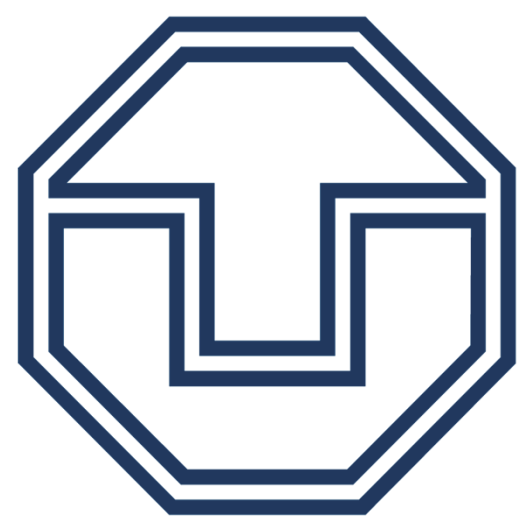




Respirationsbasierte Analyse und Modellentwicklung für den Abbau von DMAc

Verbundvorhaben **Med-zeroSolvent** · Neue Wege im medizintechnischen Wassermanagement – Etablierung innovativer Methoden für die abwasserfreie Produktion durch energieeffiziente Behandlung von stark belasteten Prozesswässern aus der Membranherstellung (Fkz: 02WV1566A)

Markus Ahnert¹, Thomas Schalk¹, Peter Krebs¹

¹ Technische Universität Dresden, Institut für Siedlungs- und Industriewasserwirtschaft

Einführung

Das bei der Herstellung von Dialysemembranen anfallende Abwasser enthält das organische Lösungsmittel N,N-Dimethylacetamid (DMAc). Aufgrund der geringen verbleibenden Konzentrationen in Abwasserströmen ist eine biologische Behandlung eine sinnvolle Option und Hauptuntersuchungsgegenstand des Projekts. Im BMBF-Verbundvorhaben Med-zeroSolvent wurden seit April 2021 verschiedene Möglichkeiten zur Behandlung DMAc- und NMP-haltiger Lösungen untersucht. Dazu wurden auch Labor- und Pilotversuche zum biologischen Abbau als Wirbelbettssysteme sowie in Kombination mit Belebtschlamm durchgeführt. Da es sich bei DMAc um eine Einzelsubstanz handelt, kann im Detail untersucht werden, über welche Wege und Zwischenprodukte der Abbau erfolgt. Dies ist bspw. hilfreich für eine Auslegung von Behandlungssystemen.

Theoretische Überlegungen

Während des Betriebs der Labor- und Pilotreaktoren war im Ablauf bei Betriebsstörungen Dimethylamin (DMA) analytisch nachgewiesen worden, während DMAc nicht nachweisbar war. Dies deutet zum einen auf einen sehr schnellen Zerfall von DMAc und zum anderen auf einen Abbaupfad über DMA hin. In der Literatur finden sich einige diesbezügliche Publikationen. Zhou et al. (2018) beschreiben zwei verschiedene Abbaupfade, die nachgewiesen wurden. Einer davon ist offensichtlich auch für die Abbauprozesse im Rahmen unseres Projekts zutreffend (siehe Abb. 3). Organische Substanzen können bei aerobem Abbau charakteristische Respirationsraten aufweisen. Dies ist für die Beispiele Essigsäure und Methanol in Abb. 1 A dargestellt. Bei zeitgleicher Zugabe zu geeigneter Biomasse ergibt sich eine Überlagerung des Sauerstoffverbrauchs. Der daraus resultierende Sauerstoffverbrauch ähnelt wiederum einem Verlauf, der sich aus dem Abbau von DMAc ergibt. Daher kann aus diesen Beobachtungen geschlossen werden, dass biologische Abbaupfade basierend auf Essigsäure und Methanol bzw. methanolähnlichen Verbindungen dominant sind.

Messtechnische Erfassung

Für die Atmungsmessungen wurde Belebtschlamm aus der Pilotanlage entnommen, die als IFAS-System (Integrated Fixed-Film Activated Sludge) betrieben wurde. Zur Quantifizierung der Respirationsrate wurde ein Messsystem entwickelt und die notwendige Software zur Auswertung programmiert. Proben aus der Pilotanlage wurden in das Messsystem gegeben und nach Stabilisierung der Grundatmung in zeitlichen Abständen definierte Mengen an verschiedenen Testsubstanzen zudosiert. Die Dauer der Versuche erstreckte sich über mehrere Stunden bis Tage. Die so gewonnenen Daten waren Ausgangspunkt für die Modellentwicklung.

