temperatur und Standzeit variiert.

Die Ermittlung der Beladungskonzentration ergab, daß sich die meisten der eingesetzten Adsorberharze durch eine hohe Hydrophobie auszeichnen.

XAD 7 hingegen zeigte ein deutlich hydrophiles Verhalten, so daß eine ausgeprägte Abhängigkeit zwischen Aufnahmekapazität und Feuchtegehalt bestand. Die Verwendung eines wäßrigen Systems führte mit zunehmender Versuchsdauer zu einer Verklumpung des Harzes, so daß die mit Limonen beladene Abluft zum größten Teil durch so entstandene Risse im Adsorberbett strömte, was sich wiederum negativ auf die Wiederfindungsrate auswirkte. Den Einfluß des Feuchtegehaltes der Abluft zeigen die folgenden Durchbruchkurven von Limonen an XAD 7. (Abb.12)



(Abb.12) Durchbruchskurve von Limonen an XAD 7 bei 27 °C für verschiedene Wasserfeuchten der Abluft. Limonenbeladung 0,9 g/m³.

a) $\varphi = 0,9 = 90 \text{ \%r.F.}$, b) $\varphi = 0,7$, c) $\varphi = 0,6$, d) $\varphi = 0,5$

Die in Abb. 12 beschriebenen Durchbruchkurven zeigen die Aufnahme von Wasserdampf während der Adsorptionsphase als einen unerwünschten Vorgang, der eine verminderte Aufnahmekapazität zur Folge hat. Bei der Adsorption ist es daher empfehlenswert, das Harz im trockenen Zustand einzusetzen.

Bei einem durchschnittlich gemessenen Feuchtegehalt von ca.50% konnten nachweislich die besten Adsorptionsleistungen gemessen werden. Bei den ersten Versuchen lag die Wiederfindungsrate für Limonen bei ca. 25-30 %, welches auf anfängliche Prozeßgestaltungsprobleme zurückzuführen ist. Die Probleme waren: hoher Feuchtegehalt, Undichtheiten der Ankopplung der Module, undichte Schlauchverbindungen sowie Undichtheiten an den implementierten Meßpunkten. Nach Beseitigung dieser Störfaktoren konnten gute Adsorptionsleistungen erreicht werden.

In der Abb.13 sind die durchschnittlich erreichten Aufnahmekapazitäten der getesteten Harze bezüglich Limonen aufgezeigt und Abb.14 zeigt ein hierzu repräsentatives Meßprotokoll.

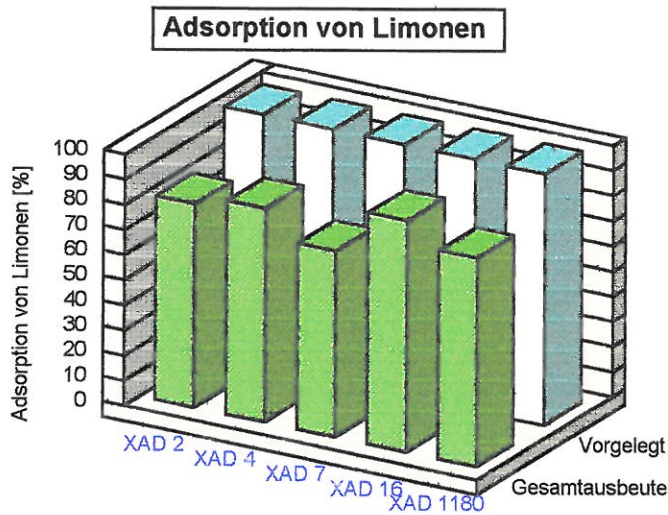


Abb.13 Erreichte Aufnahmekapazitäten

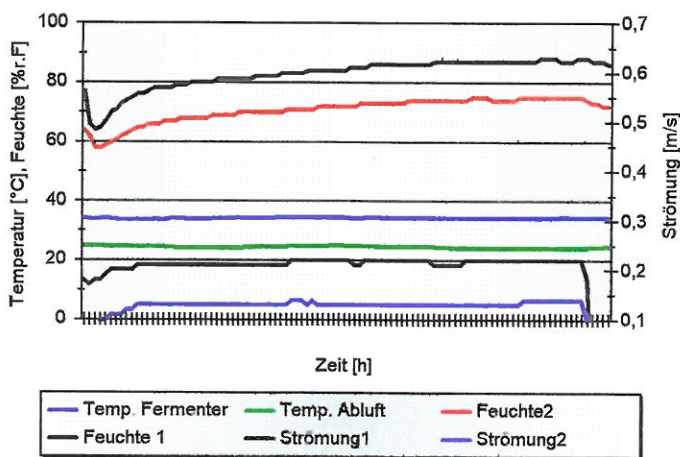


Abb.14 Meßprotokoll

Berechnungsbeispiel:

$$V = 0,027 \text{ m/s}, \quad \dot{V} = \frac{A \cdot S}{t}, \quad \dot{V} = 30 \text{ l/h} = 500 \text{ ml/min}$$

(-3-)

$$d_{\text{Meßzelle}} = 0,02 \text{ m}$$

$$c_i = \frac{m_{i,\text{vorlage}}}{\dot{V} \cdot t} = \frac{84 \cdot 10^6 \text{ ng} \cdot \text{min}}{500 \text{ ml} \cdot 120 \text{ min}} = 1400 \text{ ng/ml}$$

Bei dieser ermittelten Ausgangskonzentration von Limonen genügten ca. 3 g Beladung an Adsorberharz um eine Adsorptionskapazität von 90 % bei XAD 16 zu realisieren.

XAD 16 wies damit bei allen Versuchen, die mit Limonen als flüchtiger Komponente durchgeführt wurden, das beste Adsorptionsverhalten auf, was auf die große spezifische Oberfläche von $800 \text{ m}^2/\text{g}$ zurückzuführen ist.

Eine empirische Ermittlung ergab, daß nach ca. 2 Stunden die vorgelegte Menge von Limonen ($100 \mu\text{l H}_2\text{O}$) bei einer Fermentertemperatur von 35°C und einer gemessenen Strömungsgeschwindigkeit von $0,027 \text{ m/s}$ vollständig verdampft war.

Bei den dargestellten Adsorptionsleistungen lag demzufolge eine Ausgangskonzentration $c_i = 1400 \text{ ng Limonen/ml Luft} = \text{mg/m}^3$ vor.

4.2.2. Versuchsreihe 2 - D_Campher

In der Versuchsreihe 2 wurde als Modells substanz D- Campher, ein weiterer terpenoide r Riechstoff auf dessen Adsorptionsverhalten getestet.

Campher zeigte im wesentlichen ähnliches Verhalten wie Limonen, jedoch mußte die Standzeit der Versuche verlängert werden, da Campher auf Grund seines höheren Molekulargewichts und höheren Siedepunktes langsamer in den Gasraum übergang und demzufolge in einer geringeren Konzentration pro m^3 Abluft vorlag.

Dieser Aspekt wirkte sich positiv auf die Kinetik (Adsorptionsgeschwindigkeit) aus. Die Auswahl eines geeigneten Adsorbens sowie die Festlegung der Betriebsbedingungen hängen entscheidend vom Adsorptionsgleichgewicht ab.

Das Ziel unserer Untersuchungen war eine optimale Beladungskonzentration, durch die Optimierung der Verfahrensparameter zu erreichen.

Die Untersuchungen zeigen, daß sich verschiedene Adsorptionsmechanismen anhand signifikant unterschiedlicher Temperaturabhängigkeiten verifizieren lassen.

Zum Nachweis dieser These wurden verschiedene Temperaturprofile unter Berücksichtigung der Beladungskapazität untersucht . Abb. 15 zeigt die hierzu aufgenommenen Adsorptionsisotherme von Campher an XAD 16.

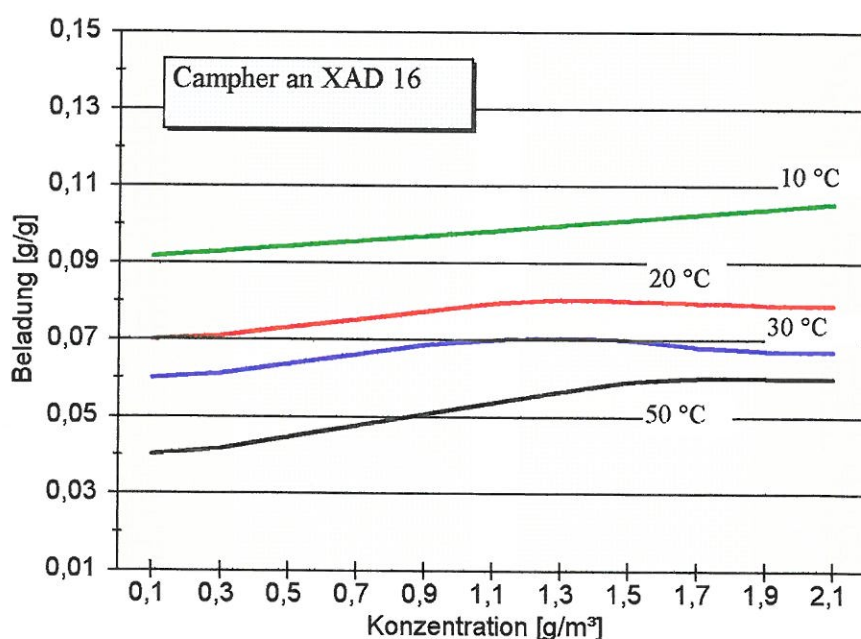


Abb.15 Adsorptionsisotherme von Campher an XAD 16

Die Abb.15 zeigt die Beladung von Campher an XAD 16 für die Temperaturen 10, 20, 30 und 50 °C. Es wird deutlich, daß die Beladungskonzentration mit steigender Temperatur stark abnimmt. Empfehlenswert ist daher, die Abluftstrecke einer Kühlung zu unterziehen, um bei hydrophilen Adsorbentien den Feuchtegehalt möglichst niedrig zu halten. Desweiteren begünstigen niedrige Temperaturen die Adsorption, da diese als ein exothermer Prozeß abläuft. Auf Grund des hohen Molekulargewichts von D-Campher ergab sich ein gutes Adsorptionsverhalten. Die Versuchsparameter und GC - Applikationen sind den Anlagen (4 und 5) zu entnehmen. Nachfolgende Graphik gibt eine Übersicht der erzielten Wiederfindungsraten. (Abb.16) Die definierte Vorlagemenge an Sorptiv betrug hierbei 100 mg Campher auf 1l Wasser.

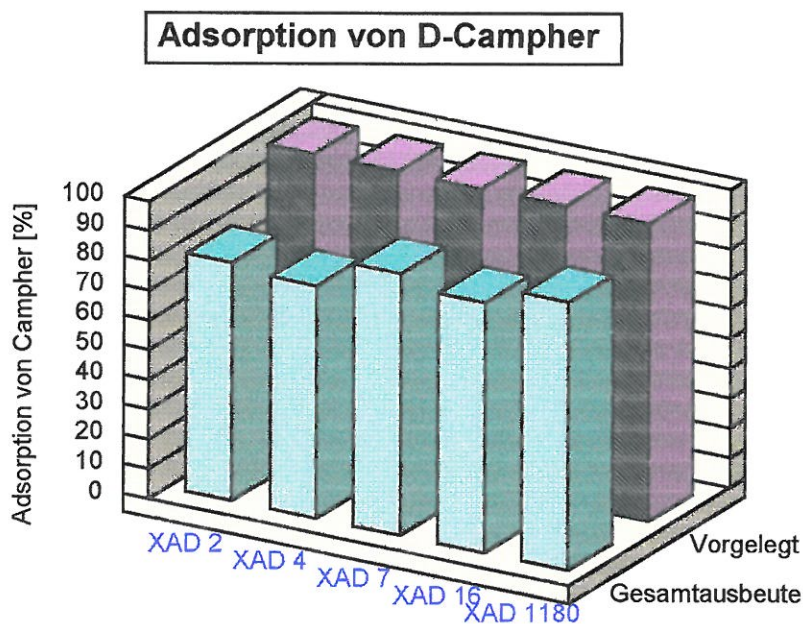


Abb.16 Übersicht der Adsorptionsrate von D-Campher

Wie aus den bisherigen Versuchen hervorgeht, unterscheiden sich die Harze bezüglich ihres Sorptionsverhaltens.

Dies läßt sich erklären durch die unterschiedlichen spezifischen Oberflächen und den unterschiedlichen Porositäten.

Das makroporöse Harz XAD 1180 mit einer Porengröße von 14 nm zeigte bei den Versuchen mit D-Campher das beste Aufnahmevermögen.

4.2.3 Versuchsreihe 3 - Naphthalin

In der Versuchsreihe 3 wurde als flüchtige Komponente Naphthalin in den Fermenter eingebracht. Die ökotoxikologische Relevanz niederer PAK ist umstritten. Die technischen Regeln legen daher einen MAK- Wert von 10 ml /m³ für Naphthalin fest. Während die kanzerogene Potenz von Verbindungen wie Benz(a)pyren durch tierexperimentelle Studien eindeutig belegt ist, gilt dies für Verbindungen wie Naphthalin oder Phenanthren nicht. Zur Bewertung PAK- kontaminierter bzw. sanierter Böden werden jedoch Summenparameter (z.B. EPA-Liste) herangezogen, die auch die niederen PAK einbeziehen. Diese stellen häufig den größten Anteil in PAK- Gemischen dar.

Ziel der vorliegenden Untersuchungen war es, am Beispiel von Naphthalin, die Möglichkeit einer biotechnologischen Sanierung auf fermentativen Wege aufzuführen, mit dem Endziel der Aufkonzentrierung dieser Kontaminante auf ein Adsorberharz, um diese dann durch eine Regeneration des Sorbens zu eliminieren.

Der Schwerpunkt dieser Versuchsreihe lag darin, neben der Ermittlung der Adsorptionskapazität, Untersuchungen zum Strömungsverhalten durchzuführen.

In der Regel wurden auch bei diesen Versuchen 3 Edelstahlmodule in Reihe geschaltet, um eventuell auftretende Koadsorptionsprozesse in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit zu erfassen.

Zu diesem Zweck wurden verschiedene Belüftungsraten (Volumenströme) am Fermenter eingestellt um die Wanderungsgeschwindigkeit der Moleküle zu den aktiven Zentren der Harzoberfläche zu variieren. Die Versuchsbedingungen sind den Anlagen (6,7 und 8) zu entnehmen.

Als Reaktorvorlage wurden bei allen mit Naphthalin durchgeführten Versuchen 100 µl/gelöst in Dimethylsulfoxid pro Liter Wasser injiziert, wobei die Versuchstemperatur konstant gehalten wurde. Die Belüftungsrate (Volumenstrom) des Fermenters wurde mittels eines Rotameters abgeglichen und die implementierten Strömungssensoren daraufhin neu konfiguriert, da Berechnungen des Volumenstromes Kalibrierungsfehler der Sensoren nachwiesen.

Strömungsmessungen ergaben, daß sowohl vor, wie auch nach dem Adsorptionsprozeß der Volumenstrom konstant bleibt. Ableitend aus der Kontinuitätsgleichung :

$$A_1 \cdot V_1 = A_2 \cdot V_2 \quad (-4-)$$

lassen Strömungsgeschwindigkeit und Querschnitt Rückschlüsse auf das Strömungsverhalten im Modul zu. Eine präzise Berechnung der Reynoldszahl zeigt sich jedoch als schwierig, da der Konstraktionsfaktor, der im wesentlichen von der Packungsdichte abhängt, schwer bestimmbar ist.

Zum Verständnis des Stofftransports und damit verbunden der Adsorptionsgeschwindigkeit in den Adsorbermodulen, ist es notwendig, sich daran zu erinnern, daß die Hohlräume in einer Festbett-schüttung nicht gleichmäßig verteilt sind. Diese ungleiche Verteilung der kugelförmigen Sorbenspartikel hat damit eine ungleichmäßige Durchströmung zur Folge, da die Strömungskanäle innerhalb der Schüttung einen unterschiedlichen Strömungswiderstand besitzen, was zur Ausbildung eines von der Mitte bis in unmittelbarer Wandungsnähe hin ansteigendes Geschwindigkeitsprofil führt.

Um den Nachweis einer richtigen geometrischen Interpretation der Adsorbermodule zu führen sowie die Einflüsse der unterschiedlichen Verteilungen, auf eventuell auftretende Koadsorptionen, zu untersuchen, wurden verschiedene Strömungsvolumen am Fermenter eingestellt.

