

Nieuwe ontwikkeling



Developing a cleaner environment with membrane technology

Tabaksrook bevat enkele honderden chemische verbindingen, zowel in de deeltjes-als in de gasfase. In vertrekken waar wordt gerookt kunnen niet-rokers hinder en irritatie ondervinden door onvrijwillige blootstelling aan tabaksrook. Bestaande richtlijnen voor ventilatie van woningen en kantoren zijn onvoldoende om een goede luchtkwaliteit te waarborgen als er wordt gerookt. Het is niet praktisch een mechanisch ventilatiesysteem te installeren met genoeg capaciteit om dit probleem te voorkomen. Een mogelijkheid om de luchtkwaliteit te verbeteren is het gebruik van een transportabele luchtreiniger, die de lucht recirculeert via een filtersysteem in het vertrek waar wordt gerookt.

Bestaande luchtreinigers bevatten een deeltjesfilter (elektrostatisch of doekfilter) en soms een actief-koolfilter. Deze filters zijn echter niet geschikt om de meeste verbindingen die in tabaksrook voorkomen te verwijderen.

- door ir. J.F. van der Wal *

- ir. R. Klaassen **

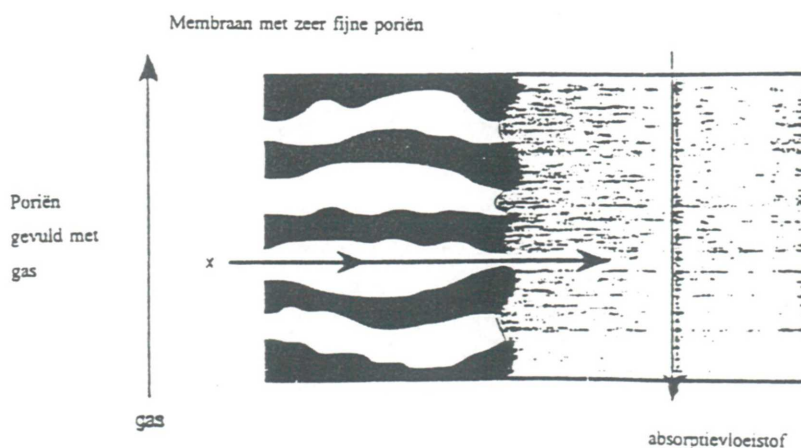
- A.M.M. Moons *

- ir. J.I. Walpot **

Een membraan voor gasabsorptie is een relatief nieuwe ontwikkeling op het gebied van gas/vloeistofwisselaars [1] (figuur 1). Een membraan is een poreuze begrenzing tussen een vloeibare en een gasvormige fase. Gasvormige verontreinigingen diffunderen door de poriën en worden geabsorbeerd door de vloeistof. De selectiviteit van de scheiding wordt bepaald door de vloeistof. Absorptie in de vloeistof wordt bepaald door de oplosbaarheid of door een chemische reactie. Door toepassing van membraanmodu-

les van holle vezels (figuur 2) is het mogelijk een zeer intensief contact te

bewerkstelligen tussen gas en vloeistof. De meeste absorbenten die in conven-



FIGUUR 1. PRINCIPE VAN DE MEMBRAANABSORBER

* TNO Bouw, Delft

** TNO, Milieu, energie en procestechnologie, Apeldoorn

tionele absorptieprocessen worden gebruikt, kunnen ook in membraan-absorbers worden toegepast. Een membraanabsorber heeft een groot specifiek oppervlak door toepassing van holle membraanmodules: tot 10.000 m²/m³ is mogelijk. Dit betekent dat een membraanabsorber veel compacter kan zijn dan een conventionele absorber die een specifiek oppervlak heeft van ca 100 m²/m³. Het doel van het gepresenteerde onderzoek is de technische haalbaarheid te demonstreren van een membraanabsorber in kleine modules.

MATERIALEN EN METHODEN

Het onderzoek werd uitgevoerd met zes kleinschalige membraanmodules die werden betrokken van verschillende fabrikanten.

De eigenschappen van de modules worden weergegeven in tabel 1. De luchtsnelheid wordt gedefinieerd als de werkelijke snelheid in de holle vezels. Het materiaal van de vezels was polypropyleen voor alle modules.