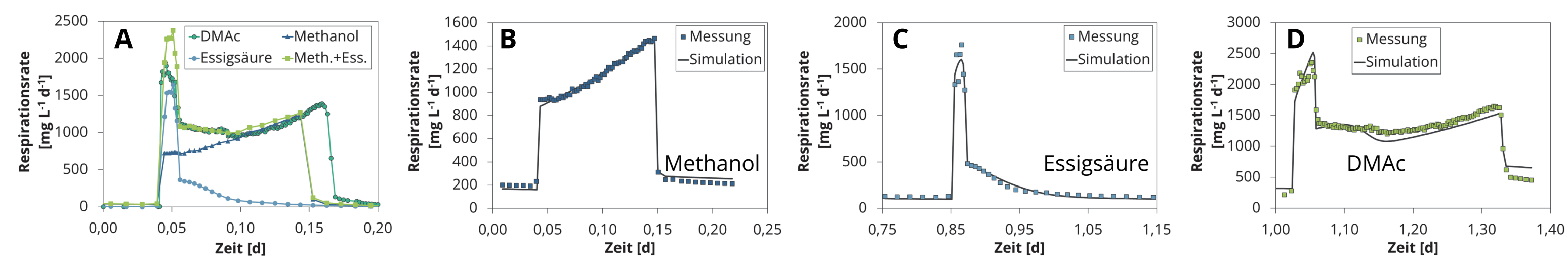


Abbildung 1: (A) Respirationsantworten auf Pulszugaben von DMAc, Essigsäure und Methanol sowie Summe aus Essigsäure und Methanol. (B) – (D) gemessene und simulierte Respirationsantworten auf die Zugabe von Methanol (B), Essigsäure (C) und DMAc (D).