Die schrittweise Staffelung des Volumenstromes von 20l/h...50l/h ließ jedoch keine wesentlichen Koadsorptionerscheinungen erkennen.

Das in den Abluftstrom als erstes eingebundene Modul mit einer Sorbensbeladung (vom Harztyp abhängig) von durchschnittlich 3 g war in der Lage, die vorgegebene Konzentration zu adsorbieren, ohne daß ein Durchbruchverhalten erkennbar war.

Auf den nachfolgend geschalteten Modulen konnten keine signifikanten Mengen des Sorptivs gefunden werden.

Eine Volumenstromerhöhung die demzufolge eine Verweilzeitverringerung mit sich bringt, führte zu keinen Verlusten, so daß festgestellt werden kann, daß der Adsorptionsvorgang sehr schnell abläuft und die ausgewählte Adsorptionszone (Länge und Durchmesser des Adsorberfestbetts) bei der gewählten Konzentration ausreichend dimensioniert wurde.

XAD 2 zeigte das beste Adsorptionsverhalten bezüglich Naphthalin. Dieses Verhalten bestätigt, wie bereits in den Vorversuchen festgestellt, daß eine starke Abhängigkeit zwischen Molekulargewicht und Porengröße besteht.

In Abb.17 werden die erzielten Adsorptionskapazitäten bei einem Volumenstrom von 50 l/h und einer Reaktorvorlage von 100 µl Naphthalin dargestellt .

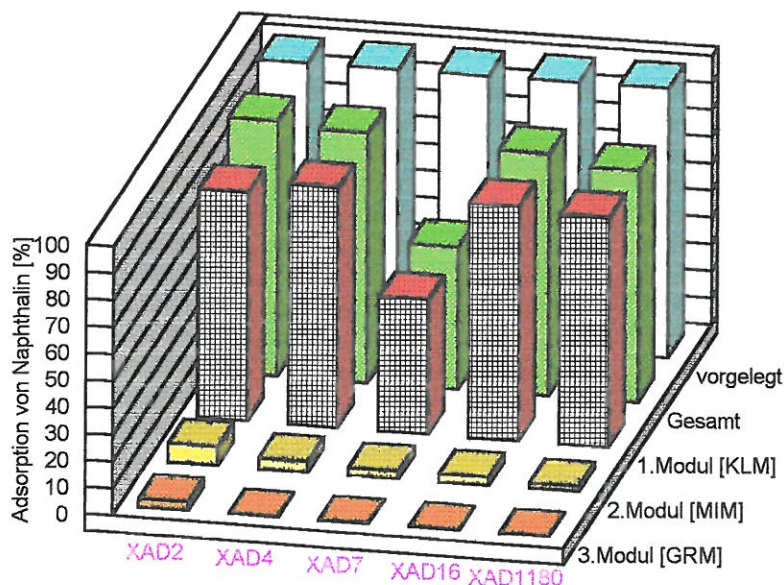


Abb.17 Adsorptionskapazität Naphthalin

Bei einer stetigen Erhöhung der Reaktorvorlagemenge um jeweils 100 µl/l konnten bei 500 µl/l erste Koadsorptionerscheinungen gemessen werden, d.h. Spuren des Adsorptivs wurden nach der ersten Adsorberschicht festgestellt.

4.2.4 Versuchsreihen 4 und 5 - Phenanthren und Pyren

Die Versuchsreihen 4 und 5 lassen sich in einigen kurzen Bemerkungen zusammenfassen.

Die als Modellsubstanzen gewählten PAK's Pyren und Phenanthren zeigten sich auf Grund ihrer physikochemischen Eigenschaften (hoher Siedebereich, hoher Dampfdruck) für die Fermenterabluftversuche ungeeignet. Bei den in den Abluftstrom eingebundenen Modulen konnten Wiederfindungsraten von $< 5 \%$ registriert werden, so daß eine Extraktion des Fermenterinhalts durchgeführt wurde und der restliche prozentuale Anteil des vorgelegten Sorptivs zurückgewonnen wurde.

4.2.5 Versuchsreihe 6 - Chlorbenzol

Nach dem Abbruch der Versuchsreihen mit Phenanthren und Pyren wurde mit Chlorbenzol die nächste Substanz getestet.

Ziel dieser Untersuchungen war die Bestimmung des Harzvolumens bei unterschiedlich hohen Gleichgewichtsbeladungen.

Eine geplante mikroskopische Untersuchung einzelner Sorbenspartikel hinsichtlich eines eventuell auftretenden Biofoulings konnte aufgrund noch fehlender Gerätetechnik nicht durchgeführt werden.

Bei allen bisher durchgeführten Untersuchungen wurden die einzelnen Harze einer Regeneration unterzogen, um deren Standzeit zu testen. Bisher konnten nach ca. 40 Adsorptionen und Desorptionen keine Anzeichen eines Nachlassens der Adsorptionskapazität festgestellt werden.

Die besten regenerativen Desorptionsergebnisse wurden durch die Soxlethextraktion mittels Diethylether als Elutionsmittel erzielt.

Aufgrund des niedrigen Siedebereichs von Chlorbenzol wurde eine vollständige Verdampfung der Vorlage nach ca. 2 Stunden festgestellt, so daß eine geringere Versuchsdauer gewählt wurde.

Während die in den Vorversuchen getesteten Terpene Limonen und Campher, als auch Naphthalin schon mit geringer Adsorptionsoberfläche zurückgehalten wurden, zeigten die ersten Versuchsergebnisse starke Koadsorptionerscheinungen von Chlorbenzol bei Verwendung der gleichen Beladungsmengen an Sorbens.

Bei einer Abluftkonzentration von ca. 2 g/m^3 waren eine durchschnittliche Harzmenge von 15 g zur vollständigen Adsorption notwendig.

Die Harzkomponenten mit einer Porengröße $> 10 \text{ nm}$ wiesen hierbei die größten Koadsorptionen auf.

Um bei der verfahrenstechnischen Auslegung der Adsorbermodule eine optimale Beladung an Sorbens zu erzielen, ist es notwendig die Durchbruchkurve vorauszubestimmen, da durch sie die Höhe und Ausnutzung des Festbetts für die Adsorption bestimmt wird. Die Durchbruchzeit sagt aus, wann das Festbett soweit beladen ist, daß am Auslaß der Module erste Spuren des Sorptivs wieder auftreten, d.h. es ist die zeitliche Konzentrationsänderung im Austritt zu berechnen.

Damit das Adsorberharzfestbett möglichst bis zu seiner Aufnahmesättigung beladen werden kann, soll die Durchbruchskurve möglichst steil verlaufen. Eine annähernde Bestimmung der Durchbruchzeit läßt sich durch folgende Gleichung [7] formulieren.

$$t_{DB} = \frac{X_O H \varepsilon_s \rho_s}{c_o w_o} \quad (-5-)$$

Die empirisch ermittelten Durchbruchskurven (Abb.18) bestätigten, daß das Durchmesser-Höhenverhältnis (1:3) der gefertigten Module ausreichend dimensioniert wurde.

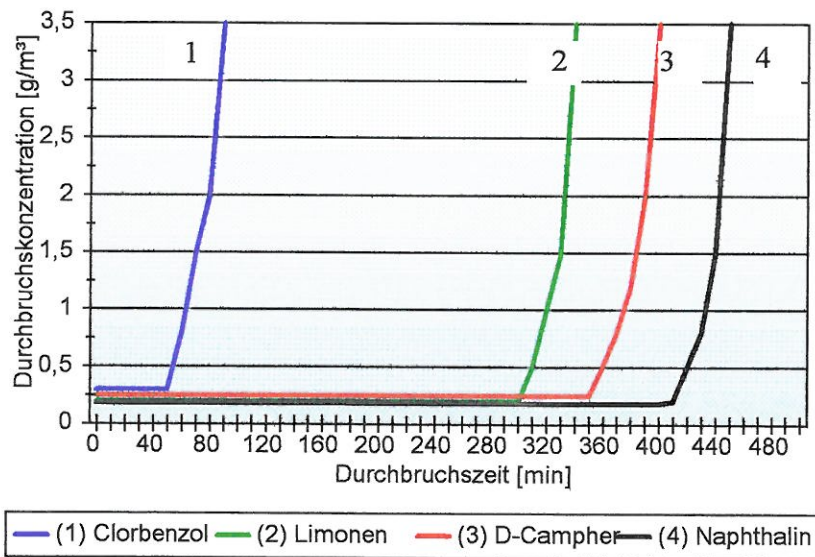


Abb.18 Durchbruchskurven für Chlorbenzol, Limonen, Campher und Naphthalin an XAD 4

Wie der Verlauf der Durchbruchskurven zeigt, verlagert sich die Durchbruchzeit von Chlorbenzol gegenüber den Modellsubstanzen Limonen, Campher und Naphthalin deutlich nach vorn, so daß bei niedermolekularen Substanzen die Menge an Sorbens erhöht werden muß. Das Beladevolumen hängt demzufolge nicht nur von den bereits genannten Gleichungsparametern wie der Eintrittskonzentration, Geschwindigkeit, Porosität und Schüttungsdichte ab, sondern im wesentlichen von den Sorptiveigenschaften wie z.B. dem Molekulargewicht .

Die Abb.19 zeigt die Adsorptionsleistungen der einzelnen Adsorberharze bei einer Vorlage von 100 µl Chlorbenzol/l Wasser und einer Modulordnung "klein, mittel, groß". Die Beladungsmengen der Module und detaillierte Versuchsparameter können den Anlagen (9,10 und 11) entnommen werden.

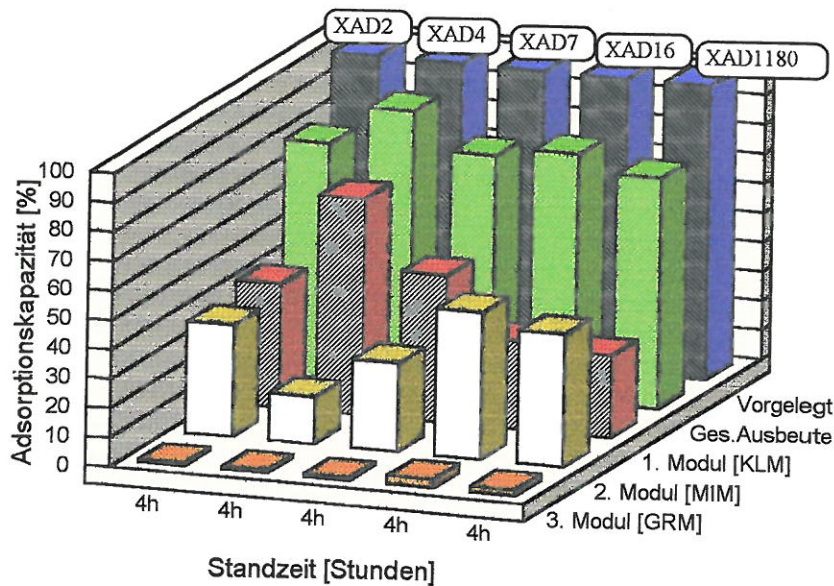


Abb. 19 Adsorptionskapazität Chlorbenzol

Wie die Graphik zeigt, wurden bei den Harztypen XAD 2, 7, 16 und 1180 starke Koadsorptionserscheinungen registriert. XAD 4 mit seiner spezifischen Oberfläche von 750 m²/g und einer relativ geringen Porengröße zeigte die beste Adsorptionsleistung.

Bei weiteren Untersuchungen zur Prozeßoptimierung wurde deshalb ausschließlich diese Harzkomponente verwendet.

Auf Grund der Koadsorptionserscheinungen wurde die Reihung der Module geändert, so daß das Beladevolumen des ersten Moduls auf ca.12 g erhöht wurde. Eine Staffelung der Reaktorvorlage zeigte ein Durchbruchverhalten bei ca. 300 µl Chlorbenzol/l Wasser.

Durch die konstruktive Möglichkeit einer modularen Kopplung läßt sich das Durchbruchverhalten von Chlorbenzol und somit auftretende Koadsorptionserscheinungen als unkritisch, hinsichtlich der Gebrauchsfähigkeit der Adsorberharzmodule, bewerten. Nach ca. 50 Anwendungen von Amberlite XAD 4 trat bei der GC- Analyse ein weiterer nichtidentifizierbarer Peak auf, der in Korrelation zum Chlorbenzolpeak steht. (Abb.20)

Um eine statistisch sichere Aussage zu erhalten, wurden diese Versuche mehrfach wiederholt, mit dem gleichen Ergebnis.

Als Ursache hierfür erscheint, daß der Sorptionsvorgang, auf Grund von Alterungsprozessen, zusätzlich durch Bildung einer chemischen Verbindung an der Oberfläche des Sorbens begleitet ist (Chemisorption).

Bei einer irreversiblen Bindung ist daher ein Nachlassen der Aktivität des Adsorberharzes vorprogrammiert.

Es ist daher empfehlenswert, ein neu konditioniertes Harz zu verwenden. Eine derartige Chemisorption, die bei dem "alten" XAD 4 auftrat, konnte bei der Verwendung des neuen Harzes nicht festgestellt werden.

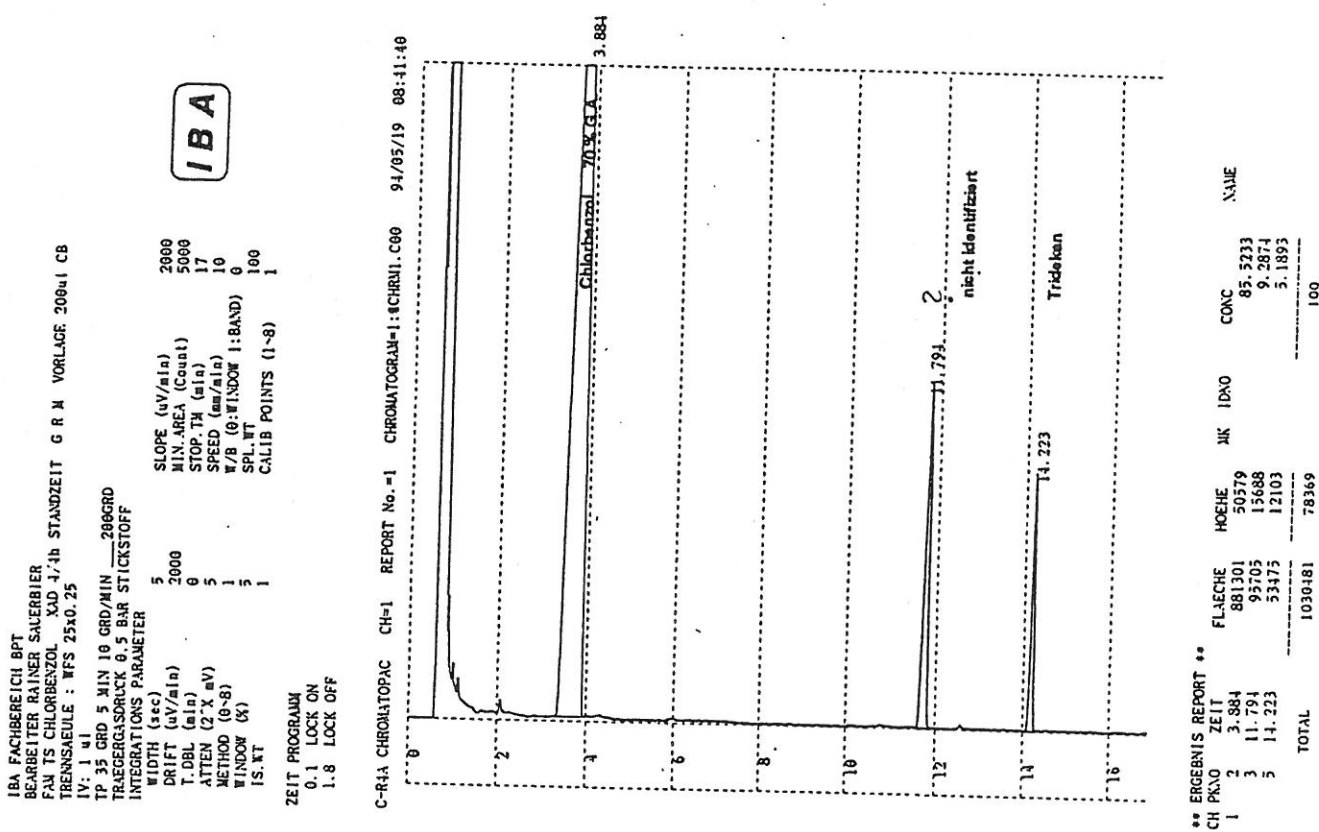


Abb.20 Gaschromatogramm Chlorbenzol

Die bisher beschriebenen Versuchsergebnisse machen deutlich, daß bei den verwendeten Adsorberharzen Sorptiv/ Sorbens- Wechselwirkungen auftreten. Sowohl das Ausmaß der Sorptivaufnahme der Adsorberharze als auch die bei hohen Konzentrationen auftretenden Koadsorptionserscheinungen lassen Rückschlüsse auf die innere Struktur der Harze zu.