Het drukverschil over de module (drukval) werd gemeten als functie van het luchtdebiet in het gebied 2-30 dm³/min, overeenkomend met drukken in het gebied 1-30 hPa. De relatie tussen luchtdebiet en drukval was lineair in het onderzochte gebied voor alle modules. Bij de experimenten was de vloeibare fase gewoon leidingwater. Veel tabaksrookcomponenten zijn oplosbaar in water en leidingwater is overal beschikbaar. Alle modules zijn onderzocht met leidingwater aan de buitenzijde en lucht aan de binnenzijde van de vezels. Er werden geen lekken gedetecteerd.

Het filtratierendement van de modules werd bepaald voor vier stoffen:

- formaldehyde,
- stikstofdioxide,
- ammonia,
- aceton.

Deze stoffen werden gemeten bij drie verschillende debieten. De experimenten werden uitgevoerd in een proefkamer. De concentraties die in de proefkamer werden ingesteld waren relatief hoog ten opzichte van die in een vertrek waarin wordt gerookt.

Formaldehyde werd gegenereerd door

Module nr.	Vezeldiameter mm	Vezel-lengte cm	Drukval, hPa bij 1 dm ³ /s lucht	Drukval, hPa bij 1 m/s	Aantal vezels in module
1	0,24	15,9	78	28	8300
2	0,24	24,8	60	33	12300
3	0,60	25	180	4,4	85
4	0,60	48	108	6,5	210
5	1,8	48	22	2,3	40
6	1,8	96	35	3,7	40

TABEL 1. EIGENSCHAPPEN VAN MEMBRAANMODULES

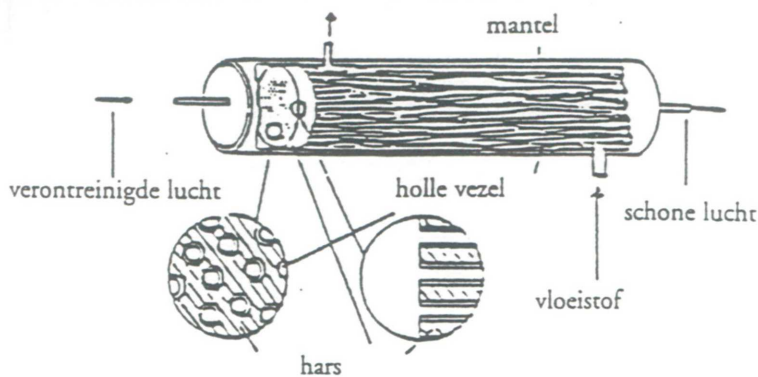
Verbinding(en)	Monstername	Analyse
Formaldehyde	Absorber met 0,005 M HCl	Colorimetrie NEN 2795 (pararosaniline)
Hogere aldehyden	DNPH op vaste drager	HPLC
Stikstofdioxide	Triethanolamine op vaste drager	Colorimetrie NIOSH 6700
Waterstofcyanide	Absorber met 0,1 M NaOH	Colorimetrie NIOSH S250
Ammonia	Absorber met 0,1 M HCl	Colorimetrie NEN 6472
Nicotine	Adsorptiebuis met XAD-2	GC/NPD
Aceton, koolwaterstoffen	Adsorptiebuis met actief-kool	GC/FID/ECD
Phenol	Adsorptiebuis met silicagel	GC/FID
Amines	Adsorptiebuis met silicagel	HPLC

TABEL 2. MONSTERNAME EN ANALYTISCHE METHODEN VOOR DE METING VAN STOFFEN IN TABAKSROOK.

