



Doctoral Thesis

Anärober Abbau gelöster organischer Stoffe in Festbett - und WirbelSchichtreaktoren

Author(s):

Denac, Miran

Publication Date:

1986

Permanent Link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000398953> →

Rights / License:

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

Diss. ETH Nr. 8046

ANAEROBER ABBAU GELOESTER ORGANISCHER STOFFE IN FESTBETT -
UND WIRBELSCHICHTREAKTOREN

Abhandlung

zur Erlangung des Titels eines
Doktors der Technischen Wissenschaften
der

EIDGENOESSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZUERICH

vorgelegt von

MIRAN DENAC

Dipl. Chem.-Ing. ETH
geboren am 4. April 1957
von Zürich

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. J. R. Bourne, Referent
Prof. Dr. G. Hamer, Korreferent

8. Zusammenfassung

Es ist gelungen, durch Einhalten von kurzen Verweilzeiten, Bakterien für den anaeroben Abbau auf Sandwirbelschichten wachsen zu lassen. Bei Verweilzeiten bis hinunter zu 3h konnte ein sehr guter Abbaugrad festgestellt werden. Beim Vergleich zwischen einem rezirkulierten Festbett (R1) und einer (rezirkulierten) Wirbelschicht (R2), beide mit Melasse als Feed, wurde kein grosser Unterschied in der COD - Reduktion festgestellt. Nur bei starken Konzentrationsüberlastungen erwies sich die Wirbelschicht als eindeutig überlegen, da das Festbett in diesem Fall sehr schnell durch Biomasse verstopft wurde.

Ein (Im Anhang A) entwickeltes Computerprogramm stützt den experimentellen Vergleich zwischen R1 und R2. Es zeigt sich nämlich, dass die Diffusion in die Filme bei den langsamen Reaktionen des anaeroben Abbaus kaum eine Rolle spielt und deshalb bei nicht zu starker Kanalisierung im Festbett, bei ungefähr gleicher Biomassemenge, ein ähnlicher Abbau wie in einem Wirbelschichtreaktor zu erwarten ist. Dies geht sogar so weit, dass eine Vernachlässigung der Diffusionsterme mathematisch praktisch die gleichen Ergebnisse erzeugt.

Ein zweiter Wirbelschichtreaktor (R3), mit Molke als Feed, wurde mit R2 verglichen. Dabei zeigten beide Reaktoren, trotz der verschiedenen Substrate, sehr ähnliche Abbauleistungen. Bei allen drei Reaktoren war das Biogas von sehr guter Qualität: Es enthielt selten mehr als 20 % CO₂, was auf Carbo - natbildung durch die pH - Regelung und auf die grosse Auswaschung von CO₂ bei kurzen Verweilzeiten zurückzuführen ist. Kinetische Untersuchungen ergaben, dass bei hohen Feedkonzentrationen (Belastungen) sehr viel HPr produziert wird, ihr Abbau (und der HBT - Abbau) auch zusätzlich noch durch hohe Essigsäurekonzentrationen inhibiert wird. Da der Propionsäureweg weitaus der langsamste ist, stellt dies die hauptsächliche Limitierung der Abbauleistung eines anaeroben Systems dar.

Die Wasserstoffkonzentration im System steigt ebenfalls bei Ueberlastungen. Eine Inhibition des Abbaus der höheren Säuren durch Wasserstoff wird theoretisch erwartet, kann aber nicht bewiesen werden, da künstliche Begasungsversuche mit H_2 wahrscheinlich an den schnell wachsenden H_2 - Verbrauchern scheitern: Der Abbau zu CH_4 ist so schnell, dass gar keine Inhibition erfolgen kann. Ein Vergleich der Experimente mit dem Computerprogramm und den berechneten Diffusions - und Reaktionszeiten bestätigt, dass der Wasserstoff als einzige Komponente im System diffusionslimitiert sein kann.