Die Feststellung chemisorptiver Erscheinungen erlauben die Hypothese, daß während der Sorption Strukturveränderungen bei den Harzen auftreten können.

4.2.6 Versuchsreihe 7 - Toluol

Ein häufig auftretendes Emissionsproblem in der Abluft stellt Toluol dar und wurde deshalb als nächste Modells substanz gewählt.

Erste empirisch ermittelte Ergebnisse zum Adsorptionsverhalten sowie die Bestimmung der Durchbruchzeit von Toluol zeigen Parallelen zu den Versuchen mit Chlorbenzol.

Die Durchbruchzeit t_{DB} wurde nach der Gleichung (-5-) ermittelt. Bei geringen Mengen von Adsorberharz kam es schon nach relativ kurzer Zeit zum Durchbruch, jedoch konnte durch die serielle Anordnung der Module, die Länge und somit das Volumen an Sorbenspackung der Trennaufgabe (kleine Moleküle - hoher Diffusionskoeffizient) angepaßt werden.

Um eine optimale Beladung (Menge an Sorbens) der Module zu erreichen, ist die Höhe des unbenutzten Bettes (Length of Unused Bed, LUB) zu berechnen. [4]

Dieses kann für Toluol als Einzelkomponente mit Hilfe folgender Gleichung aus der Massenübergangszone (Mass Transfer Zone, MTZ) abgeschätzt werden.

$$LUB = \frac{L_{MTZ}}{2} = \frac{w_{MTZ}}{K_{eff}} \left(\frac{2 X_{mon}}{X_1} - 1 \right) \ln \left(\frac{1 - y_{Pr}}{y_{Pr}} \right) \quad (-6-)$$

Da diese Gleichung wiederum nur eine grobe Abschätzung bietet, wurden die Durchbruchkurven und somit die Länge des unbenutzten Bettes experimentell ermittelt. Die Abb.21 zeigt die ermittelten Durchbruchkurven von Toluol bei unterschiedlichen Mengen an Sorbens.

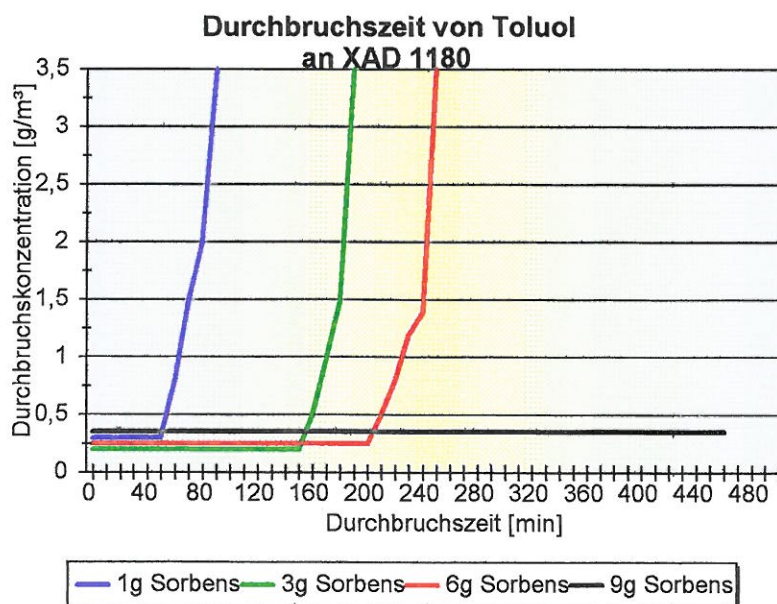


Abb. 21 Durchbruchkurven von Toluol an XAD 1180

Wie aus der Abb. 21 ersichtlich wird, konnte mit einer Adsorberharzmenge von 10 g die Vorlagemenge von 100 µl Toluol / 1 Wasser vollständig adsorbiert werden, so daß kein Durchbruch feststellbar war.

XAD 1180 wies die vergleichbar beste Adsorptionsleistung gegenüber Toluol auf. In der Abb. 22 sind die Adsorptionsleistungen aller getesteten Harze aufgeführt. (Anlagen 12,13)

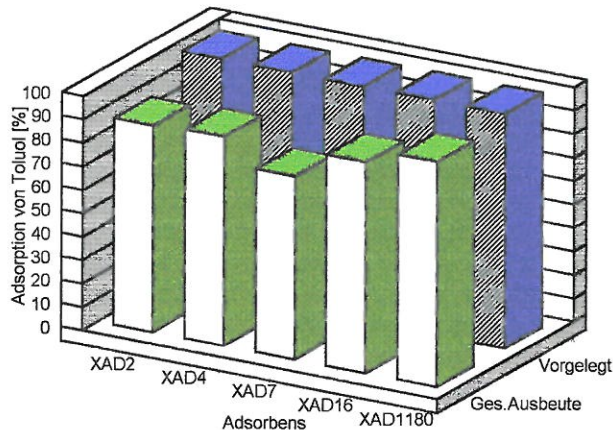


Abb.22 Adsorptionskapazität Toluol

4.2.7 Versuchsreihe 8 - Ternäres Gemisch

Da bei fermentativen bzw. technischen Prozessen meistens nicht nur eine, sondern mehrere Komponenten in einem Gas- oder Dampfgemisch auftreten, wurden in dieser Versuchsreihe Untersuchungen zur Mehrkomponentenadsorption durchgeführt. Diese besitzen in der Praxis eine größere Bedeutung als die bisher durchgeführten Untersuchungen zur Adsorption von Einzelkomponenten.

Das Ziel unserer Untersuchungen war es, eventuell auftretende Konkruenzerscheinungen bei ternären Gemischen, um die zur Verfügung stehenden Adsorptionsplätze des jeweiligen Adsorberharzes zu ermitteln. Als Modellsubstanz wurde hierzu ein ternäres Gemisch aus Toluol, Limonen und Campher für die Anreicherungsversuche eingesetzt.

Werden nicht nur eine sondern mehrere Komponenten adsorbiert, hat jede Einzelkomponente eine eigene Durchbruchskurve (Abb.23), die den Adsorptionsvorgang beschreibt.

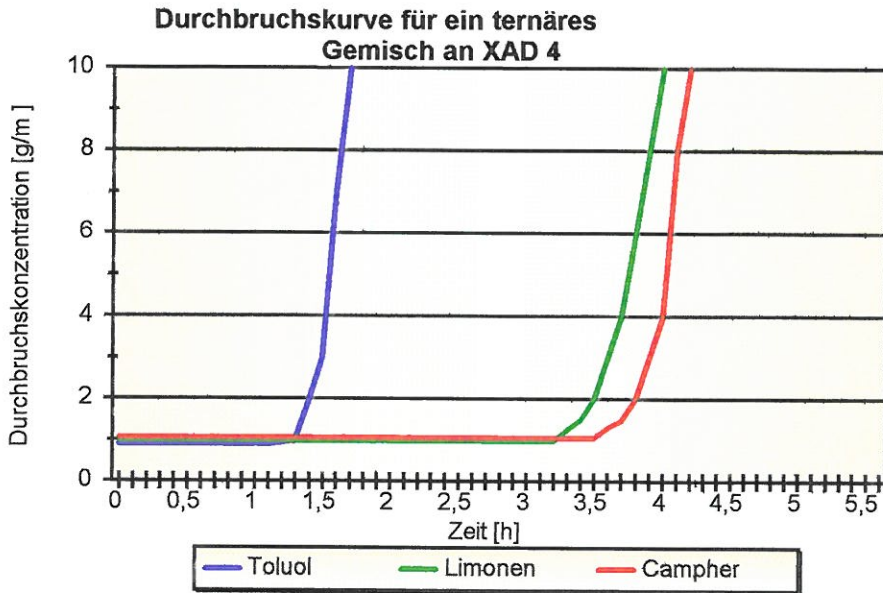


Abb.23 Durchbruchskurven der Komponenten Toluol, Limonen und Campher

Zu Beginn des Adsorptionsvorganges erfolgt die Beladung des Adsorberharzes mit den Komponenten entsprechend ihrer Diffusionsgeschwindigkeit und ihrer Konzentration in der Abluft. Hierbei erfolgt noch keine Gleichgewichtseinstellung. Wie ebenfalls aus der Abb.23 ersichtlich, besitzt jede Komponente eine andere Wanderungsgeschwindigkeit. Das hat zur Folge, daß Toluol mit der schnelleren Front zunächst ohne Rücksicht auf die nachfolgenden Komponenten Limonen und Campher, das zur Verfügung stehende Adsorberfestbett bis zu seiner Aufnahmesättigung beansprucht. Eine Änderung tritt dann ein, wenn Limonen als 2.Komponente adsorbiert wird und aufgrund seines größeren Molekulargewichts Toluol von den aktiven Zentren des Adsorbers verdrängt.

Durch die serielle Schaltung der Adsorbermodule konnte dieser Effekt nachgewiesen werden. (Abb.24)

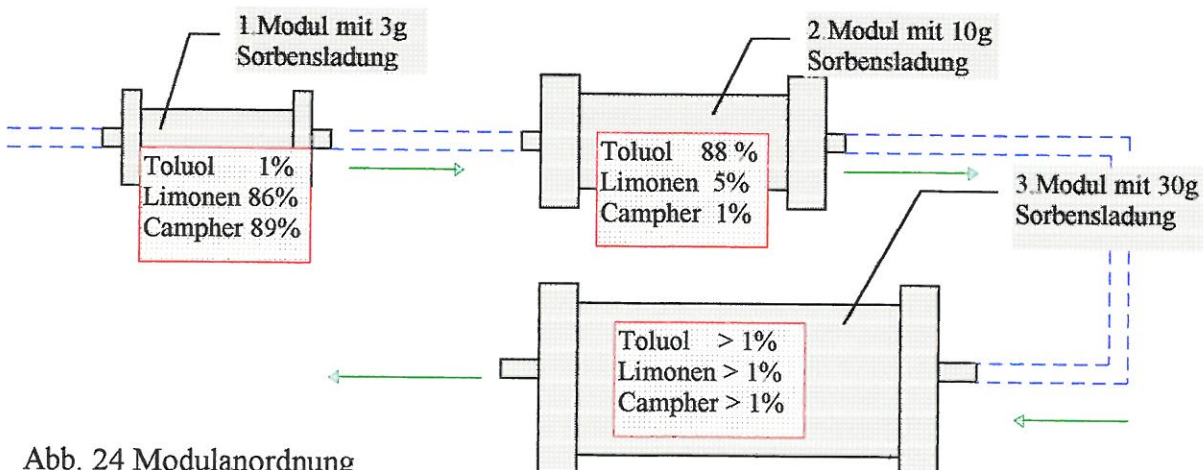


Abb. 24 Modulordnung

Wie aus der Abb.24 ersichtlich wird, konnten nach der Extraktion und der anschließenden Analytik nur geringe Spuren von Toluol auf dem ersten Modul zurückgehalten werden. Aufgrund der aufgetretenen Koadsorptionen von Toluol, welches eine geringere Bindungsenergie aufweist, wurde diese Komponente zum größten Teil auf dem 2. Modul adsorbiert.

Limonen und Campher zeigten aufgrund ihrer sehr ähnlichen physikochemischen Eigenschaften nur eine geringe gegenseitige Beeinflussung.

Durch die, wie bereits erwähnt, variable Kopplungsmöglichkeit der Adsorbermodule, lassen sich solche Effekte ebenfalls als unkritisch bewerten. Nach der Beladung eines Adsorbermoduls kann jederzeit auf ein anderes, z.B. zwischenzeitlich regeneriertes Modul, umgeschaltet werden.

Die GC- Applikationen sind der Anlage 14 zu entnehmen.

Versuchsreihe 9 - Formaldehyd

In dieser Versuchsreihe wurde Formaldehyd als nächste ökotoxikologisch relevante Substanz und dessen Adsorptions- und Desorptionsverhalten untersucht. Formaldehyd wird z.B. in der chemischen und pharmazeutischen Industrie als Reaktionskomponente in der Herstellung größerer, meist komplexer Moleküle verwendet und kommt weiterhin in einer Vielzahl anderer technischer Herstellungsprozesse als Komponente vor.

Aufgrund der gegenwärtig in der Bundesrepublik Deutschland geltenden Vorschriften ist die maximale Arbeitsplatzkonzentration von Formaldehyd mit 1 ppm festgesetzt.

Zum Nachweis der Adsorptionsfähigkeit der Adsorbermodule wurde eine 35 %ige Formalinlösung in den Fermenter eingebracht und unter Einstellung der Parameter Temperatur (50°C) und Volumenstrom (25l/h) die flüchtige Komponente über die Abluftstrecke zur Sorbenspackung transportiert.

Die Desorption der Adsorberharze und die Analytik wird, wie nachfolgend beschrieben, durchgeführt. Da sich die Detektion mittels FID als nicht geeignete Analysenmethode zeigte, wurde der Nachweis photometrisch durchgeführt.

Hierzu wurden zunächst die gesättigten Adsorberharze in einem Erlenmeyerkolben eingewogen und pro Gramm Sorbens 100 ml destilliertes Wasser zugesetzt. Anschließend wird diese Suspension ca. 60 min im Wasserbad erwärmt und die so erhaltende Extraktionslösung ($V_1=100$ ml) abgesaugt und filtriert.

Von dieser Extraktionslösung werden 5 ml Probelösung pipettiert und mit 5 ml Acethylaceton versetzt. Freier Formaldehyd reagiert mit Acethylaceton nach dem Mechanismus einer Aldolreaktion zu einem gelben Farbstoff, der nach Aufnahme des Adsorptionsspektrums des wässrigen Extrakts der Probe bei 412 - 415 nm photometriert wird. (Siehe Anlage 15)

Die Methode ist so ausgelegt, daß Formaldehyd zwischen 0,5 µg bis ca. 0,05 µg als untere Grenze bestimmbar ist. Um diese Grenzen einhalten zu können, mußte durch einige Vorversuche eine Eichkurve aufgenommen werden und das zur Analyse notwendige (evtl. zu verdünnende) Volumen der zu untersuchenden Lösung ermittelt werden.

Da aufgrund der relativ hohen Vorlagekonzentration von Formaldehyd die Extraktionslösung vor dem Photometrieren verdünnt werden mußte, sind entsprechende Verdünnungsfaktoren in die folgende Gleichung einzusetzen.

Berechnung

$$\frac{(E - E_0)}{F \cdot d \cdot W} \cdot V_4 = \text{mg Formaldehyd/ g Probe} \quad (-7-)$$

E = Extinktion der Meßlösung

E₀ = Extinktion der Blindprobe

V₄ = Gesamtverdünnungsvolumen in ml

$$V_4 = \frac{V_1 \cdot V_3}{V_2}$$

mit V₁ = Volumen der Extraktionslösung

V₂ = abpipettiertes Teilvolumen

V₃ = Gesamtvolumen der Meßlösung

F = Eichfaktor (1ml/1mg · 1cm)

d = Schichtdicke in cm

W = Probeneinwaage in g

Diese dargestellte Analysenmethode ist eine Überarbeitung der englischen Übersetzung entsprechend dem "Harmful Substance Containing Household Produkts Control Law". [8]

Die bisher durchgeführten Versuche belegen, daß die getesteten Harze eine hohe Effizienz bezüglich der Aufnahme von Formaldehyd aufweisen. Da die Versuchsreihe noch nicht abgeschlossen ist, läßt sich eine entgültige Bewertung noch nicht vornehmen.

5. Bisherige Ergebnisse

Sowohl anorganische als auch organische gasförmige Schadstoffe lassen sich aus einem Abgas bzw. Fermenterabluftstrom durch das beschriebene Verfahren entfernen. Darüber hinaus bietet es die Möglichkeit, den Schadstoff bei der Regenerierung wiederzugewinnen.