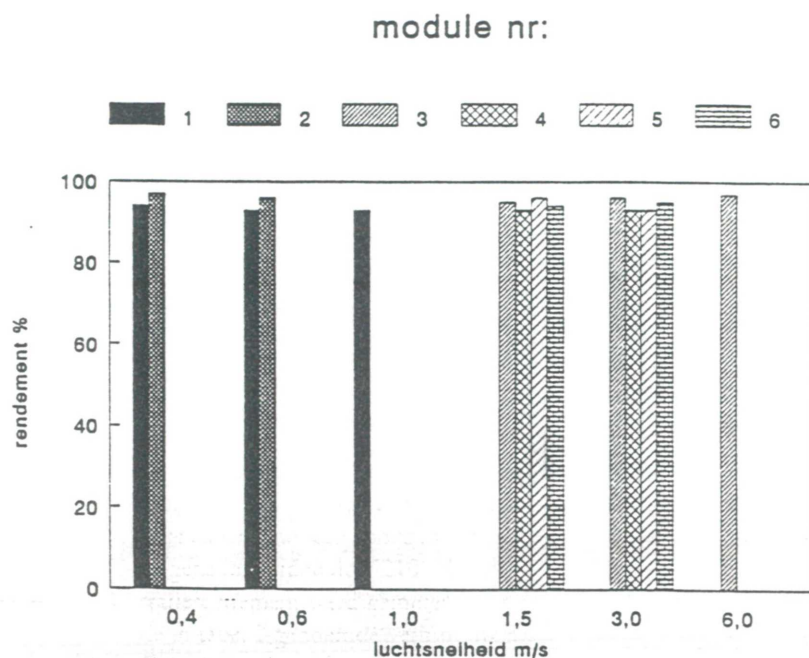
Module nr.	Luchtsnelh. m/s	Filtratie rendement				Drukval hPa	Membraan opp. bij 100 m ² /h	Water debiet dm ³ /h
		Form.	NO ₂	NH ₃	aceton			
1	0,4	> 94	87	85	97	11	185	1,0
	0,6	> 93	79	85	92	17	115	1,0
	1,0	93	73	78	84	28	74	1,0
2	0,4	> 97	71	94	97	13	315	1,0
	0,6	> 96	66	91	96	20	200	1,0
3	1,5	> 95	39	95	97	6	30	0,2
	3,0	> 96	30	91	98	13	15	0,2
	6,0	> 97	26	70	60	26	8	0,2
4	1,5	> 93	21	90	98	10	60	1,0
	3,0	> 93	12	92	92	19	30	1,0
5	1,5	> 96	69	91	96	3	18	1,0
	3,0	> 93	60	90	81	6	9	1,0
6	1,5	> 94	83	90	99	5	36	1,0
	3,0	> 95	72	98	97	10	18	1,0

TABEL 3. OVERZICHT VAN DE RESULTATEN VAN MODULES MET 4 GEGELECTEERDE VERBINDINGEN.

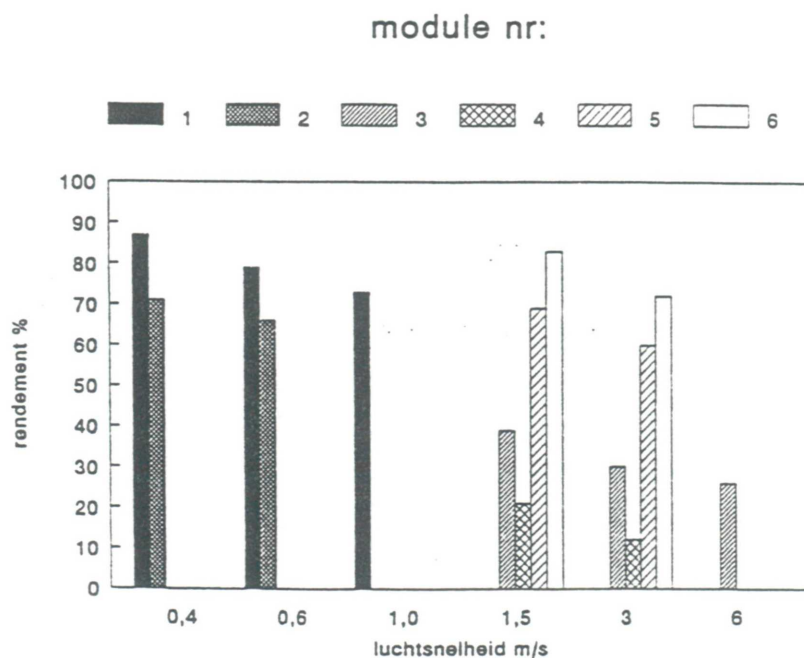
Concentratie in toevoerlucht formaldehyde 120 µg/m³; NO₂ 300-400 µg/m³; NH₃ 850-3500 µg/m³; aceton 700-1000 µg/m³.