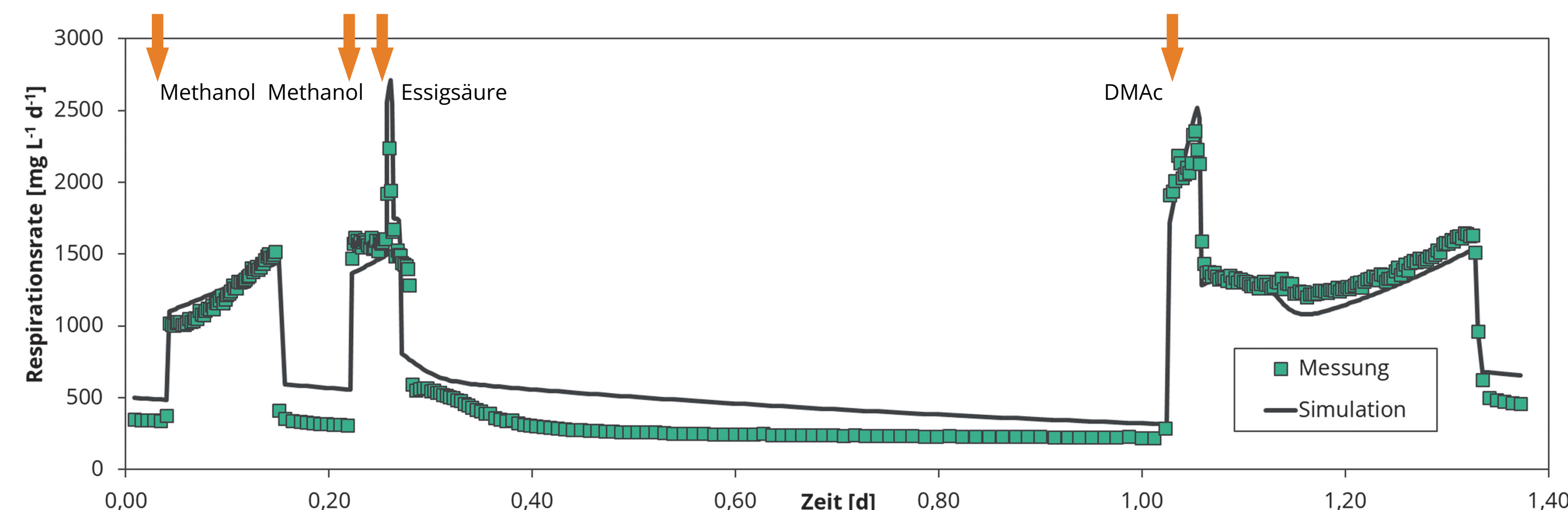


Abbildung 2: Messwerte und Simulationsergebnisse der Zugabe verschiedener Chemikalien mit Überlagerung

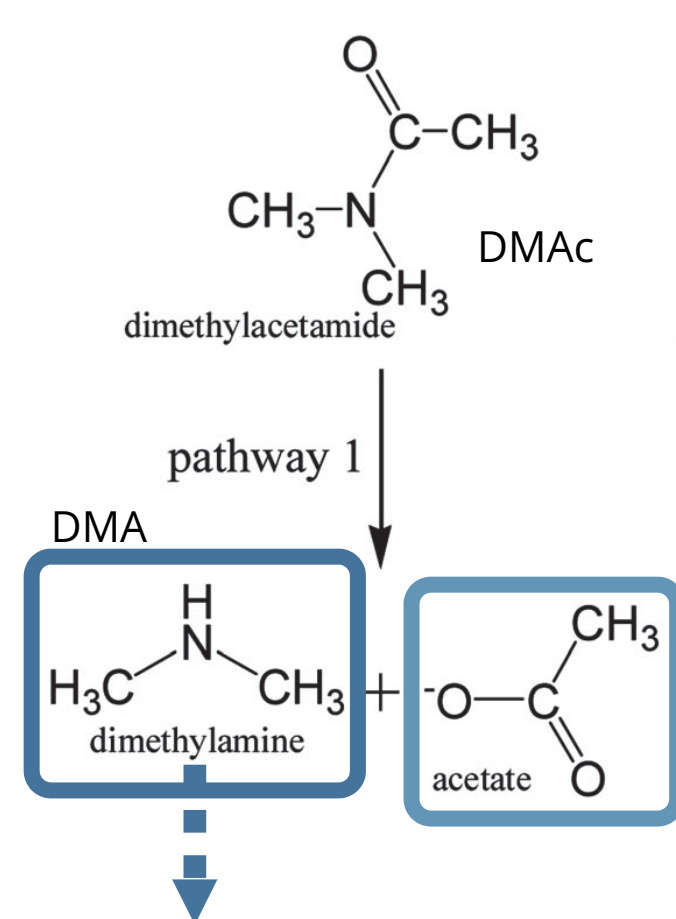


Abbildung 3: Reaktionsweg der DMAc-Aufspaltung (Zhou et al. 2018)

Process \ mass fraction	SO	S _{sac}	S _{ip}	X _{sac}	XH _{sac}	XH _{ip}	X _i	DMAc	DMA	S _{NH}	Process rates
DMAc degradation				0.735				-1	0.517		$k_{DMAc} \frac{DMAc}{DMAc + K_{s,DMAc}} XH_{sac}$
DMA degradation			1.065						-1	0.311	$k_{DMA} \frac{DMA}{DMA + K_{s,DMA}} XH_{sac}$
Storage of X _{sac}		1		-1							$k_{H,Xsac} \frac{X_{sac}}{X_{sac} + K_{s,Xsac}} XH_{sac}$
growth on X _{sac}	$1 - \frac{1}{Y_{Hsac}}$			$-\frac{1}{Y_{Hsac}}$	1						$\mu_{H,Xsac} \frac{X_{sac}}{X_{sac} + K_{s,Xsac}} XH_{sac}$
growth on S _{sac}	$1 - \frac{1}{Y_{Hsac}}$	$-\frac{1}{Y_{Hsac}}$			1					-i _{NBM}	$\mu_{H,Sac} \frac{S_{sac}}{S_{sac} + K_{s,Sac}} XH_{sac}$
growth on S _{ip}	$1 - \frac{1}{Y_{Hsip}}$		$-\frac{1}{Y_{Hsip}}$			1				-i _{NBM}	$\mu_{H,Sip} \frac{S_{ip}}{S_{ip} + K_{s,Sip}} XH_{ip}$
End. resp. of XH _{sac}					-1		f _{Xi}			i _{NBM} \cdot i_{NX} \cdot f_{Xi}}	b _{H,Sac} XH _{sac}
End. resp. of XH _{ip}						-1	f _{Xi}			i _{NBM} \cdot i_{NX} \cdot f_{Xi}}	b _{H,Sip} XH _{ip}

