

MASTER

De biologische oxidatie van dichloormethaan in een semi-technisch biotricklingfilter

Diks, R.M.M.

*Award date:*  
1987

[Link to publication](#)

**Disclaimer**

This document contains a student thesis (bachelor's or master's), as authored by a student at Eindhoven University of Technology. Student theses are made available in the TU/e repository upon obtaining the required degree. The grade received is not published on the document as presented in the repository. The required complexity or quality of research of student theses may vary by program, and the required minimum study period may vary in duration.

**General rights**

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

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

**Take down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Technische Universiteit Eindhoven



Faculteit  
Scheikundige Technologie

VERTROUWELIJK

4/m Juli 1988.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'J. van der...' followed by a horizontal line.

TECHNISCHE UNIVERSITEIT EINDHOVEN

AFDELING SCHEIKUNDIGE TECHNOLOGIE

VAKGROEP FYSISCH TECHNISCHE TECHNOLOGIE

"De biologische oxidatie van dichloormethaan in  
een semi-technisch biotricklingfilter"

Afstudeerverslag van R.M.M. Diks

Afstudeerhoogleraar: prof.ir. M. Tels

Afstudeercoach: ir. S.P.P. Ottengraf

EREDA 22-6-87

met dank aan de medewerkers van de groep milieu-  
technologie, en de mensen van de werkplaats FT-hal.

T.U. Eindhoven  
Afdeling Scheikundige Technologie  
Vakgroep Fysische Technologie

Afstudeerverslag van: R.M.M. Diks

22-06-1987

Onderwerp: De biologische oxidatie van dichloormethaan in een  
semitechnisch biofilter.

Afstudeerhoogleraar: prof.ir. M. Tels.

#### Samenvatting:

Dichloormethaan wordt in de industrie erg veel gebruikt als oplosmiddel, hoewel het sterk carcinogene eigenschappen bezit. Het is derhalve een stof die niet zonder meer geloosd kan worden.

De gasstromen waar dichloormethaan in voorkomt, zijn meestal vrij groot (enkele duizenden  $m^3/h$ ). De concentratie van het dichloormethaan in deze stromen is over het algemeen vrij klein (enkele  $gr/m^3$ ). Juist op dit concentratieniveau lenen biologische reinigingsmethoden zich het beste (biofilters en biotricklingfilters).

Omdat biofilters een aantal belangrijke nadelen hebben, zoals de vocht-huishouding, de temperatuur regeling en dat mogelijke vorming van remmen-de afbraakproducten, is een onderzoek gestart naar de biologische afbraak van dichloormethaan in een tricklingfilter. Dit is een gepakt bed waarop micro-organismen zijn geïmmobiliseerd, (en) waardoorheen in tegenstroom een waterfase en de vervuilde gasfase worden gevoerd.

Een tricklingfilter op laboratoriumschaal bedreven, bereikt een afbraak-capaciteit van  $174 gr/m^3$  bij gassnelheden van 350-950  $m/h$  en concentra-ties van 1-2  $gr/m^3$ .

Op grond van deze veelbelovende resultaten is er een filter op semi--technische schaal gebouwd. De start-up en de problemen en verschijnselen die kunnen optreden worden hier behandeld.

De afbraakcapaciteit die tot nu toe werd bereikt was  $40 gr/m^3h$  bij een gassnelheid van 140  $m/h$  en een ingangconcentratie van 1  $gr/m^3$ .

Een van de hoofdoelen van het onderzoek van de afbraak van dichloor-methaan in een biotrickling filter, zal dan ook zijn, het optimaliseren vna het systeem om een zo groot mogelijke afbraakcapaciteit te verkrijgen, en een inzetbaarheid van het systeem over de hele range van debieten en concentraties, waarin biologische methoden nog toepasbaar zijn.