FIGUUR 2. MEMBRAANABSORBER



FIGUUR 3: FILTRATIERENDEMENT VAN MEMBRAANMODULES VOOR FORMALDEHYDE



FIGUUR 4: FILTRATIERENDEMENT VAN MEMBRAANMODULES VOOR STIKSTOFDIOXIDE

spaanplaten. Stikstofdioxide en ammonia werden gedoseerd uit gasflessen. Aceton werd gegenereerd door verdamping uit een glazen container in de kamer. De metingen werden uitgevoerd in evenwichtssituatie. De formaldehydeconcentratie werd gemeten door lucht te leiden door een absorber met een vloeistof en kleurreagens en colorimetrie met pararosaniline volgens NEN 2795. Stikstofdioxide werd gemeten met een Environment AC 30 NOx monitor gebaseerd op chemiluminescentie. Aceton werd gemeten met een Bruel & Kjaer monitor, gebaseerd op thermo-akoestische detectie. Lucht- en waterdebieten werden gemeten met flowmeters.

Op grond van de uitkomsten werd de optimale membraanmodule geselecteerd. Bij de evaluatie werd het filtratierendement, de drukval en het oppervlak van het membraan nodig voor de filtratie van 100 m³/h lucht, in beschouwing genomen. De experimenten werden voortgezet met de geselecteerde module met tabaksrook in de proefruimte. Tabaksrook werd gegenereerd met een rookgenerator volgens ISO standard 7210. Het filtratierendement werd gemeten voor de in tabel 2 genoemde verbindingen. De respirabele stofconcentratie in de kamer (RSP = respirable suspended particles, deeltjes kleiner dan 5 µm) werd continu registrerend gemeten met een Hund Digital µP tyndallometer. De deeltjes werden vlak voor de inlaat van de module verwijderd met een HEPA-filter.

In tabel 2 worden de toegepaste meetmethoden samengevat.

Het rendement voor de sensorische luchtkwaliteit werd op twee verschillende manieren gemeten: de verdunningsmethode en de decipolmethode. Bij de verdunningsmethode worden de geurconcentraties olfactometrisch bepaald. [2]. De luchtmonsters worden verdund en beoordeeld door leden van een geurpanel. De decipolmethode is een maat voor de luchtkwaliteit ondervonden via de neus en werd bepaald met een getraind panel volgens Fanger [3] en Bluyssen [4].

Luchtmonsters werden verzameld in de toegevoerde lucht en de afgevoerde lucht van de membraanmodule.

RESULTATEN

De resultaten van de rendementsmetingen van de 6 membraanmodules en de 4 chemische stoffen worden samengevat in tabel 3.

De concentraties waren in de toegevoerde lucht resp. 120 µg/m³ formaldehyde, 300-400 µg/m³ NO₂, 850-3500 µg/m³ NH₃ en 700-1000 µg/m³ aceton.

De resultaten van de metingen met tabaksrook worden samengevat in tabel 4. Module 5 werd bij deze metingen gebruikt. Het gehalte aan amines was bij alle monsters beneden de detectiegrens (50 µg per monster). De concentratie van fenol was in de toegevoerde lucht net boven de detectiegrens (5 µg per monster) en in de afgevoerde lucht beneden de detectiegrens. De relatief hoge aceton- en styreenconcentraties werden veroorzaakt door activiteiten in een aangrenzende hal (productie polyesterproducten).

De resultaten van de geurmetingen worden samengevat in tabel 5.

Om een goede vergelijking mogelijk te maken worden de drukval en het membraanoppervlak genormeerd op een luchtdebiet van 100 m³/h.

Sommige resultaten worden gevisualiseerd in figuur 3-6. In de figuren worden de modules met nummers aangegeven.

DISCUSSIE

Eisen voor een bruikbaar filtersysteem zijn:

- hoog filtratierendement;
- lage drukval;
- gering membraanoppervlak;
- gering volume van de module.

Filtratierendement

Experimenten met enkelvoudige stoffen

De algemene trend is dat het filtratierendement afneemt bij toenemende luchtsnelheid.