Abbildung 4: Petersen-Matrix des entwickelten Abbaumodells mit zwei Arten von Biomasse (SO Sauerstoff, S_{sac} Essigsäure, S_{ip} Zwischenprodukte aus DMA-Zerfall, S_{sac} gespeichertes Substrat aus Essigsäure, XH_{sac} essigsäureabbauende BM, XH_{ip} zwischenproduktabbauende BM, X_i inerte Zerfallsprodukte, S_{NH} Ammoniumstickstoff)

Modellentwicklung

Ziel ist es, analog zu den etablierten Belebtschlammmodellen (Henze et al., 2000) die Dynamik der ablaufenden Prozesse zu beschreiben. Je nach Substrat gibt es dabei unterschiedliche Wachstumskonzepte. So lässt sich der Abbau von Methanol (Abb 1. B) mit einem sehr einfachen Ansatz des direkten Wachstums modellieren. Der Abbau von Essigsäure verläuft wesentlich komplexer über simultan ablaufende Speicher- und Wachstumsprozesse (Abb. 1 C). Die Respirationsratenmessung der einfachen Verbindungen wurde dabei genutzt, um die jeweiligen Teilmodelle zu entwickeln und kalibrieren. Anschließend wurde mit dem Modell der DMAc-Abbau als komplexere Substanz beschrieben. Es zeigte sich, dass dies zufriedenstellend nur mit einem Modell mit zwei verschiedenen Biomassefraktionen möglich ist (Abb 1 D). Abschließend wurden die Modellteile zusammengeführt und eine Serie von verschiedenen Substratzugaben damit simuliert. Nach erneuter Kalibrierung des Gesamtmodells sind Messwerte und Simulationsergebnisse in Abb. 2 gegenübergestellt. Es ist erkennbar, dass die Dynamik des Abbaus der verschiedenen Substanzen sehr gut wiedergegeben wird. In den zwischenliegenden Phasen endogener Atmung überschätzt das Modell aber die Messwerte.

Quellen:

Henze, M., Gujer, W., Mino, T. and van Loosdrecht, M. (2000). Activated sludge models ASM1, ASM2, ASM2d and ASM3. , IWA Scientific and Technical Report No.9, IWA Publishing, London, UK.
Zhuo, M., Abass, O.K. and Zhang, K. (2018). New insights into the treatment of real N,N-dimethylacetamide contaminated wastewater using a membrane bioreactor and its membrane fouling implications. RSC Advances 8(23), 12799-12807.

Stand und Ausblick

Die Modellmatrix des aktuellen Entwicklungsstandes findet sich in Abb. 4. Darin sind noch keine stickstoffbezogenen Prozesse enthalten. Aufgrund der Notwendigkeit von zwei Biomassefraktionen gestaltet sich die Kalibrierung wesentlich aufwändiger und zusätzliche Versuche zur Absicherung der Erkenntnisse sind zu empfehlen. Auch sind weitere Monod-Schaltfunktionen bspw. bezüglich des Sauerstoffgehalts in das Modell zu integrieren, um praxistaugliche Aussagen zu erhalten.

Das Modell ist aber bereits jetzt geeignet, um die Dynamik des Stoffabbaus und die resultierenden Anforderungen bezüglich Sauerstoffeintrag und Schlammalter bspw. für eine Anlagenauslegung ausreichend genau beschreiben zu können.

die vorgestellte Methodik kann leicht auf andere Einzelsubstrate analog zu DMAc übertragen werden.

Kontakt:
Dr.-Ing. M. Ahnert
Institut für Siedlungs- und Industriewasserwirtschaft
Email: markus.ahnert@tu-dresden.de
Tel.: +49 351 46337020