Die Auswahl eines geeigneten Adsorberharzes sowie die Festlegung der Betriebsbedingungen hängen entscheidend vom Adsorptionsgleichgewicht ab. Ohne Kenntnis der Adsorptionsgleichgewichte läßt sich die Effizienz eines Adsorptionsverfahrens nicht beurteilen. Im Gegensatz zu Dampf/Flüssigkeits-Gleichgewichten gibt es, wie in der Literatur beschrieben, kaum allgemeingültige Vorausberechnungsmethoden für Adsorptionsgleichgewichte, sie müssen experimentell ermittelt werden.

Die bisher erörterten experimentellen Resultate zeigen, daß die Adsorberharzmodule an bestimmte Trennaufgaben optimal angepaßt werden können, wenn die Zusammenhänge zwischen Versuchsbedingungen, Struktur und Sorptionseigenschaften bekannt sind.

Untersuchungen der Einflußparameter haben belegt, daß verschiedene Adsorptionsmechanismen beeinflusbar sind.

So darf davon ausgegangen werden, daß die Adsorptionskapazität mit steigenden Temperaturen abnimmt und hohe Feuchten sich bei polaren Adsorberharzen aufgrund von Wasserdampfadsorptionen negativ auswirken.

Auf Grund dieser Feststellung ist das Harz in einem trockenen und temperierten Zustand zu halten, da bei einem Feuchtegehalt größer 60 % mit einer Minderung der Aufnahmekapazität zu rechnen ist.

Gegenüber den polyaromatischen Adsorberharzen zeigte Amberlite XAD 7 (Acrylester) starkes Quellverhalten beim Übergang vom trockenen Polymerisat zu einem erhöhten Feuchtegehalt, so daß sich Veränderungen der Polymerstruktur in Verbindung mit Sorptivlösungen ableiten lassen.

Weiterhin hat sich gezeigt, daß die Wiederfindungsrate der an ein Adsorbens gebundenen Substanz von der spezifischen Oberfläche, der inneren Struktur sowie der Konzentration an Sorptivmolekülen in der Abluft abhängig ist.

Ableitend daraus ist es empfehlenswert, bei niedrig siedenden Stoffen mit einem geringen Molekulargewicht auf ein Adsorberharz mit geringer Porosität zurückzugreifen, wobei bei höhermolekularen Komponenten Adsorberharze mit großer Porosität zu bevorzugen sind.

Die geometrische Gestaltung bzw. die Länge des Adsorberfestbettes ist so zu wählen, daß ein Modul mit einem relevanten Verhältnis von Durchmesser zu Höhe entsteht. Wenn ein oder mehrere Schadstoffkomponenten am Austritt des Adsorbermoduls durchbrechen, d.h. unzulässig hohe Schadstoffkonzentrationen in der Abluft auftreten, ist dieser auf ein oder mehrere Module umzuschalten. Bei bekannten Abluftkonzentrationen steigt damit die Durchbruchzeit mit der Festbettlänge oder -höhe an. Die Adsorption und Desorption erfolgt im gleichen Modul, so daß beim quasi-kontinuierlichen Gebrauch mindestens zwei Module eingesetzt werden müssen.

Da in der Praxis häufig nicht nur eine, sondern mehrere Komponenten in der Abluft auftreten können, ist eine Berechnung der Durchbruchskurve von Zwei- oder Mehrkomponentengemischen vorzunehmen.

Im allgemeinen werden mehrere Komponenten bei einem binären Gemisch adsorbiert. Durch die Wanderung der Stoffübergangszone kommt es dann jedoch zu einem Verdrängen der schwächer adsorbierten Komponente durch die stärker adsorbierte Komponente. Am Modulusauslaß kann es deshalb zu einem Überschwingen der schwächer adsorbierbaren Komponente kommen.

Führt man somit eine Abschätzung des Adsorptionsvermögens in Abhängigkeit zur Beladungsmenge durch, so führen hohe Konzentrationen zu Koadsorptionsprozessen, die sich durch die konstruktive Gestaltung der Adsorberharzmodule und deren variablen Kopplungsmöglichkeiten als unkritisch bewerten lassen.

Die Adsorption geringer Schadstoffkonzentrationen kann durch Adsorberharze ebenfalls sehr effizient erfolgen. Die Adsorptionskapazität der Adsorberharzmodule liegt hierbei durchschnittlich über 80 %, so daß ein hohes Aufnahmevermögen auch bei niedrigen Eingangskonzentrationen nachgewiesen wurde und sich die geometrische Gestaltung und Dimensionierung der Rückhaltekolonne als richtig bestätigten.

Die Elution der Module mittels Soxlethextraktion (Elutionsmittel Diethylether) zeigte eine hohe Selektivität für die abzuscheidenden Komponenten und eine gute Regenerierbarkeit der Harze.

Die getesteten Harzkomponenten zeichnen sich durch eine Langzeitstabilität aus, jedoch ist eine turnusmäßige Erneuerung nach ca. 50 Anwendungen empfehlenswert.

Wie die Ergebnisse zur Adsorptionskapazität zeigen, sind die Unterschiede in der Sorbierbarkeit der einzelnen Substanzen verschieden stark ausgeprägt.

6. Ausblick und Zielsetzung für die Arbeiten im Jahr 1995

Um eine endgültige Bewertung zur Auswahl geeigneter Sorbenspackungen durchführen zu können, sind deshalb weitere experimentelle und theoretische Untersuchungen zur Aufnahme von Adsorptionsisothermen und dem Durchbruchverhalten verschiedener Adsorberharze durchzuführen.

Weiterhin sind Versuche mit anderen regenerativen Verfahren zur Desorption geplant. Da die Kinetik (Adsorptionsgeschwindigkeit) wesentliche Einflüsse auf die Adsorption hat, müssen weiterführende Untersuchungen zum Diffusionsverhalten (Ermittlung von Stoffübergangskoeffizienten, Diffusionskoeffizienten), Porenform und Verteilung, Art und Konzentration von Adsorptiven sowie der Strömungsgeschwindigkeit durchgeführt werden. Hierbei ist noch zu klären, ob die Transportvorgänge aus der Gasphase in das Adsorbens hinein damit überhaupt richtig beschrieben werden können.

Um zu klären, welcher Transportmechanismus in den Poren eines Adsorbens auftritt, wurde wie bereits beschrieben, die Temperaturabhängigkeit untersucht.

Dabei besteht die Schwierigkeit, daß sich die verschiedenen Mechanismen in der Gas- und der bereits sorbierten Phase überlagern und zudem ein aus Messungen zu ermittelnder Diffusionskoeffizient in starkem Maße durch die Form der Adsorptionsisotherme und deren Temperaturabhängigkeit bestimmt wird.

Um diesen Diffusionskoeffizienten zu ermitteln ist es notwendig, die bisher nur partiell durchgeführten Untersuchungen zum Druckverlust bei durchströmten Festbetten weiterzuführen.

Da man die Adsorption von Gasgemischen je nach den Adsorptionsbedingungen 3 Effekte (sterischer, kinetischer und Gleichgewichtseffekt) zuordnen kann, soll durch weiterführende Untersuchungen ein Algorithmus zur selektiven Trennung von Gasgemischen bzw. eine Anreicherung von Gasen erarbeitet werden.

Bezugnehmend auf andere Applikationsmöglichkeiten sind weitere Untersuchungen zur adsorptiven Abtrennung von geruchsintensiven Stoffen oder organischer Substanzgemische, die eine ökotoxikologische Relevanz darstellen, geplant.

Bei Geruchsstoffen handelt es sich meistens um organische Substanzgemische unbekannter Zusammensetzung. Sie sind in Abgasen nur in Spuren vorhanden, müssen aber wegen ihrer Geruchsbelästigung oder ihrer toxischen Wirkung aus der Abluft entfernt werden. Die Minderung von Geruchsstoffen ist somit eine typische Spurenstofftechnologie und kann als ein weiteres Applikationsfeld für den Einsatz von Adsorberharzmodulen angesehen werden.

7. Formelzeichen

X_o	[g/g]	Gleichgewichtsbeladung
a	[bar ^{-b}]	Freundlichkoeffizient
$1/m$	[-]	Freundlichexponent
P	[bar]	Partialdruck
t_{DB}	[s]	Durchbruchzeit
H	[m]	Festbettlänge
w_o	[m/s]	Leerrohrgeschwindigkeit
c_o	[g/m ³]	Abluftkonzentration
p_s	[g/m ³]	Schüttungsdichte
ϵ_s	[-]	Porosität
L_{MTZ}	[m]	Länge der Stoffübergangszone
w_{MTZ}	[m/s]	Wanderungsgeschwindigkeit der Massenübergangszone
X_{mon}	[g/g]	monomolekulare Beladung

8. Literaturverzeichnis

- [1] G.Baumbach, Entstehung, Ausbreitung und Wirkung von Luftverunreinigungen, Springer Verlag Heidelberg (1993)
- [2] Autorenkollektiv, BIA- Report Beurteilung von Arbeitsplätzen Berlin (1994)
- [3] Autorenkollektiv, Lehrbuch für Technische Chemie Berlin (1984)
- [4] Cornel,P. Untersuchungen zur Sorption organischer Wasserinhaltsstoffe, Diss. Univ. Karlsruhe
- [5] Autorenkollektiv, VDI Bericht 1034, Fortschritte bei der thermischen,katalytischen,sorptiven und biologischen Abgasreinigung
- [6] Schomburg,G. Gaschromatographie, Verlag Chemie Weinheim (1974)
- [7] Krill,H. Adsorptive Abgasreinigung Frankfurt
- [8] Analysenmethode der Bayer AG zur Bestimmung von Formaldehyd (2079/017/020)

9. Anlagen

- [Anlage 1] Versuchsbedingungen Versuchsreihe 1- Limonen FAM 1..9
[Anlage 1a] Quantifizierung der Versuchsreihe 1 FAM 1..9
- [Anlage 2] Versuchsbedingungen Versuchsreihe 1- Limonen FAM 10..18
[Anlage 2a] Quantifizierung der Versuchsreihe 1 FAM 10..18
- [Anlage 3] GC- Applikation Versuchsreihe 1
- [Anlage 4] Versuchsbedingungen Versuchsreihe 2- D-Campher
[Anlage 4a] Quantifizierung der Versuchsreihe 2 FAM 1..9
- [Anlage 5] GC- Applikation Versuchsreihe 2
- [Anlage 6] Versuchsbedingungen Versuchsreihe 3- Naphthalin FAM 1..9
[Anlage 6a] Quantifizierung der Versuchsreihe 3 FAM 1..9
- [Anlage 7] Versuchsbedingungen Versuchsreihe 3- Naphthalin FAM 10..18
[Anlage 7a] Quantifizierung der Versuchsreihe 3 FAM 10..18
- [Anlage 8] GC- Applikation Versuchsreihe 3
- [Anlage 9] Versuchsbedingungen Versuchsreihe 6- Chlorbenzol FAM 1..9
[Anlage 9a] Quantifizierung der Versuchsreihe 6 FAM 1..9
- [Anlage 10] Versuchsbedingungen Versuchsreihe 6- Chlorbenzol FAM 10..18
[Anlage 10a] Quantifizierung der Versuchsreihe 6 FAM 10..18
[Anlage 11] GC- Applikation Versuchsreihe 6
- [Anlage 12] Versuchsbedingungen Versuchsreihe 7- Toluol
[Anlage 12a] Quantifizierung der Versuchsreihe 7
- [Anlage 13] GC- Applikation Versuchsreihe 7
- [Anlage 14] GC- Applikation- ternäres Gemisch
- [Anlage 15] Adsorptionsspektrum Formaldehyd

Versuchsreihe 1 FAM 1...9

Anlage 1

Modellsubstanz Limonen

<u>Versuchsbedingungen</u>	<u>FAM 1</u>	<u>FAM 2</u>	<u>FAM 3</u>
Reaktorvorlage [ul/l]	100	100	100
Luftdurchsatz [l/h]	30	30	70
Temperatur [°C]	40	25	30
Drehzahl [rpm]	300	400	600
Reaktorkozept	beg.RK	beg.RK	beg.RK
Module	KLM;MIM;GRM	GRM;MIM;KLM	MIM;GRM;KLM
Füllungsgrad [g]	1,5 7,15 16,5	17,5 8,5 1,85	8,0 17,3 1,8
Adsorber	XAD 7 trocken	XAD 7 trocken	XAD 7 trocken
Versuchsdauer	7 d	6 d	20 d

<u>Versuchsbedingungen</u>	<u>FAM 4</u>	<u>FAM 5</u>	<u>FAM 6</u>
Reaktorvorlage [ul/l]	100	100	100
Luftdurchsatz [l/h]	50	25	50
Temperatur [°C]	30	30	22
Drehzahl [rpm]	-	-	300
Reaktorkozept	BS	BS	beg.RK
Module	GRM;MIM;KLM	GRM;MIM;KLM	GRM;MIM;KLM
Füllungsgrad [g]	18,0 7,5 1,6	17,5 8,5 1,65	16,7 8,0 1,6
Adsorber	XAD 7 feucht	XAD 7 feucht	XAD 7 trocken
Versuchsdauer	3d	4d	24 d

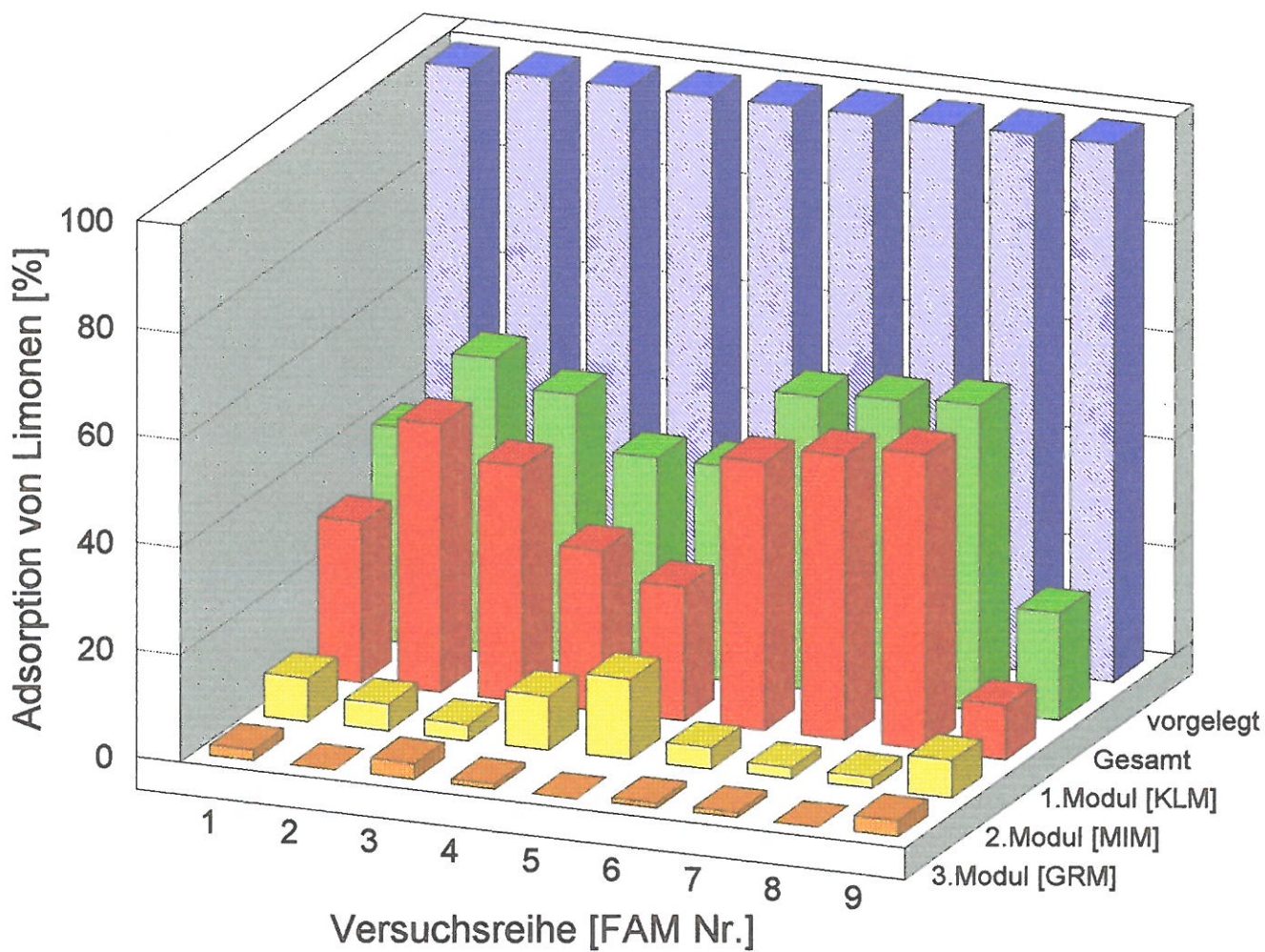
<u>Versuchsbedingungen</u>	<u>FAM 7</u>	<u>FAM 8</u>	<u>FAM 9</u>
Reaktorvorlage [ul/l]	100	100	100
Luftdurchsatz [l/h]	50	60	20
Temperatur [°C]	25	20	35
Drehzahl [rpm]	500	600	300
Reaktorkozept	beg.RK	beg.RK	beg.RK
Module	GRM;MIM;KLM	KLM;MIM;GRM	GRM;MIM;KLM
Füllungsgrad [g]	18,5 8,5 1,6	1,7 8,6 19,0	26,3 18,0 3,6
Adsorber	XAD 7 trocken	XAD 7 trocken	XAD 7 naß