Voor formaldehyde is de concentratie in de afgevoerde lucht onder de detectiegrens voor alle modules. Selectie is

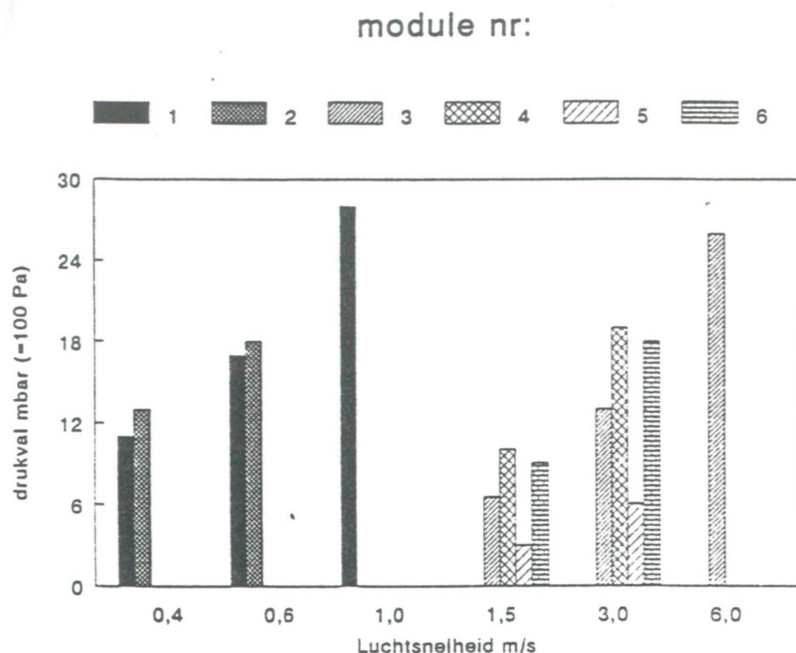
Verbinding	Toev.conc. µg/m ³	Afv.conc. µg/m ³	Rendement %
aceton	2500	85	96,6
benzeen	150	130	13
tolueen	340	320	6
xyleen isom.	200	180	10
ethylbenzeen	49	47	4
trimethylbenz.isom.	30	24	20
styreen	1000	850	15
n-octaan	19	11	42
n-nonaan	11	9	18
n-decaan	12	10	17
n-alkanen C >10	14	8	43
nicotine	144	<2	>98,6
	370	3,3	99,1
formaldehyde	243	4	98,4
aliph. amines	<300	<300	nd *)
	323	2	99,4
formaldehyde	12	0,73	99,5
acetaldehyde	172	0,07	99,9
acroleïne	15	0,02	100
aceton	365	0,02	100
propionaldehyde	31	<0,02	100
butyraldehyde	14	<0,06	100
crotonaldehyde	21	0,08	99,6
metacroleïne	15	0,10	99,3
benzaldehyde	24	0,11	99,5
iso-valeraldehyde	12	<0,06	>99,5
hexanal	5,2	0,02	>99,6
ammonia	170	9	95
stikstofdioxide	54	3,1	94
	45	23	49
fenol 2)	40	<40	nd *)
waterstofcyanide 3)	5,5	<0,8	>85

*) < detectiegrens 1) RSP = 1,6 mg/m³ 2) RSP = 2,2. mg/m³ 3) RSP = 1,7 mg/m³

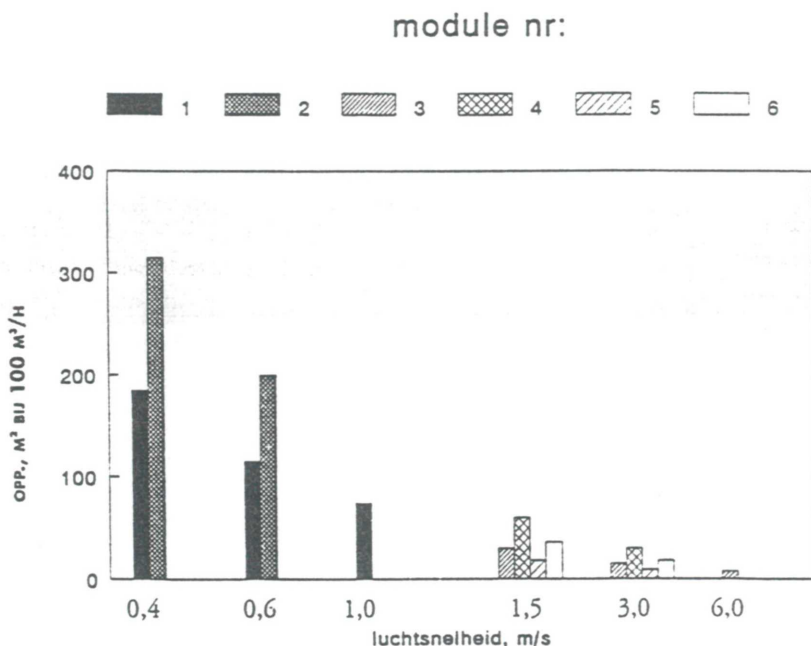
TABEL 4. RESULTATEN VAN METINGEN MET TABAKSROOK EN MEMBRAANMODULE 5. RSP conc. 5-7 mg/m³