## INHOUDSOPGAVE.

----	INHOUDSOPGAVE.	1
----	INLEIDING.	4
1	LITERATUUROVERZICHT MICROBIOLOGIE.	6
1.1	Model micro-organisme.	
1.2	Microbieele groei en kinetiek.	8
1.2.1	Monod-kinetiek.	
1.2.2	Afbraak in een batch-culture vs. de tijd.	9
1.3	Microbieele afbraak van dichloormethaan.	11
1.4	Hyphomicrobium.	12
1.5	Activiteit van micro-organismen.	13
1.5.1	-Temperatuur.	
1.5.2	-pH.	
1.5.3	-Nutrienten aanbod.	14
1.5.4	-Concentratie toxische of remmende componenten.	
1.5.6	-Zuurstof aanbod.	
2	PROCESSHEMA EN PROCESBESCHRIJVING.	15
2.1	Het processchema.	
2.2	Verklaring bij het processchema.	16
2.3	Procesbeschrijving.	17
3	TRICKLINGFILTER VOOR DE AFBRAAK VAN DICHLOORMETHAAN.	19
3.1	Inleiding.	
3.2	Voordelen van een tricklingfilter voor afgasbehandeling (alg.)	
3.3	Voordelen boven een biofilter.	21
4	HYDRODYNAMICA VAN EEN TRICKLINGFILTER.	23
4.1	De fasenstromen.	
4.2	Het belang van de vloeistofverdeling.	
4.3	Roterende sproeier.	24
4.4	Stofoverdracht.	27

4.4.1	-Specifiek, benat en effectief oppervlak.	
4.4.2	-Stofoverdrachtscoefficienten.	29
4.4.4	-Hold-up.	30
4.5	Menging en verblijftijd.	34
4.6	Mengmodellen voor de vloeistoffase in een gepakt bed.	38
5	MODELLEN VOOR BIOLOGISCHE AFBRAAK.	41
5.1	Het biofilter-model.	
5.2	Atkinson-model.	44
5.3	Vergelijken van beide modellen.	45
6	SEMI-TECHNISCH TRICKLINGFILTER VOOR DE AFBRAAK VAN DCM.	48
6.1	Start-up.	
6.2	Afbraak-temperatuur invloed.	49
6.3	Dosering.	50
6.4	pH-Regeling.	51
6.5	pH-Gevoeligheid.	52
6.6	Bufferende werking van het medium.	53
6.7	Maximaal NaCl-gehalte.	55
6.8	Menging van de injectie- en hoofdgasstroom.	
6.9	Analyse van vloeistofmonsters.	57
6.10	Variatie van de gas- en organische belasting.	
6.11	Prestatie van het semi-technisch tricklingfilter.	58
7	SUGGESTIES VOOR VERDER ONDERZOEK.	60
7.1	Optimalisatie.	
7.2	Biologische activiteit.	
7.3	Biologische parameters.	61
7.4	Groei op de pakking.	
7.5	Pakkings karakterisatie.	
7.6	Andere pakkingen in een tricklingfilter.	62
7.7	De Koolstofbalans.	

LITERATUURLIJST. 65

SYMBOLENLIJST. 67

- BIJLAGEN
- I NOVALOX-TORUS ZADELS; Flooding- en drukvalrelaties.
  - II SPROEIER MET ONGELIJKE VLOEISTOFVERDELING; SHUNT.
  - III ENIGE RELATIES BETREFFENDE EFFECTIEF-SPECIFIEK OPPERVLAKE.
  - IV ENIGE RELATIES BETREFFENDE STOFOVERDRACHTSCOEFFICIENTEN.
  - V PROFIEL-BEREKENING VAN GAS- EN VLOEISTOFFASE ALS FUNCTIE VAN DE HOOGTE, VOOR VLOEISTOFPROPSTROOM MET RECIRCULATIE.
  - VI  $EC - OB - X$  VAN HET TRICKLINGFILTER SINDS START-UP.
  - VII DE GELEIDING ALS FUNCTIE VAN NaCl GEHALTE.
  - VIII METEN VAN KOOLSTOFGEHALTES.

## INLEIDING.

Onder de vele stoffen die in de industrie als oplosmiddel worden toegepast, neemt dichloormethaan een vooraanstaande plaats in. Deze plaats wordt veroorzaakt enerzijds door de mate van toepassing, maar anderzijds door sterk carcinogene eigenschappen. De uitstoot van dichloormethaan, moet dan ook zo veel mogelijk worden beperkt.

Het zuiveren van de gasstroom d.m.v. fysische of thermische methoden zoals bijvoorbeeld de absorptie in water, of het verbranden bij hoge temperatuur, is niet een echte oplossing. Bij de absorptie in water, is het probleem naar het water verschoven, terwijl bij verbranding HCl als gas vrijkomt, wat een luchtvervuilend probleem is geworden.