BS - Blasensäule , beg.RK - begaster Rührkessel, PLM - Plexiglasmodul

GRM - großes Edelstahlmodul ,MIM -mittleres Edelstahlmodul , KLM - kleines Edelstahlmodul

Quantifizierung der Versuchsreihe 1 FAM 1..9
Modellsubstanz Limonen

Anlage 1a



Versuchsreihe 1 FAM 10...18

Anlage 2

<u>Versuchsbedingungen</u>	<u>FAM 10</u>	<u>FAM 11</u>	<u>FAM 12</u>
Luftdurchsatz [l/h]	30	50	50
Temperatur [°C]	40	30	30
Drehzahl [rpm]	300	300	300
Reaktorkozept	beg.RK	beg.RK	beg.RK
Module	KLM;MIM;GRM	GRM;MIM;KLM	GRM;MIM;KLM
Füllungsgrad [g]	2,5 11,1 28,5	27,5 12,5 2,85	26,5 10,5 2,5
Adsorber	XAD 2 trocken	XAD 16 trocken	XAD 1180
Versuchsdauer	5 d	24 d	24 d

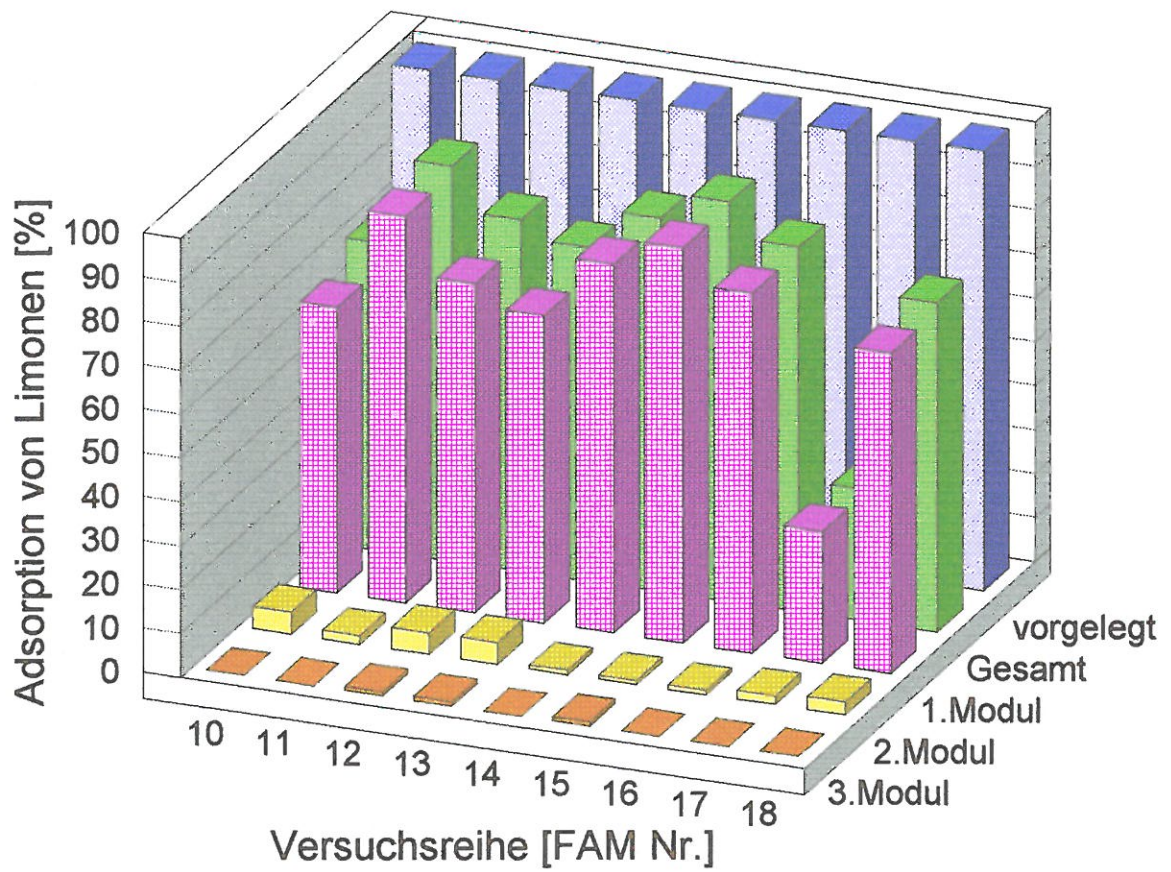
<u>Versuchsbedingungen</u>	<u>FAM 13</u>	<u>FAM 14</u>	<u>FAM 15</u>
Luftdurchsatz [l/h]	50	50	50
Temperatur [°C]	30	30	22
Drehzahl [rpm]	-	300	600
Reaktorkozept	BS	beg.RK	beg.RK
Module	GRM;MIM;KLM	GRM;MIM;KLM	GRM;MIM;KLM
Füllungsgrad [g]	18,0 7,5 1,6	25,0 10,5 2,5	26,7 12,0 2,6
Adsorber	XAD 2 feucht	XAD 1180	XAD 16 trocken
Versuchsdauer	5 d	24 d	24 d

<u>Versuchsbedingungen</u>	<u>FAM 16</u>	<u>FAM 17</u>	<u>FAM 18</u>
Luftdurchsatz [l/h]	50	60	60
Temperatur [°C]	25	30	30
Drehzahl [rpm]	500	300	300
Reaktorkozept	beg.RK	beg.RK	beg.RK
Module	PLM	PLM	PLM
Füllungsgrad [g]	50,0	80	80
Adsorber	XAD 2	XAD 7 naß	XAD 7 trocken
Versuchsdauer	5 d	24 d	24 d

BS - Blasensäule , beg.RK - begaster Rührkessel, PLM - Plexiglasmodul

Quantifizierung der Versuchsreihe 1 FAM 10..18
Modellsubstanz Limonen

Anlage 2a



GC - Applikation zur Bestimmung der Adsorptionskapazität von Limonen

Anlage 3

Lösungsmittel	Diethylether
Trennsäule	DBWAX 30 x 0,32
Injektionsvolumen	1 ul Splittlos
Trägergas	150 kPa Stickstoff
Temperaturprofil	70°C 2 min - 8°C/min --200°C 10 min
Detektor	FID 220°C
Injektor	200°C
interner Standard	n-Tridecan

repräsentatives Chromatogramm

```

** ANALYSEN FILE ** RSI
IUA HEILIGENSTADT FACHBEREICH BPT
FAM LIMONEN 100 ul/l
TRENNSAULE : DBWAX 30 x 0,32
INJEKTIONSVOLUMINA : 1 ul
SPLIT : SPLITTLOS
TRAEGERGAS : 150 kPa STICKSTOFF
TEMP. PROG : ISOTHERM 70_2min_8GRD/min_200GRD
DETEKTOR : FID 220 GRD
INJEKTOR : 220 GRD
INTEGRATIONS PARAMETER
WIDTH (sec)          5      SLOPE (uV/min)      2000
DRIFT (uV/min)       2000   MIN. AREA (Count)  5000
T. DBL (min)         0      STOP. TM (min)     10
ATTEN (2 X mV)      5      SPEED (mm/min)    10
METHOD (0-8)        1      W/B (0:WINDOW 1:BAND) 0
WINDOW (%)          5      SPL. WT           100
IS. WT              1      CALIB POINTS (1-8)  1

ZEIT PROGRAMM
0.2 LOCK ON
1.8 LOCK OFF
  
```

C-R4A CHROMATOPAC CH=1 REPORT No.=1 CHROMATOGRAM=1:@CHRM1.C00 93/03/24 15:11:05



CH PKNO	ZEIT	FLAECHE	HOECHE	IK	IDNO	CONC	NAME
1	3.196	1759	679			0.996	
2	3.78	113433	43669			64.2307	
3	8.822	61410	18147			34.7732	
TOTAL						176602	62494
							100

Versuchsreihe 2 FAM 1...9

Anlage 4

Modellsubstanz D-Campher

<u>Versuchsbedingungen</u>	<u>FAM 1</u>	<u>FAM 2</u>	<u>FAM 3</u>
Reaktorvorlage [mg/l]	100	100	100
Luftdurchsatz [l/h]	25	50	50
Temperatur [°C]	25	30	30
Drehzahl [rpm]	200	300	300
Reaktorkozept	beg.RK	beg.RK	beg.RK
Module	KLM;MIM;GRM	GRM;MIM;KLM	KLM;MIM;GRM
Füllungsgrad [g]	2,5 11,1 28,5	27,5 12,5 2,85	2,5 10,5 29,5
Adsorber	XAD 2 trocken	XAD 16 trocken	XAD 1180
Versuchsdauer	5 d	3 d	4 d

<u>Versuchsbedingungen</u>	<u>FAM 4</u>	<u>FAM 5</u>	<u>FAM 6</u>
Reaktorvorlage [mg/l]	100	100	100
Luftdurchsatz [l/h]	50	50	50
Temperatur [°C]	30	30	22
Drehzahl [rpm]	-	300	600
Reaktorkozept	BS	beg.RK	beg.RK
Module	KLM;MIM;GRM	KLM;MIM;GRM	KLM;MIM;GRM
Füllungsgrad [g]	2,4 10,1 30,0	2,5 10,6 29,5	2,5 11,5 28,5
Adsorber	XAD 2	XAD 1180	XAD 16
Versuchsdauer	5 d	5 d	5 d

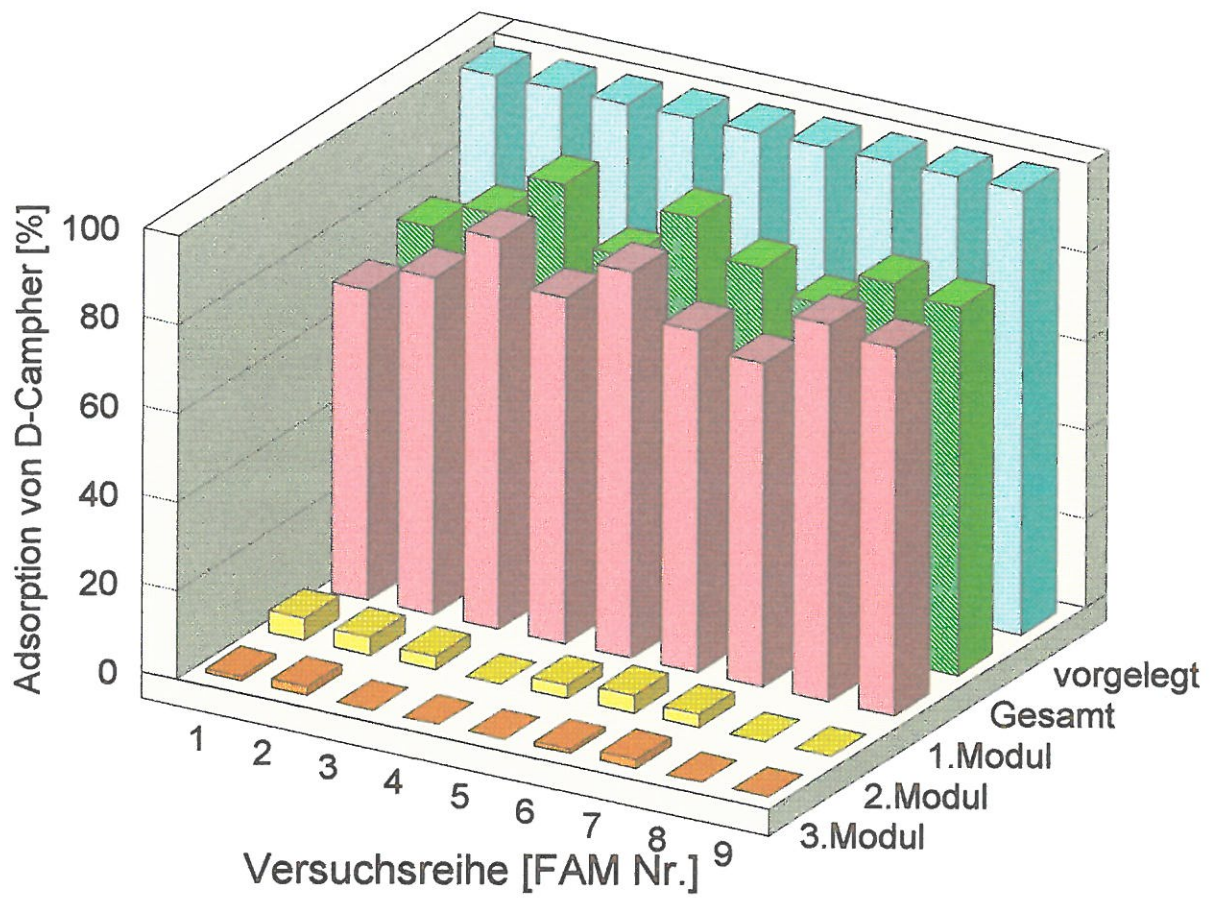
<u>Versuchsbedingungen</u>	<u>FAM 7</u>	<u>FAM 8</u>	<u>FAM 9</u>
Reaktorvorlage [mg/l]	200	200	200
Luftdurchsatz [l/h]	50	60	60
Temperatur [°C]	25	30	30
Drehzahl [rpm]	500	300	300
Reaktorkozept	beg.RK	beg.RK	beg.RK
Module	KLM;MIM;GRM	PLM	PLM
Füllungsgrad [g]	2,9 10,1 28,5	80	80
Adsorber	XAD 2	XAD 7	XAD 7
Versuchsdauer	5 d	24 d	24 d

BS - Blasensäule , beg.RK - begaster Rührkessel, PLM - Plexiglasmodul

GRM - großes Edelstahlmodul ,MIM -mittleres Edelstahlmodul , KLM - kleines Edelstahlmodul