	Evaluatie 1	Evaluatie 2
Geurconc.,geureenheden/m³		
toevoerlucht	590	700
afvoerlucht	180	290
filtratierendement,%	69	59
luchtkwaliteit in decipol		
toevoerlucht	13,2	13,6
afvoerlucht	8,4	8,5
kamerlucht	3,1	3,1
filtratierendement,%	48	49
RSP,mg/m ³	1,2	1,65

TABEL 5. RESULTATEN VAN SENSORISCHE METINGEN



FIGUUR 5. DRUKVAL VAN MEMBRAANMODULES ONDER DE CONDITIES TIJDENS DE RENDEMENTSBEPAALINGEN.



FIGUUR 6. Benodigd membraanoppervlak bij 100 m³/h lucht.

hierop dus niet mogelijk (figuur 3). Voor ammonia en aceton zijn de rendementen hoog bij de lage luchtsnelheden; meer dan 85 %.

Het rendement voor stikstofdioxide is wisselend. In figuur 4 worden de rendementen voor NO₂ gegeven. Enkele resultaten werden niet verwacht:

- Het rendement van module 2 is bij dezelfde luchtsnelheid lager dan die van module 1. Dit werd niet ver-

wacht omdat de verblijftijd van de lucht in module 2 groter is dan die in module 1.

- Het rendement voor NO₂ is voor de modules met vezels van 0.6 mm. (nrs. 3 en 4), zeer gering en minder dan voor de andere modules. De metingen aan module 4 werden echter uitgevoerd met hogere NO₂-concentraties (ca 2500 µg/m³). Eerdere metingen aan module 3 gaven een rendement van 60 % bij

1.5 m/s en 4 % bij 3 m/s en een NO₂-concentratie van 250 ppm (= 500 mg/m³).

Experimenten met tabaksrook

De experimenten met tabaksrook werden uitgevoerd met module 5. Het filtratierendement was minimaal 95 % voor alle in water oplosbare verbindingen. Het rendement voor NO₂ was weer niet constant: voor de twee experimenten onder identieke omstandigheden 94 en 49 %. De concentraties in de toevoerlucht waren vergelijkbaar. Zij zijn normaal voor de binnenlucht.

Het rendement was, zoals te verwachten met water als vloeistof, gering voor aromatische en alifatische koolwaterstoffen.

Deze koolwaterstoffen zijn slechts gedeeltelijk afkomstig van tabaksrook. De concentraties van de alkanen waren iets hoger dan in vertrekken waar niet wordt gerookt: die van de aromatische koolwaterstoffen waren verhoogd in het bijzonder voor benzeen [5].

Het rendement voor amines and fenol kon niet worden bepaald door de hoge detectiegrenzen van deze verbindingen.

Het sensorische rendement dat volgens twee verschillende methoden werd bepaald was in dezelfde orde van grootte (65 % en 49 %). De vergelijking van beide methoden is elders gepubliceerd, [6]. Het sensorische rendement was lager dan voor de gemeten wateroplosbare stoffen van tabaksrook, maar hoger dan voor benzeen en andere koolwaterstoffen. Dit duidt erop dat de sensorisch waargenomen verbindingen (vooral) stoffen moeten zijn die niet of slecht oplosbaar zijn in water. Welke stoffen hiervoor verantwoordelijk zijn is nog niet bekend. Vermeld moet worden dat de gefiltreerde lucht een andere geur had dan de ongefiltreerde lucht met tabaksrook.

Drukval en benodigd membraanoppervlak

Het benodigde membraanoppervlak voor zuivering van 100 m³/h lucht is veel groter voor vezels van 0.24 mm (modules 1 en 2) dan voor vezels van

0,6 en 1,8 mm (modules 3-6). De kans op verstopping is groter bij dunne vezels. Toepassing van modules 1 en 2 is daarom minder wenselijk. De modules met vezels van 1,8 mm hebben de kleinste drukval en het kleinste vereiste membraanoppervlak. Het specifieke membraanoppervlak is minder: 400 m²/m³, voor de modules met vezels van 0,6 mm is dit 800 m²/m³ (figuren 5 en 6).