Een echte oplossing, biedt de biologische afbraak van dichloormethaan met behulp van geselecteerde micro-organismen. Ook bij de biologische afbraak wordt er HCl gevormd, alleen kan dit hier direct geneutraliseerd

Uitvoeringen van systemen waarin de biologische afbraak zou moeten plaats vinden, kunnen onderverdeeld worden in biofilters, bioscrubbers en biotricklingfilters. De biofilters zijn apparaten die al enkele jaren met succes worden toegepast. Ze bestaan uit filterbedden die zijn samengesteld uit compost, turf of mengsels hiervan, waarop de microorganismen zich bevinden. Ondanks alle positieve resultaten, kleven er toch enkele belangrijke nadelen aan.

Een groot probleem vormt de vochtinhouding van de pakking. Een bepaald vocht gehalte (30%) moet minimaal aanwezig zijn om biologische activiteit te garanderen. De regeling en handhaving, en zelfs het meten van "het vochtgehalte" is nog niet naar behoren gerealiseerd. Vorming van HCl kan in een biofilter worden opgevangen door neutraliserende stoffen aan het pakkingsmateriaal toe te voegen. Dit verhoogt de kosten, en beperkt de levensduur van de pakking. Het gehalte van deze stoffen is ook nog eens aan een bovengrens gebonden, omdat ze boven deze grens remmend werken op de biologische activiteit (Na remt de afbraak boven concentraties van 200mM in de waterfase). Verdere belangrijke knelpunten zijn de temperatuurregeling en de agglomeratvorming.

Een oplossing voor al deze problemen lijken een bioscrubber en een biotricklingfilter te geven. Beide systemen bestaan uit een waterfase waarin het DCM uit de lucht in wordt opgelost tijdens het stromen in

tegenstroom door een filterpakking. Bij een bioscrubber vindt de afbraak plaats in een aparte toegevoegde reactor, m.b.v. gesuspendeerde micro-organismen. In een tricklingfilter zijn de micro-organismen geïmmobiliseerd op de pakking. Het aanwezig zijn van de extra waterfase t.o.v. het biofilter laat een goede regeling toe van pH-waarde, temperatuur en gehalten aan remmende stoffen.

Bij eerste experimenten op laboratoriumschaal (reactorgrootte 41 ltr ) werden afbraakcapaciteiten gemeten van 174.1 gr/m<sup>3</sup>h (18) bij gassnelheden van 330 m/h en 950 m/h en ingangconcentraties van 1.2 - 3 gr/m<sup>3</sup>.

Op grond van deze veelbelovende resultaten, die beter zijn dan gemeten in biofilters, werd een semi-technisch filter gebouwd en opgestart. De afmeting van het filter waarmee hier gewerkt wordt bedraagt 660 ltr. Het luchtdebiet lag tijdens de opstart rond de 110 m<sup>3</sup>/h (140m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h), maar het verhogen van dit debiet tot 1000 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>h bij concentraties van enkele gr./m<sup>3</sup> is een van de doelen, die vallen onder het optimaliseren van het filter.

Deze studie houdt zich bezig met het beschrijven van een groot aantal aspecten waarmee rekening moet worden gehouden bij het gebruik van een trickling filter voor de biologische afgasbehandeling. De problemen en knelpunten die sinds de start-up naar voren zijn gekomen worden eveneens behandeld.

De maximale prestatie van het filter tot nu toe is een afbraakcapaciteit van 40 gr./m<sup>3</sup> h bij een gasbelasting van 110 m<sup>3</sup> /h (lineaire gassnelheid 140 m/h) en een ingangconcentratie van 1 gr./m<sup>3</sup>.



# 1. LITERATUUROVERZICHT MICROBIOLOGIE.

## 1.1 MODEL MICROORGANISME.

Microorganismen in het algemeen hebben ondanks verschil in vorm, afmeting of voorkomen, een vrijwel gelijke cel organisatie. Met een gecompliceerde fysische structuur volbrengen ze biochemische reacties met behulp van enzymen onder de voorwaarde dat het microorganisme kan overleven in zijn omgeving, met de heersende pH, temperatuur en het nutrien-ten aanbod. Elke katalytische stap in het omzettingsproces is primair op metabolisme (energieproductie) en katabolisme (reproductie) gericht, en wordt geheel door het microorganisme gecontroleerd (zie ook par. 7.7) ;De Koolstofbalans).

Het geheel is zo complex, dat gedetailleerde beschrijving onmogelijk zou zijn. Echter, er is gebleken dat een vrij simpel model kan worden opgesteld, dat het functioneren van het organisme goed beschrijft.