Quantifizierung der Versuchsreihe 2
Modellsubstanz D-Campher

Anlage 4a

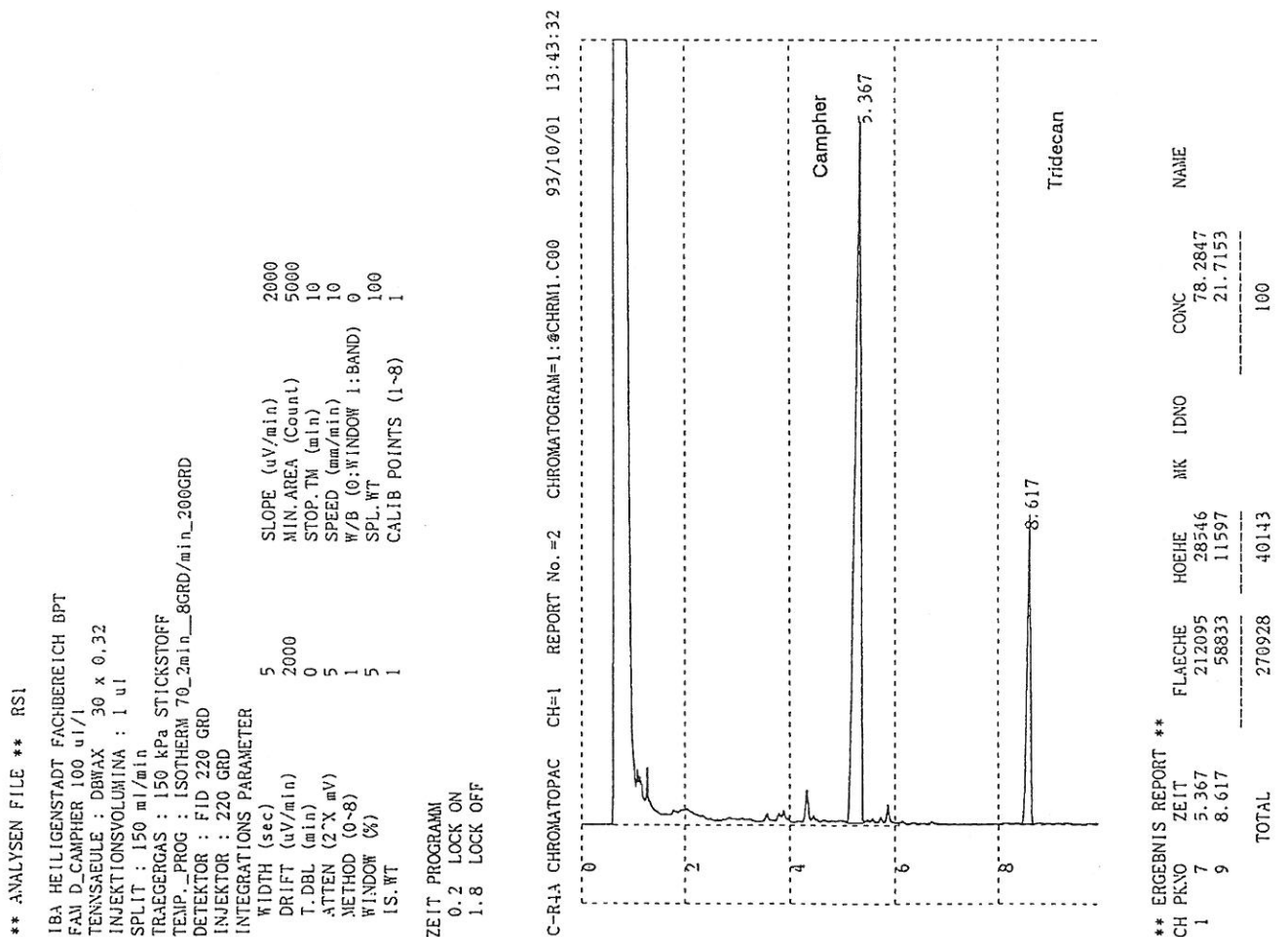


GC - Applikation zur Bestimmung der Adsorptionskapazität von D-Campher

Anlage 5

Lösungsmittel Diethylether
 Trennsäule DBWAX 30 x 0,32
 Injektionsvolumen 1 ul
 Splitt 150 ml/min
 Trägergas 150 kPa Stickstoff
 Temperaturprofil 70°C 2 min - 8°C/min --200°C 10 min
 Detektor FID 220°C
 Injektor 200°C
 interner Standard n-Tridecan

repräsentatives Chromatogramm



Versuchsreihe 3 FAM 1...9

Anlage 6

Modellsubstanz Naphthalin gelöst in Dimethylsulfoxid

<u>Versuchsbedingungen</u>	<u>FAM 1</u>	<u>FAM 2</u>	<u>FAM 3</u>
Reaktorvorlage [ul/l]	100	100	100
Luftdurchsatz [l/h]	25	25	25
Temperatur [°C]	37	37	37
Drehzahl [rpm]	200	400	400
Reaktorkozept	beg.RK	beg.RK	beg.RK
Module	KLM;MIM;GRM	KLM;MIM;GRM	KLM;MIM;GRM
Füllungsgrad [g]	3,7 14,6 42,5	3,45 14,0 42,1	3,1 14,8 43,2
Adsorber	XAD 2 (70%r.F.)	XAD 4 (60%r.F.)	XAD 4 (65%r.F.)
Versuchsdauer	7 h	7 h	4 d

<u>Versuchsbedingungen</u>	<u>FAM 4</u>	<u>FAM 5</u>	<u>FAM 6</u>
Reaktorvorlage [ul/l]	100	100	100
Luftdurchsatz [l/h]	25	25	25
Temperatur [°C]	37	37	37
Drehzahl [rpm]	400	400	400
Reaktorkozept	beg.RK	beg.RK	beg.RK
Module	KLM;MIM;GRM	KLM;MIM;GRM	KLM;MIM;GRM
Füllungsgrad [g]	3,0 13,8 44,1	3,1 14,8 43,2	3,5 14,5 44,1
Adsorber	XAD 7 (60%r.F.)	XAD 16 (72%r.F.)	XAD 1180 (65%r.F.)
Versuchsdauer	7 h	7 h	7 h

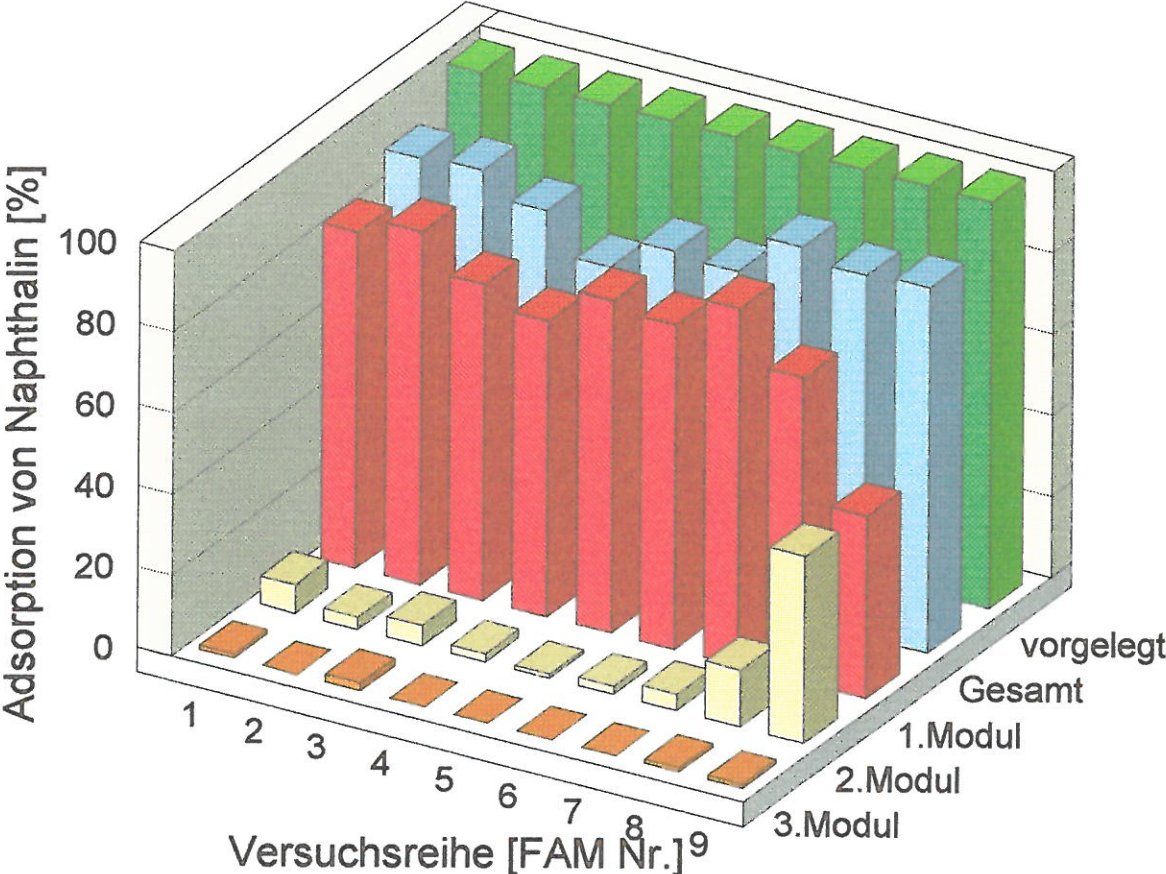
<u>Versuchsbedingungen</u>	<u>FAM 7</u>	<u>FAM 8</u>	<u>FAM 9</u>
Reaktorvorlage [ul/l]	200	300	500
Luftdurchsatz [l/h]	50	50	50
Temperatur [°C]	50	50	50
Drehzahl [rpm]	500	300	300
Reaktorkozept	beg.RK	beg.RK	beg.RK
Module	KLM;MIM;GRM	MIM;KLM;GRM	GRM;MIM;KLM
Füllungsgrad [g]	3,4 13,1 38,5	14,5 3,0 40,0	44,0 14,2 3,2
Adsorber	XAD 2	XAD 2	XAD 2
Versuchsdauer	16 h	16 h	16 h

BS - Blasensäule , beg.RK - begaster Rührkessel, PLM - Plexiglasmodul

GRM - großes Edelstahlmodul ,MIM -mittleres Edelstahlmodul , KLM - kleines Edelstahlmodul

Quantifizierung der Versuchsreihe 3 FAM 1..9
Modellsubstanz Naphthalin

Anlage 6a



Versuchsreihe 3 FAM 10...18

Anlage 7

Modellsubstanz Naphthalin gelöst in Dimethylsulfoxid

<u>Versuchsbedingungen</u>	<u>FAM 10</u>	<u>FAM 11</u>	<u>FAM 12</u>
Reaktorvorlage [ul/l]	100	100	100
Luftdurchsatz [l/h]	25	30	30
Temperatur [°C]	37	37	37
Drehzahl [rpm]	400	400	400
Reaktorkozept	beg.RK	beg.RK	beg.RK
Module	KLM;MIM;GRM	KLM;MIM;GRM	KLM;MIM;GRM
Füllungsgrad [g]	3,7 14,6 42,5	3,45 14,0 42,1	3,1 14,8 43,2
Adsorber	XAD 2 (72%r.F.)	XAD 4 (75%r.F.)	XAD 4 (65%r.F.)
Versuchsdauer	7 h	7 h	4 d

<u>Versuchsbedingungen</u>	<u>FAM 13</u>	<u>FAM 14</u>	<u>FAM 15</u>
Reaktorvorlage [ul/l]	100	100	300
Luftdurchsatz [l/h]	40	40	50
Temperatur [°C]	37	37	37
Drehzahl [rpm]	400	400	400
Reaktorkozept	beg.RK	beg.RK	beg.RK
Module	KLM;MIM;GRM	KLM;MIM;GRM	KLM;MIM;GRM
Füllungsgrad [g]	3,1 13,4 44,1	3,5 14,8 42,2	3,5 13,5 42,5
Adsorber	XAD 7 (60%r.F.)	XAD 16 (75%r.F.)	XAD 1180 (65%r.F.)
Versuchsdauer	7 h	7 h	7 h

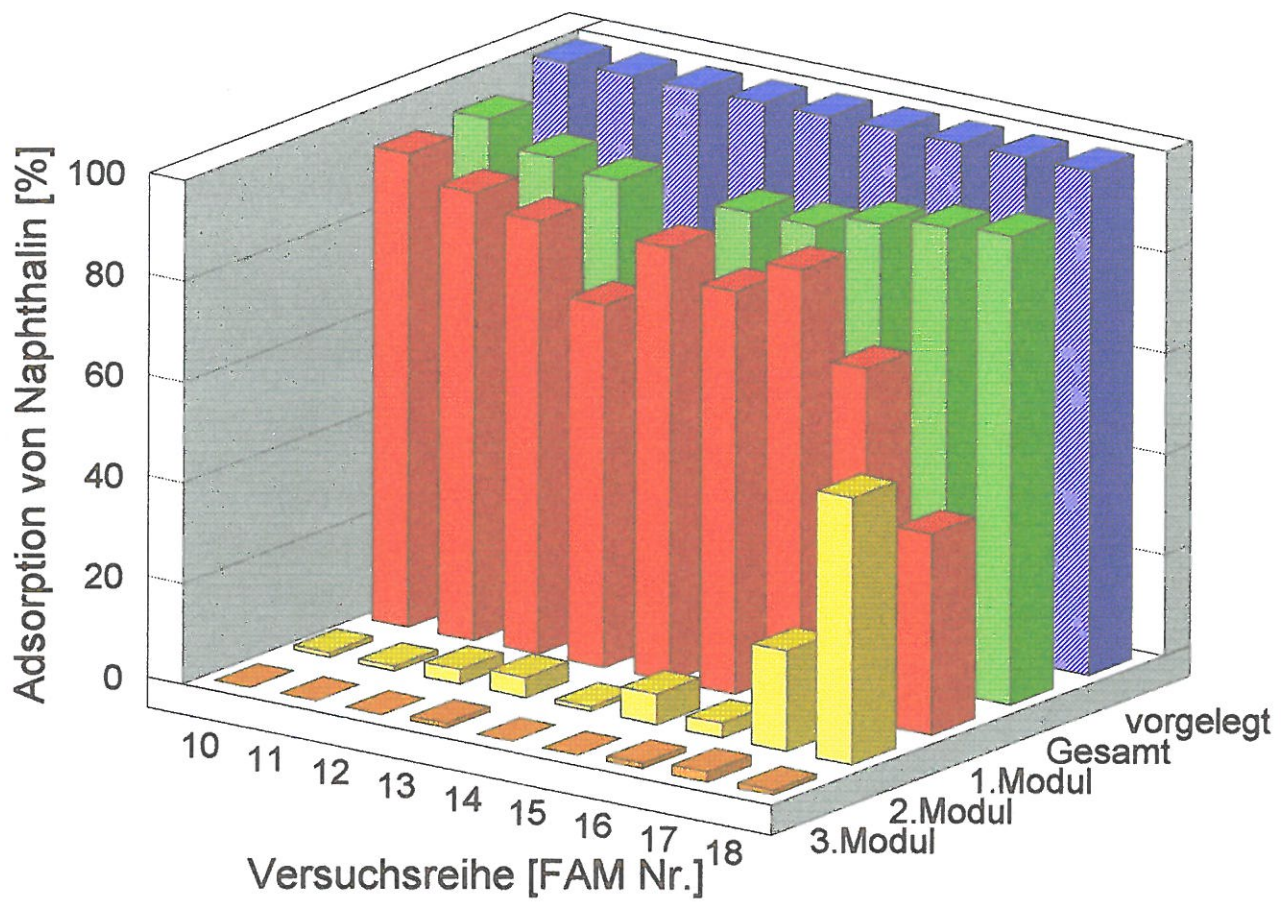
<u>Versuchsbedingungen</u>	<u>FAM 16</u>	<u>FAM 17</u>	<u>FAM 18</u>
Reaktorvorlage [ul/l]	300	400	500
Luftdurchsatz [l/h]	50	60	50
Temperatur [°C]	50	50	50
Drehzahl [rpm]	500	300	300
Reaktorkozept	beg.RK	beg.RK	beg.RK
Module	KLM;MIM;GRM	MIM;KLM;GRM	GRM;MIM;KLM
Füllungsgrad [g]	3,3 13,4 40,5	14,5 3,2 41,0	44,0 13,8 3,2
Adsorber	XAD 2 (60%r.F.)	XAD 2 (60%r.F.)	XAD 2 (60%r.F.)
Versuchsdauer	16 h	16 h	16 h

BS - Blasensäule , beg.RK - begaster Rührkessel, PLM - Plexiglasmodul

GRM - großes Edelstahlmodul ,MIM -mittleres Edelstahlmodul , KLM - kleines Edelstahlmodul