De rendementen bij dezelfde gassnelheid zijn voor de modules met vezels van 0,6 mm vergelijkbaar met die van de modules met vezels van 1,8 mm, met uitzondering van NO₂. De drukval van de module met vezels van 1,8 mm is ongeveer twee maal zo laag als die van de module met vezels van 0,6 mm. Het benodigde membraanoppervlak is ook bijna twee maal zo klein.

Het specifieke oppervlak van de module met vezels van 0,6 mm is groter: het resulterende volume van de module met vezels van 0,6 mm is ongeveer 10 % kleiner dan die van een module met vezels van 1,8 mm. Toepassing van vezels van 1,8 mm heeft de voorkeur boven 0,6 mm. De invloed van de vezellengte werd eveneens onderzocht. Experimenten met vezels van 1,8 mm werden uitgevoerd zowel met een enkele module als met twee modules in serie. De rendementen waren bij dezelfde luchtsnelheden hoger dan die van de dubbele module. Echter, bij een dubbele module en dubbele luchtsnelheid (dezelfde verblijftijd in de module) zijn de rendementen vergelijkbaar. Het benodigde membraanoppervlak is ook gelijk. De drukval is echter minder voor de enkele module. Toepassing van een enkele module heeft daarom de voorkeur.

Selectie van de optimale module

Module 5 is uitgekozen voor de experimenten met tabaksrook om de volgende redenen:

- lage drukval;
- klein benodigd membraanoppervlak;
- hoog filtratierendement.

Een luchtsnelheid van 1,5 m/s werd gekozen omdat hierbij het rendement het grootste is.

Andere beschouwingen

De kosten van de voorgestelde luchtzuiveringsmethode in vergelijking met ventilatie met verse lucht zijn afhankelijk van het gebruik en de plaatselijke situatie. Lagere kosten kunnen worden verwacht om de volgende redenen:

- minder verse lucht in m³/h. per persoon is nodig, hetgeen betekent minder kosten voor verwarming en koeling;
- leidingwater is goedkoop en levert geen chemisch afval op dat moet worden afgevoerd. Dit is in tegenstelling tot chemisch geïmpregneerde filters met een eindige levensduur. De levensduur van membranen is in principe onbeperkt.
- er is geen alarmering nodig om aan te geven wanneer het filter moet worden vervangen.

Aanbevelingen voor verder onderzoek

Om een compleet en effectief luchtzuiveringssysteem te realiseren in de binnenlucht voor alle stoffen is een extra filtratiestap nodig voor de niet in water oplosbare stoffen.

Verder onderzoek nodig om dit te kunnen realiseren betreft:

- schaalvergroting van de membraanabsorber;
- demonstratie van het rendement op lange termijn;
- ontwikkeling van een filtratie-eenheid voor niet in water oplosbare stoffen.

REFERENTIES

1. Klaassen, R., Jansen, A.E., Verbraak, P.L., De la Rie, P., Schaëfer, H.G., (1992) "SO₂-removal from flue gas with gas absorption membranes", Proceedings Symposium Large Chemical Plants, Antwerp, 1992.
2. Walpot, J.I. (1989), "Measuring odours", Man and his ecosystem, Delft, Elsevier Science Publishers, p.139-144, 1989.
3. Fanger, P.O., (1987) "A solution to the sick building mystery", Proceedings Indoor Air '87, Vol. 4, 49-55, Berlin, Institute for Water, Soil and air Hygiene, 1987.
4. Bluyssen, P.M. (1990) "Air quality evaluated by a trained panel" Ph.D. Thesis, Laboratory of Heating and Air Conditioning, Technical University of Denmark, 1990.
5. Wal, J.F. van der (1991) "Indoor air quality in renovated Dutch homes", Indoor Air 1, nr.4, p. 621-633.
6. Bluyssen, P.M. and Walpot, J.I. (1993) "Sensory evaluation of perceived air quality, a comparison between the threshold and the decipol method", Proceedings Indoor Air '93, vol. 1, p. 65-70, Helsinki, 1993.
7. Wal, J.F. van der, Klaassen, R., Moons, A.M.M. en Walpot, J.I. (1993) "Development of an air cleaner based on gas absorption membranes", Indoor Air, 3, p. 322-327, 1993