In het model wordt het organisme opgebouwd gedacht uit twee delen: (1) een inwendig gedeelte waarin substraat door het metabolisch proces wordt afgebroken, en (2) een uitwendig gedeelte waardoor het substraat eerst getransporteerd moet worden (zie fig. 1). Dit transport zou moeten plaatsvinden door diffusie enerzijds, en met behulp van stereo-specifieke molekulen, de zogenaamde "permeases" (eiwitten) anderzijds. MONOD en COHEN (1) hebben op grond van theoretische analyse en experimenten aangetoond dat dit laatste transportmechanisme kan worden beschreven met de vergelijking:

$$r(t) = \frac{aC(*)}{b + C(*)} \quad (1.1-1)$$

waarin  $r(t)$  : de transportsnelheid per eenheid van oppervlak van het microorganisme.

$a, b$  : snelheidscoefficienten.

$C(*)$  : de substraatconcentratie aan het oppervlak.

In vergelijking (1.1-1) komt de substraatconcentratie in het inwendige van het organisme niet voor, dit in tegenstelling tot het diffusieproces wat afhankelijk is van een concentratiegradient. Het actieve transport kan wel tegen een concentratiegradient in werken, waarbij de energie voor het transport geleverd wordt door reserves in de cel (actief transport). Indien de concentratie in het inwendige lager is dan buiten de cel, dan beschrijft vergelijking (1.1-1) ook een transport dat slechts van de temperatuur afhankelijk is (passief transport).

Het afbraakproces in het inwendige van het organisme vindt eveneens plaats met behulp van verschillende enzymen. De MICHAELIS-MENTEN vergelijking beschrijft de overall reactie die hier plaats vindt, en luidt dan:

$$r(m) = \frac{vC}{w + C} \quad (1.1-2)$$

waarin  $r(m)$ : afbraaksnelheid van het substraat per volume eenheid microorganisme.

$v, w$ : overall snelheidscoëfficiënten.

$C$ : concentratie van het substraat in het inwendige van het organisme.

Het totale proces bestaat dus uit twee stappen, waarvoor onder steady-state condities zou moeten gelden:

$$r(t) = r(m) * V/A \quad (1.1-3)$$

waarin  $V$ : volume van een organisme.

$A$ : oppervlak van een organisme.

dus ook :

$$\frac{aC(*)}{b + C(*)} = \frac{vC}{w + C} * \frac{V}{A} \quad (1.1-4)$$

De maximum afbraaksnelheid is  $v/A$ . Als, zoals wordt aangenomen, deze snelheid hoger is dan de maximum aanvoersnelheid  $a$ , dan worden beide vormen van transport en de afbraak van het substraat, beschreven door de algemene snelheidsvergelijking:

$$r = \frac{\alpha C}{\beta + C} \quad (1.1-5)$$

Vergelijking (4) beschrijft dan de opname van substraat per oppervlakte eenheid van active micro-organismen. MONOD en CIRILLO (2) hebben experimenteel bewijs geleverd voor deze vergelijking.

## 1.2 microbieele groei en kinetiek.

### 1.2.1 Monod-kinetiek.

MONOD (3) heeft aangetoond dat niet alleen de afbraaksnelheid van een betreffend substraat, maar ook de groeisnelheid van het organisme beschreven kan worden met de MICHAELIS-MENTEN vergelijking (4).

Aannames die hierbij zijn gemaakt:

- totale hoeveelheid enzymen is evenredig met de hoeveelheid biomassa.
- de groei van microorganismen is evenredig met de substraatafbraak:

$$-y dL = dS \quad (1.2-1)$$

waarin  $y$  : yieldcoefficient; gevormde biomassa [gr.ds]  
afgebroken substraat [gr.substraat]

Aan deze voorwaarden wordt in een batch-culture voldaan in de exponentiële groeifase van de microorganismen. Of in een continu systeem als bijvoorbeeld een trickingfilter, waar aangroei en uitspoeling elkaar kunnen compenseren, en de fysische parameters van invloed kunnen zijn, deze yieldcoefficient ook constant is, is niet zeker.