Weiter ist es schwierig, H_2 in niedrigen Konzentrationen zu messen. Die aus einem Sauerstoffsensoren entwickelte Elektrode (Anhang B), ermöglicht es, bis unter 10^{-4} atm H_2 zu messen, wird aber durch H_2S - Interferenz gestört. Deshalb ist eine Wasserstoffmessung in anaeroben Systemen nur in der Gasphase möglich, wobei der H_2S vorher ausgewaschen werden muss.

9. Abstract

Anaerobic processes have several advantages over aerobic processes for waste treatment. The main advantage is that anaerobic degradation is energy producing, while aerobic degradation is energy consuming. Anaerobic processes also have the advantage of producing lower quantities of biological solids for final disposal. The major disadvantage of anaerobic processes has been the longer hydraulic retention time required for treatment because of the slow degradation rates involved.

Fluidized bed reactors are a means to overcome the problem of long retention times. Immobilization of the organisms on solid particles allows high biomass concentrations to be attained (no washout of slow growing organisms) resulting in increased substrate (wastewater organic content) removal efficiencies.

The objective of this study has been the development of a start-up method of anaerobic fluidized bed reactors for the methanization of molasses and whey wastewaters. These systems were then compared to a conventional packed bed reactor. An extension of this study has been a detailed analysis of the kinetics of individual organic acid formation and degradation, with particular attention being given to limiting steps and inhibitions. The measurement of very low hydrogen concentrations and the influence of hydrogen on the anaerobic degradation were also investigated.

The start-up and growth of biofilm on sand particles in fluidized bed reactors was successfully achieved. It has been reported by others that operating the reactors at a shorter residence time results in decreased start-up time. This idea was tested and verified in this study. It is probable that the high dilution rate creates a selective pressure for those organisms which both utilize the substrate and form biofilms since this procedure washes out all organisms not able to attach to solid surfaces. Residence times around 3 h were

found to be favourable and start-up was achieved in approximately 20 days. The degradation performance of two fluidized bed reactors with different substrates, molasses and whey respectively, were very similar.

The fluidized beds developed in this study were compared to a packed bed (recirculated), with molasses as the wastewater substrate, and no appreciable difference in COD (Chemical Oxygen Demand) reduction was observed. A biofilm model (diffusion - reaction) was developed. The model clearly demonstrated, that the diffusion resistance in the biofilm was negligible in comparison to the anaerobic catabolic reaction rates. From the model it can be proposed that in a packed bed reactor, where channelling is not extreme, reactor performance will be similar to a fluidized bed, provided the biomass hold-up is the same.

The biogas produced was of high quality in the fluidized and packed bed reactors. It usually did not contain more than 20% carbon dioxide. The low CO₂ concentration observed is assumed to be due to the presence of carbonates occurring during NaOH addition (pH controlled at 7) and to the washout of dissolved carbon dioxide with short residence times.

Kinetic data from the reactors show that at high loading rates the production of propionic acid and hydrogen are increased. Inhibition of propionic and butyric acid degradation were observed at high acetic acid concentrations. Propionic acid metabolism was found to be the limiting step.

The inhibition of the degradation of higher volatile acids by hydrogen is well documented. H₂ gassing experiments performed in this study failed to provide direct evidence to support this. It is proposed that this was due to the presence of hydrogen utilizing methanogens ($4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$), which maintain the extreme low hydrogen partial pressures in the systems and do not allow the accumulation of higher volatile acids.

The high diffusional resistance of H₂ in the biofilm, seen in experiments, was able to be confirmed by the model and by the

calculation of characteristic diffusion and reaction times. It was shown that hydrogen is the only molecular species in the system, which exhibits large concentration gradients in the biofilm.

The measurement of hydrogen at low concentrations to date has been difficult. A hydrogen electrode was developed with a detection limit down to 10^{-4} atm. The electrode is sensitive to interference by H_2S and measurement of hydrogen must be made in the gas phase, where H_2S can be removed.

Scale-up work of the fluidized beds developed in this study have now been undertaken by a private company here in Switzerland. The hydrogen electrode which was constructed is a prototype and not yet commercially available.