Quantifizierung der Versuchsreihe 3 FAM 10..18
Modellsubstanz Naphthalin

Anlage 7a

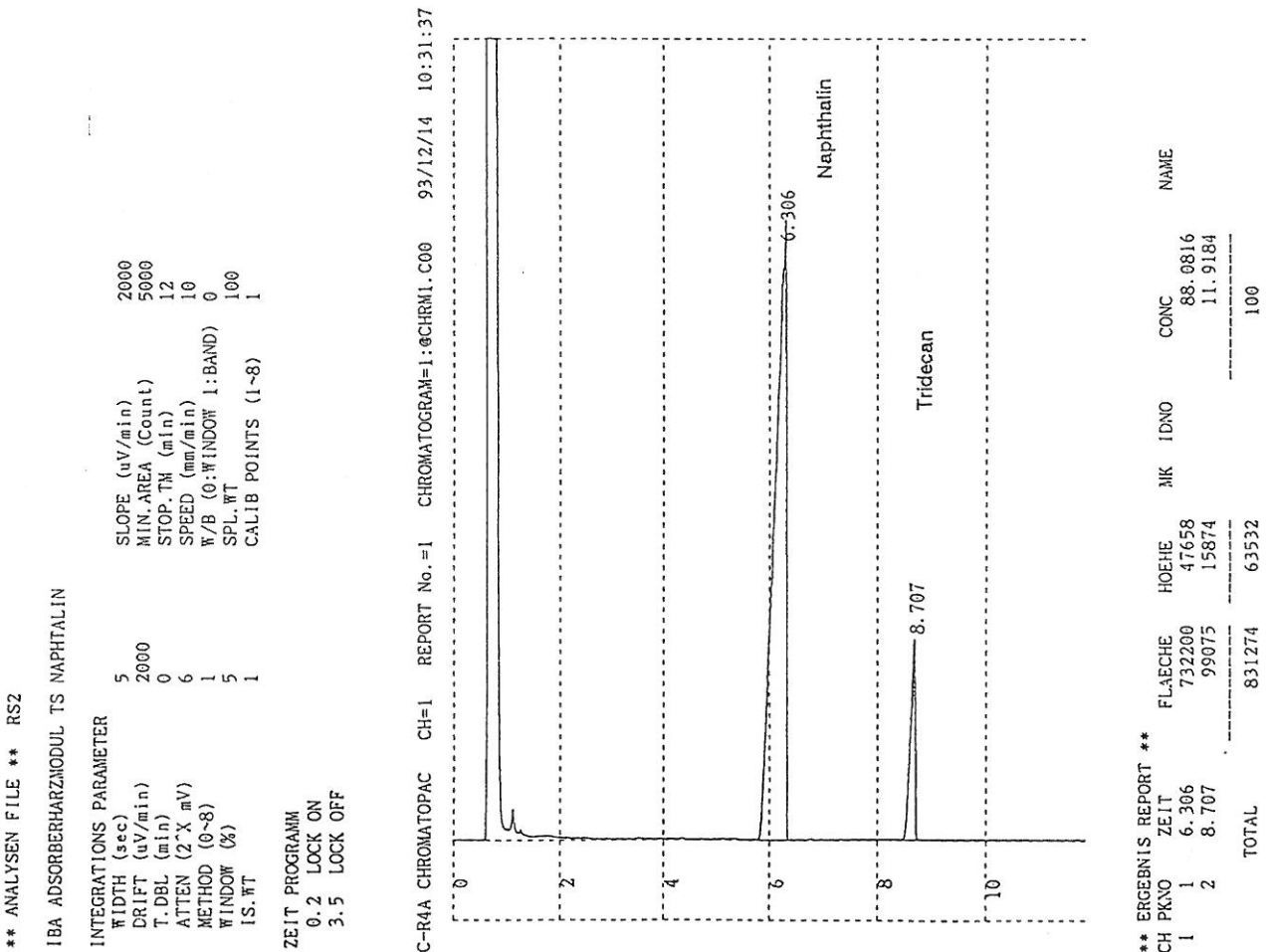


GC - Applikation zur Bestimmung der Adsorptionskapazität von Naphthalin

Anlage 8

Lösungsmittel	Diethylether
Trennsäule	WCOT FUSED SILICA 25 m x 0,25 mm
Injektionsvolumen	1 ul Splittlos
Trägergas	150 kPa Stickstoff
Temperaturprofil	60°C 2 min - 8°C/min --200°C 10 min
Detektor	FID 220°C
Injektor	220°C
interner Standard	n-Tridecan

repräsentatives Chromatogramm



Versuchsreihe 6 FAM 1...9

Anlage 9

Modellsubstanz Chlorbenzol

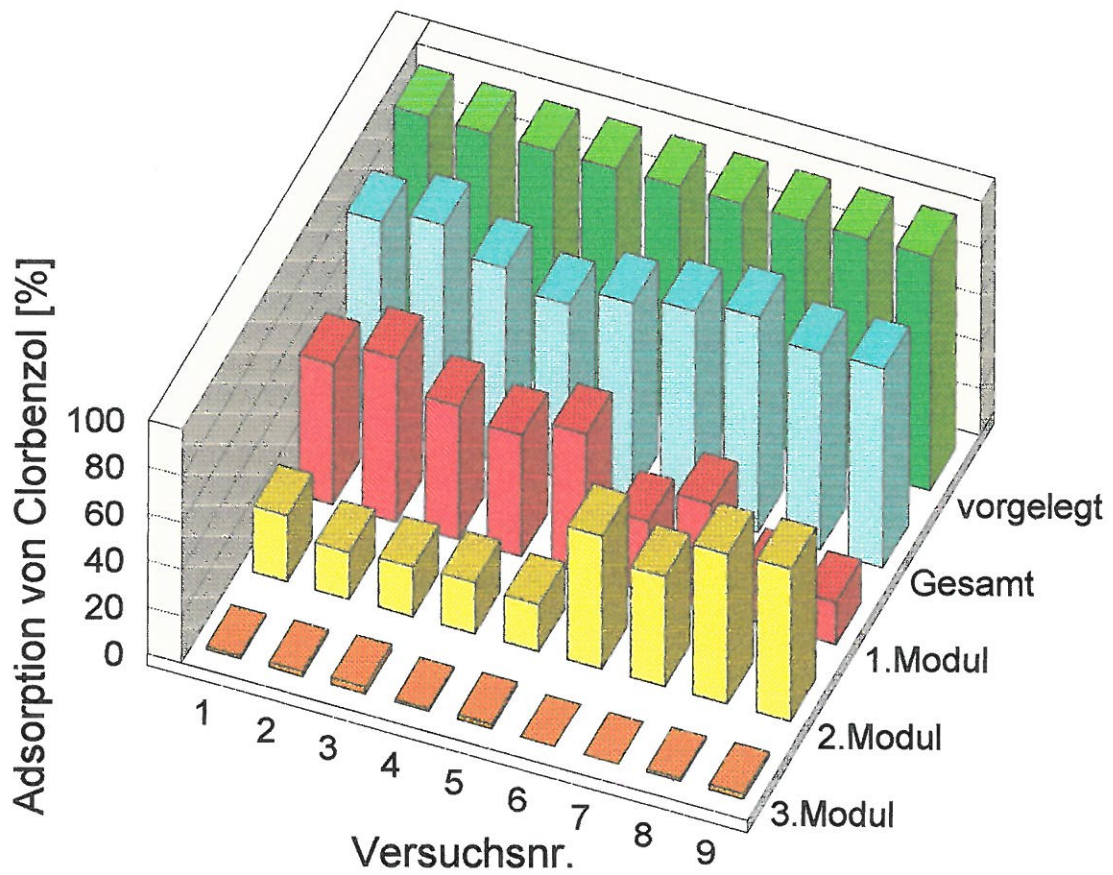
<u>Versuchsbedingungen</u>	<u>FAM 1</u>	<u>FAM 2</u>	<u>FAM 3</u>
Reaktorvorlage [ul/l]	100	100	100
Luftdurchsatz [l/h]	50	50	50
Temperatur [°C]	25	25	25
Drehzahl [rpm]	400	400	400
Reaktorkozept	beg.RK	beg.RK	beg.RK
Module	KLM;MIM;GRM	KLM;MIM;GRM	KLM;MIM;GRM
Füllungsgrad [g]	3,5 14,8 41,5	3,45 14,0 42,1	3,0 13,8 43,2
Adsorber	XAD 2 (70%r.F.)	XAD 4 (62%r.F.)	XAD 7 (70%r.F.)
Versuchsdauer	4 h	4 h	4 h

<u>Versuchsbedingungen</u>	<u>FAM 4</u>	<u>FAM 5</u>	<u>FAM 6</u>
Reaktorvorlage [ul/l]	100	100	200
Luftdurchsatz [l/h]	50	50	50
Temperatur [°C]	25	25	25
Drehzahl [rpm]	400	400	400
Reaktorkozept	beg.RK	beg.RK	beg.RK
Module	KLM;MIM;GRM	KLM;MIM;GRM	KLM;MIM;GRM
Füllungsgrad [g]	3,0 13,4 44,1	3,1 14,8 43,2	3,5 14,5 44,1
Adsorber	XAD 16 (68%r.F.)	XAD 1180 (72%r.F.)	XAD 2 (65%r.F.)
Versuchsdauer	4 h	4 h	4 h

<u>Versuchsbedingungen</u>	<u>FAM 7</u>	<u>FAM 8</u>	<u>FAM 9</u>
Reaktorvorlage [ul/l]	200	200	200
Luftdurchsatz [l/h]	50	50	50
Temperatur [°C]	25	25	25
Drehzahl [rpm]	500	300	300
Reaktorkozept	beg.RK	beg.RK	beg.RK
Module	KLM;MIM;GRM	MIM;KLM;GRM	GRM;MIM;KLM
Füllungsgrad [g]	3,4 13,1 38,5	14,5 3,0 40,0	44,0 14,2 3,2
Adsorber	XAD 4 (62%r.F.)	XAD 7 (70%r.F.)	XAD 16 (68%r.F.)
Versuchsdauer	4 h	4 h	4 h

BS - Blasensäule , beg.RK - begaster Rührkessel, PLM - Plexiglasmodul

GRM - großes Edelstahlmodul ,MIM -mittleres Edelstahlmodul , KLM - kleines Edelstahlmodul



Versuchsreihe 6 FAM 10...18

Anlage 10

Modellsubstanz Chlorbenzol

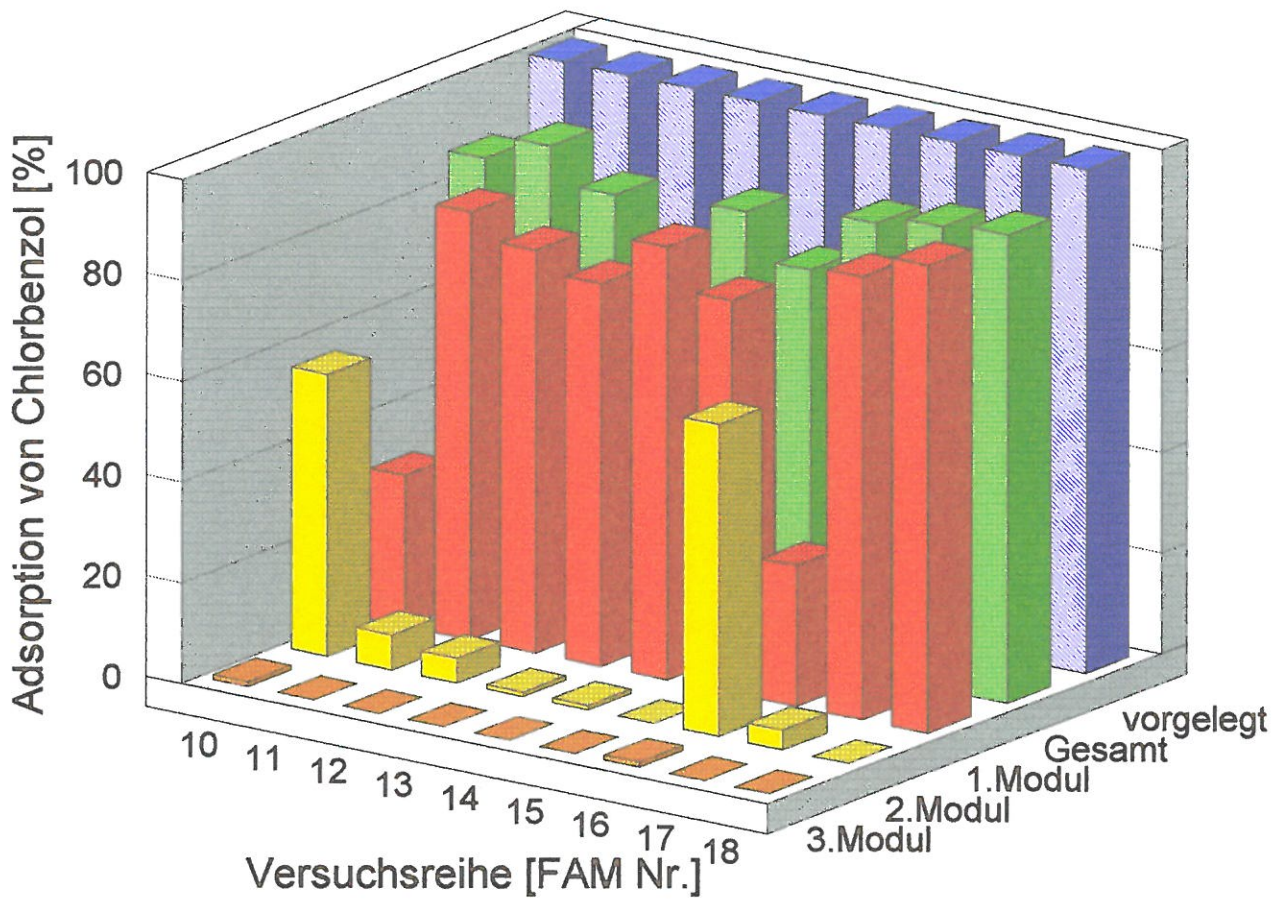
<u>Versuchsbedingungen</u>	<u>FAM 10</u>	<u>FAM 11</u>	<u>FAM 12</u>
Reaktorvorlage [ul/l]	200	200	200
Luftdurchsatz [l/h]	25	30	50
Temperatur [°C]	25	25	25
Drehzahl [rpm]	400	400	400
Reaktorkozept	beg.RK	beg.RK	beg.RK
Module	KLM;MIM;GRM	MIM;KLM;GRM	MIM;GRM;KLM
Füllungsgrad [g]	3,7 14,6 42,5	14,0 3,1 40,8	14,0 43,2 3,0
Adsorber	XAD 4 (65%r.F.)	XAD 4 (75%r.F.)	XAD 4 (65%r.F.)
Versuchsdauer	4 h	2 h	4 h

<u>Versuchsbedingungen</u>	<u>FAM 13</u>	<u>FAM 14</u>	<u>FAM 15</u>
Reaktorvorlage [ul/l]	300	300	300
Luftdurchsatz [l/h]	25	25	25
Temperatur [°C]	25	25	25
Drehzahl [rpm]	400	400	400
Reaktorkozept	beg.RK	beg.RK	beg.RK
Module	GRM;MIM;KLM	GRM;MIM;KLM	GRM;MIM;KLM
Füllungsgrad [g]	44,2 10,5 3,0	40,2 10,9 2,8	41,4 11,5 3,4
Adsorber	XAD 7 (60%r.F.)	XAD 16 (75%r.F.)	XAD 1180 (65%r.F.)
Versuchsdauer	4 h	4 h	4 h

<u>Versuchsbedingungen</u>	<u>FAM 16</u>	<u>FAM 17</u>	<u>FAM 18</u>
Reaktorvorlage [ul/l]	300	300	300
Luftdurchsatz [l/h]	50	50	50
Temperatur [°C]	25	25	25
Drehzahl [rpm]	300	300	300
Reaktorkozept	beg.RK	beg.RK	beg.RK
Module	KLM;MIM;GRM	MIM;KLM;GRM	GRM;MIM;KLM
Füllungsgrad [g]	3,3 13,4 40,5	14,5 3,2 41,0	44,0 13,8 3,2
Adsorber	XAD 4 (60%r.F)	XAD 4 (68%r.F)	XAD 4 (60%r.F)
Versuchsdauer	4 h	2 h	2 h

BS - Blasensäule , beg.RK - begaster Rührkessel, PLM - Plexiglasmodul

GRM - großes Edelstahlmodul ,MIM -mittleres Edelstahlmodul , KLM - kleines Edelstahlmodul