Met de MICHAELIS-MENTEN vergelijking heeft MONOD dan afgeleid:

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{\mu(\max) \cdot S}{y} \frac{C}{K_m + C} \quad (1.2-2)$$

waarin  $\mu(\max)$ : maximale groeisnelheid [1/s]  
 $S$ : concentratie aan microorganismen [gr.ds/l]  
 $K_m$ : Monod constante [gr./l]  
 $y$ : yieldcoëfficiënt [gr.ds/gr.substraat]  
 $C$ : substraat concentratie [gr./l]

### 1.2.2 Afbraak in een batch-culture vs. de tijd.

ROZEMA (20) heeft afgeleid dat voor een groeiende batch-culture de substraat concentratie als functie van de tijd voldoet aan de dimensieloze vergelijking :

$$\frac{\frac{V_1}{V_{tot}}}{\frac{V_1}{V_{tot}}^{(1-m) + m}} (\tau - \tau^*) = - \frac{\Lambda_m}{1 + \sigma} \ln (\delta / \delta^*) + (1 + \frac{\Lambda_m}{1 + \sigma}) \ln \frac{(1 + \sigma - \delta)}{(1 + \sigma - \delta^*)} \quad (1.2-3)$$

waarin  $\Lambda_m = \frac{L_m}{L_0}$  :de dimensieloze MONOD constante.

$\delta = \frac{L}{L_0}$  :de dimensieloze substraat concentratie.

$\sigma = \frac{S_0}{y L_0}$  :het slibgetal.

$\tau = t \cdot \mu(\max)$  :de dimensieloze tijd.

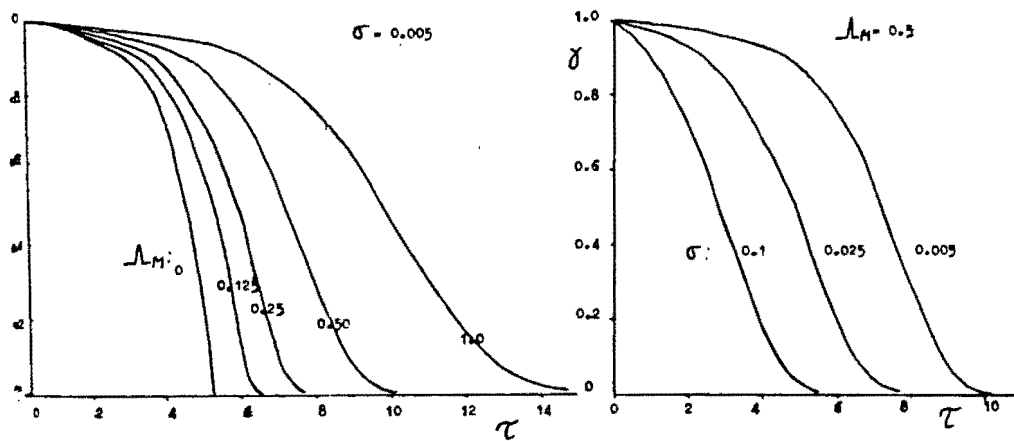
$V_t/V_1$  :verhouding van het totale batchvolume en vloeistofvolume  
 $m$  :verdelingscoëfficiënt  $C_g/C_l$

NB de aanduiding (\*) duidt op  $t = \tau^*$ ; begintijdstip.

Wanneer we nu vergelijking (7) grafisch weergeven (dimensieloze concentratie tegen de dimensieloze tijd) voor verschillende waarden van de betreffende parameters:

- $m = 0$  (vereenvoudigt verg. (7) zonder wezenlijke verschillen met  $m > 0$ )
- $\tau^* = 0$  begin op  $t=0$
- $\gamma^* = 1$  beginconcentratie  $L_0$

$\sigma = 0.005$  en  $\lambda_m$  variabel, dan krijgen we fig 2 :



dimensieloze substraatconcentratie als functie van de dimensieloze tijd voor verschillende waarden van  $\lambda_m$  (a) en  $\sigma$  (b). Er geldt steeds dat  $m=0$ ,  $\gamma^*=1$ ,  $\tau^*=0$ .

FIG 2: Dimensieloze concentratie als functie van de dimensieloze tijd voor verschillende waarden van  $\lambda_m$  en  $\sigma$  met  $m=0$ ;  $\gamma^*=1$  en  $\tau^*=0$  (uit ROZEMA; 20).

Uit fig.2 blijkt dat bij lage waarden van  $\lambda_m$  en  $\sigma$  de substraat afbraak nulde orde is in de substraatconcentratie. Dat niet te hoog mag zijn, kan worden verklaard door het feit dat bij lage substraatconcentraties de verandering van hoeveelheid microorganismen per tijdseenheid dan gering is ( $S$  vrijwel constant). Bij hoge waarden van  $\lambda_m$  en lage waarden van  $\sigma$  is de afbraak eerste orde in de substraatconcentratie.