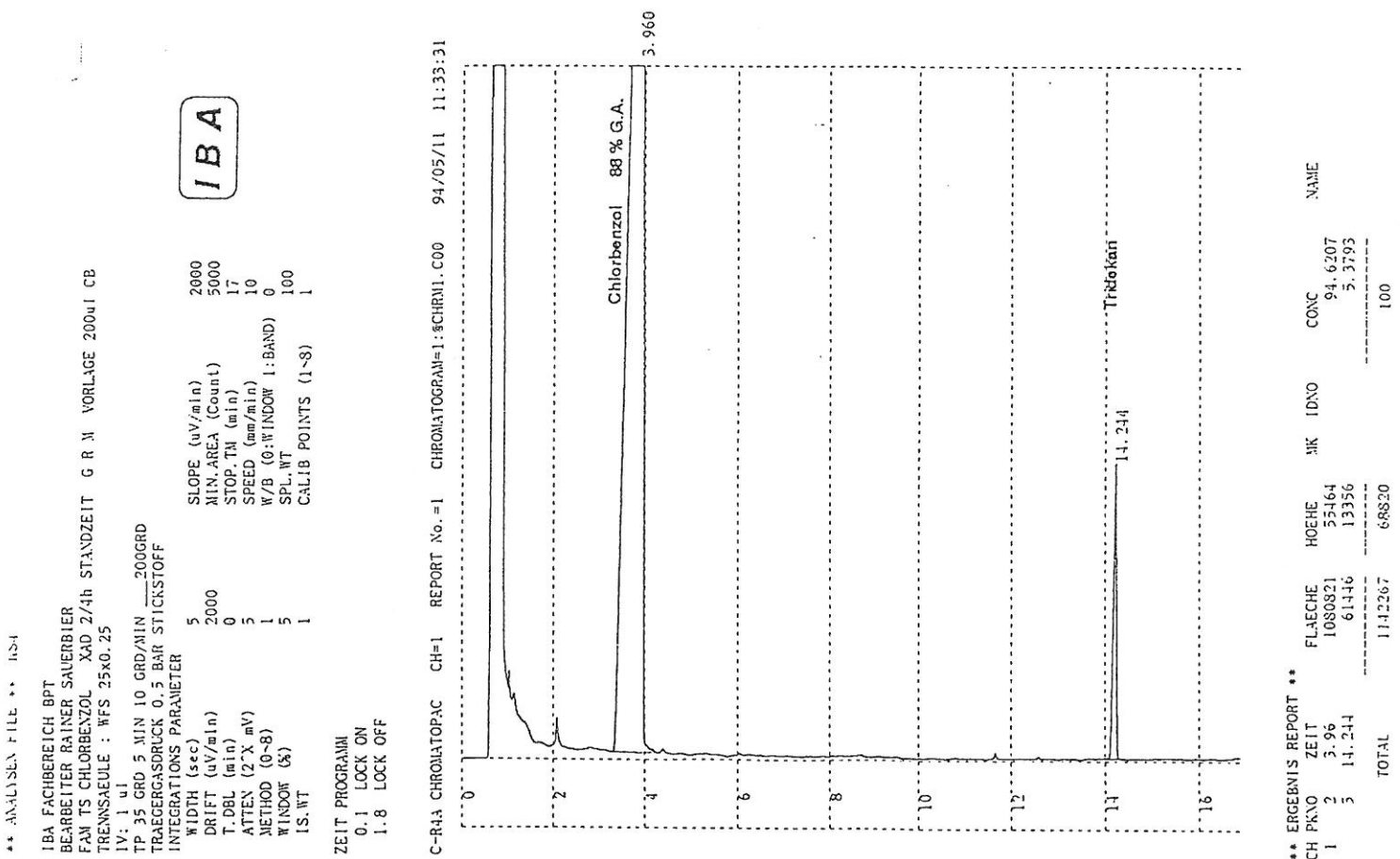


GC - Applikation zur Bestimmung der Adsorptionskapazität von Chlorbenzol

Anlage 11

Lösungsmittel	Diethylether
Trennsäule	WCOT FUSED SILICA 25 m x 0,25 mm
Injektionsvolumen	1 µl Splittlos
Trägergas	0,5 BAR Stickstoff
Temperaturprofil	35°C 5 min - 10°C/min --200°C 10 min
Detektor	FID 200°C
Injektor	200°C
interner Standard	n-Tridecan

repräsentatives Chromatogramm



Versuchsreihe 6 FAM 1...9

Anlage 12

Modellsubstanz Toluol

<u>Versuchsbedingungen</u>	<u>FAM 1</u>	<u>FAM 2</u>	<u>FAM 3</u>
Reaktorvorlage [ul/l]	100	100	100
Luftdurchsatz [l/h]	50	50	50
Temperatur [°C]	25	25	25
Drehzahl [rpm]	400	400	400
Reaktorkozept	beg.RK	beg.RK	beg.RK
Module	KLM;MIM;GRM	KLM;MIM;GRM	KLM;MIM;GRM
Füllungsgrad [g]	2,9 12,8 41,5	3,0 12,0 40,1	3,0 12,5 43,5
Adsorber	XAD 2 (71%r.F.)	XAD 4 (60%r.F.)	XAD 7 (72%r.F.)
Versuchsdauer	4 h	4 h	4 h

<u>Versuchsbedingungen</u>	<u>FAM 4</u>	<u>FAM 5</u>	<u>FAM 6</u>
Reaktorvorlage [ul/l]	100	100	200
Luftdurchsatz [l/h]	25	25	25
Temperatur [°C]	25	25	25
Drehzahl [rpm]	400	400	400
Reaktorkozept	beg.RK	beg.RK	beg.RK
Module	KLM;MIM;GRM	KLM;MIM;GRM	KLM;MIM;GRM
Füllungsgrad [g]	3,0 12,3 41,0	2,9 11,8 40,2	3,2 12,5 41,2
Adsorber	XAD 16 (68%r.F.)	XAD 1180 (61%r.F.)	XAD 2 (65%r.F.)
Versuchsdauer	4 h	4 h	4 h

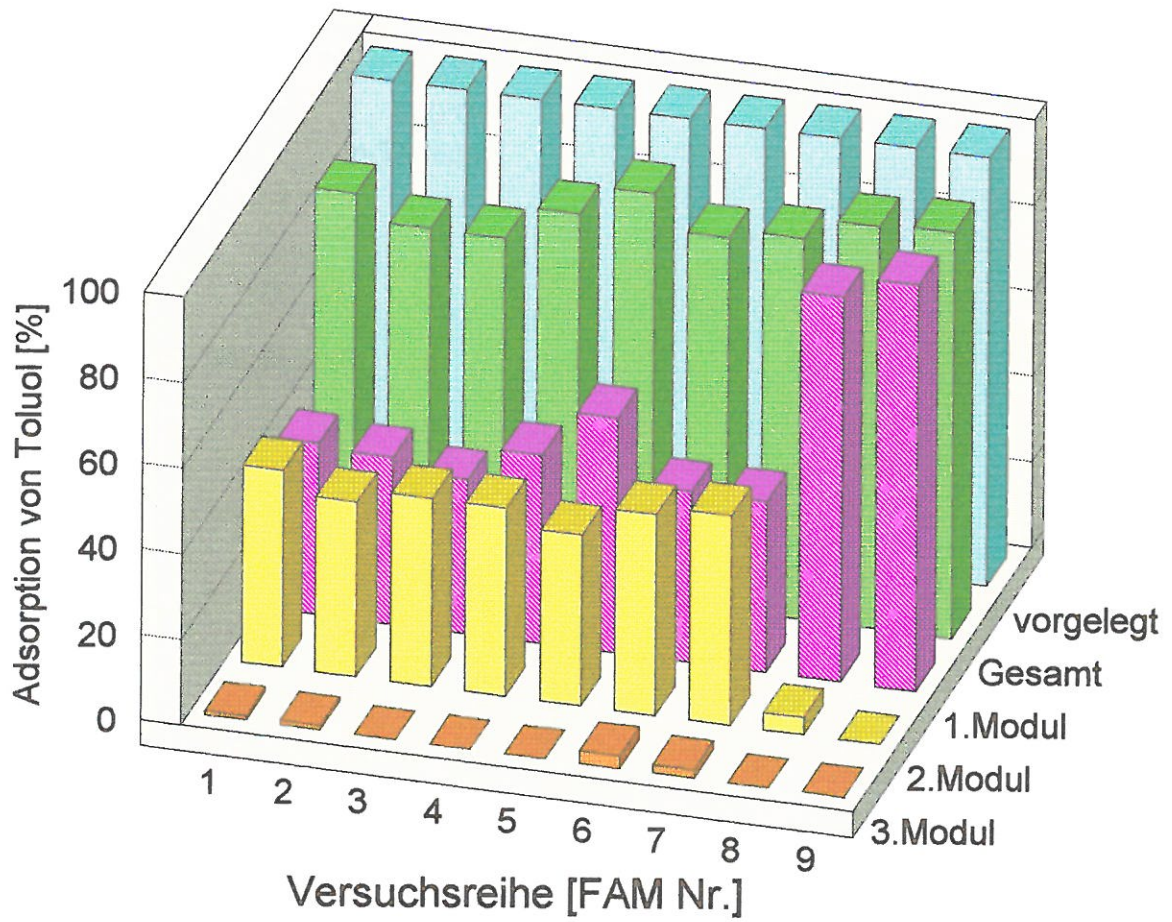
<u>Versuchsbedingungen</u>	<u>FAM 7</u>	<u>FAM 8</u>	<u>FAM 9</u>
Reaktorvorlage [ul/l]	200	200	200
Luftdurchsatz [l/h]	50	50	50
Temperatur [°C]	25	25	25
Drehzahl [rpm]	400	400	400
Reaktorkozept	beg.RK	beg.RK	beg.RK
Module	KLM;MIM;GRM	MIM;KLM;GRM	GRM;MIM;KLM
Füllungsgrad [g]	2,9 13,3 39,5	10,5 3,0 40,0	39,0 12,2 3,1
Adsorber	XAD 16 (61%r.F.)	XAD 1180 (70%r.F.)	XAD 1180 (62%r.F.)
Versuchsdauer	4 h	4 h	4 h

BS - Blasensäule , beg.RK - begaster Rührkessel, PLM - Plexiglasmodul

GRM - großes Edelstahlmodul ,MIM -mittleres Edelstahlmodul , KLM - kleines Edelstahlmodul

Quantifizierung der Versuchsreihe 6
Modellsubstanz Toluol

Anlage 12a



GC - Applikation zur Bestimmung der Adsorptionskapazität eines ternären Gemisches aus Toluol, Limonen und Campher

Anlage 14

Lösungsmittel	Diethylether
Trennsäule	WCOT FUSED SILICA 25 m x 0,25 mm
Injektionsvolumen	1 ul Splittlos
Trärgas	0,5 BAR Stickstoff
Temperaturprofil	30°C 5 min - 10°C/min --200°C 10 min
Detektor	FID 200°C
Injektor	200°C
interner Standard	n-Tridecan

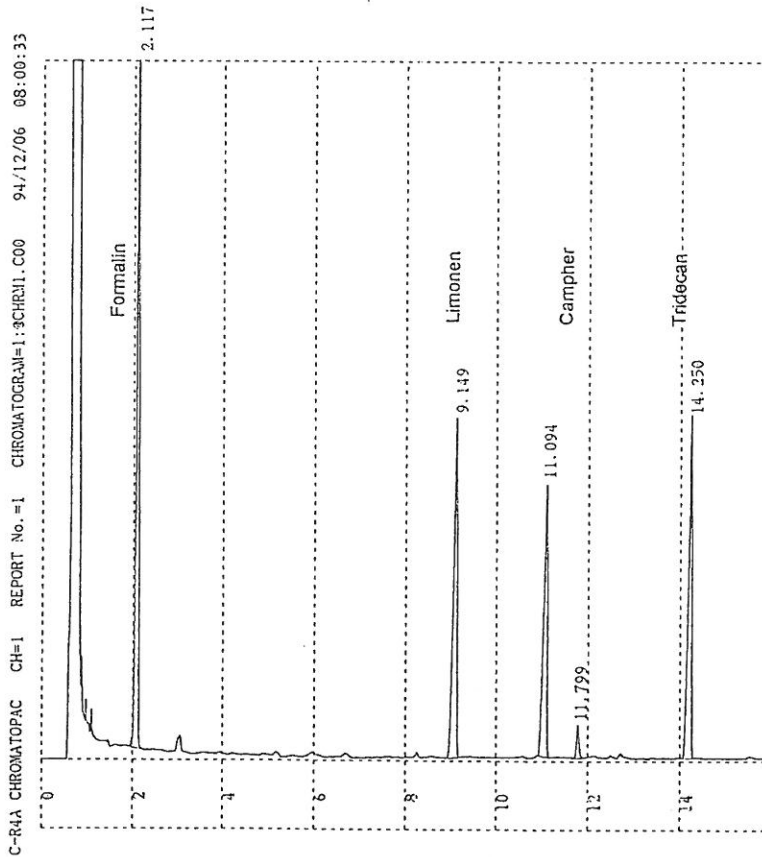
repräsentatives Chromatogramm

IBA FACHBEREICH BPT
 BEARBEITER RAINER SAUERBIER
 AUFNAHME DES DURCHBRUCHSVERHALTENS VON TOLUOL
 TRENNSAEULE : WFS.25 x 0.25
 IV : 1 ul SPLITTLOS
 TRÄGERGASDRUCK : 0.5 BAR STICKSTOFF
 TEMPERATURPROGRAMM : ISOTh. 35 GRD 5MIN 10 GRD/MIN.....200 GRD/5MIN

INTEGRATIONS PARAMETER

WIDTH (sec)	5	SLOPE (uV/min)	2000
DRIFT (uV/min)	2000	MIN. AREA (Count)	5000
T.DBL (min)	0	STOP. TM (min)	16
ATTEN (2*X mV)	5	SPEED (mm/min)	10
METHOD (0-8)	1	W/B (0-WINDOW 1-BAND)	0
WINDOW (%)	5	SPL. WT	100
IS. WT	1	CALIB. POINTS (1-8)	1

ZEIT PROGRAMM
 0.1 LOCK ON
 1.8 LOCK OFF



** ERGEBNIS REPORT **

CH PKNO	ZEIT	FLAECHE	HOEHE	PK IDNO	CONC	NAME
1	2.117	130389	39461		35.4935	
5	9.149	84478	15492		23.0136	
6	11.094	68645	12460		18.7004	
7	11.799	5835	1516		1.3951	
10	14.25	77811	15705		21.1975	
TOTAL		367079	84634		100	

FESTE WELLENLAENGE FORMALDEHYD JAPAN METHODE EINHEIT MYKRO G/100 ML

20-11-1994 16:42

Wavel.	No.	Value_S
414.0	1	0.6919_1
414.0	2	0.6291_1
414.0	3	0.4120_1

KONTRON INSTRUMENTS

UVIKON 930

FESTE WELLENLAENGE FORMALDEHYD JAPAN METHODE EINHEIT MYKRO G/100 ML

Concentration results

20-11-1994 16:43

BERECHNUNGSMETHODE..... LinReg
 Einheit..... Aus

Probe1

Konz

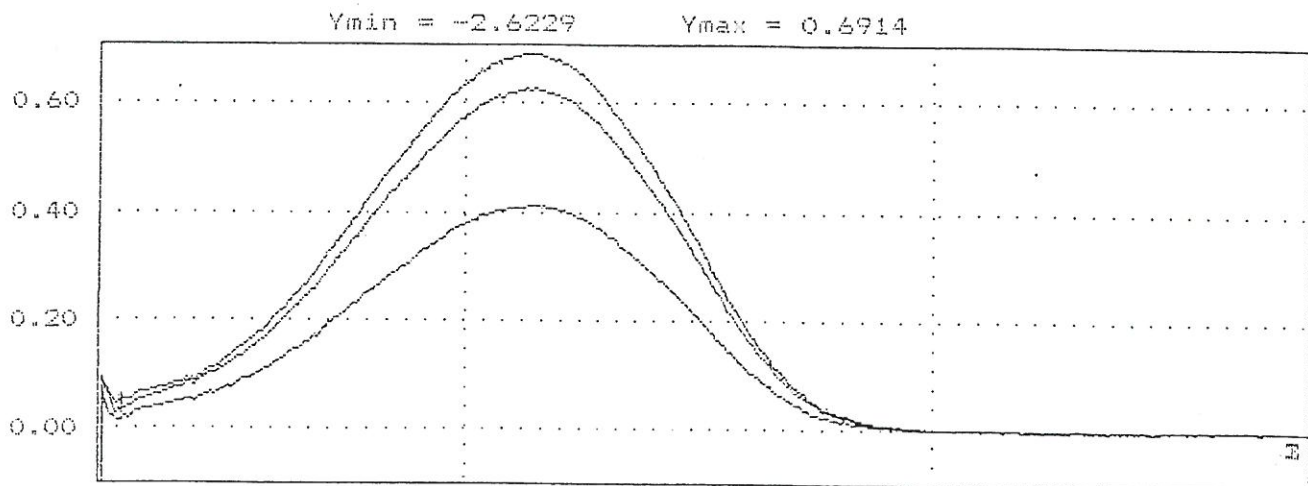
507.81
 461.90
 303.28

KONTRON INSTRUMENTS

UVIKON 930

SPEKTRENAUFNAHME FORMALDEHYD-FARBKOMPLEX

20-11-1994 17:36



Peak detection results 400 Probe1 Probe2 Probe3 500

KONTRON INSTRUMENTS

UVIKON 930

Loc Werte	Loc Werte	Loc Werte
valley	peak	peak
524.50	415.00	414.50
-0.0037	0.6274	0.6914
peak	valley	valley
414.50	327.50	326.50
0.4128	0.0270	0.0445