### 1.3 Microbieele afbraak van dichloormethaan (DCM).

In batch-cultures van twee stammen bacterieen die geselecteerd zijn op DCM afbraak, heeft ROZEMA het verloop van deze afbraak gevolgd. De stammen waren - Hyphomicrobium geselecteerd uit actief slib  
 - Hyphomicrobium GJ-21 afkomstig van RU-Groningen; D.B. Jansen.

De afbraak werd gemeten in een medium waar naast DCM als koolstofbron ook de nodige voedingszouten voorkwamen (CLAUS -WALKER medium):

	conc. [gr/l]
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.1
Mg $\text{SO}_4$	0.5
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	0.8
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0.2
$\text{CaSO}_4$	0.05
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0.01

Het resultaat van deze experimenten staat weergegeven in fig.3:

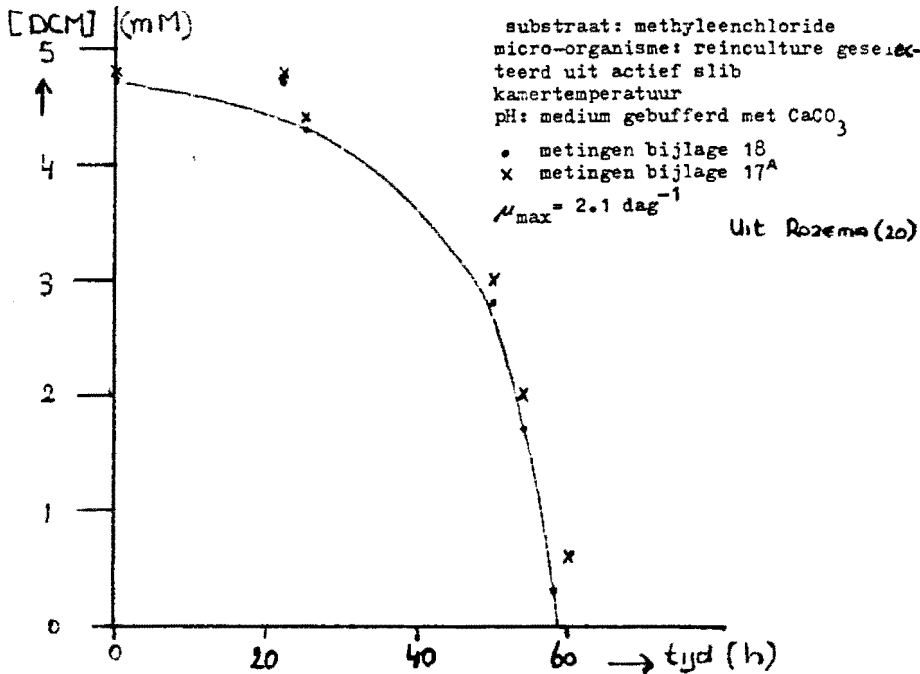


FIG 3: Afbraak van DCM door geselecteerde microorganismen in een gebufferde batchculture (ROZEMA 20).

Uit fig 3 blijkt dat de afbraak keurig de curve volgt gegeven door bovenbeschreven vergelijking met  $\lambda_m=0$ . Dit betekent dat de afbraak van DCM volgens een nulde orde reactie in de sudstraatconcentratie verloopt.

#### 1.4 HYPHOMICROBIUM (draadvormend microbe).

Aangezien beide door ROZEMA onderzochte cultures dezelve afbraaksnelheid voor DCM hebben en dit ook op dezelfde wijze afbreken, bestaat de mogelijkheid dat beide organismen hetzelfde zijn.

Al eerder is in de literatuur melding gemaakt van een nieuwe soort Hyphomicrobium, waarvan later bleek dat deze toch al gevonden was of tot een andere stam behoorde (17).

Hyphomicrobium behoort tot de zogenaamde knopvormende bacteria (budding and/or appendaged bacteria). Er zijn meerdere vormen gevonden, die allen draadvormige uitgroeisels produceren (hyphen), waarop knopvorming voor voortplanting zorgt.

Over de "Hyphomicrobium vulgaris" vermeldt Bergeys (17) verder:

- Volwassen knoppen worden beweeglijk door flagella, breken af en hechten zich vaak aan oppervlakken of andere cellen om kolonies te vormen. De bewegelijkheid is spoedig na aanhechting verdwenen.
- Op vaste oppervlakken blijven kolonies ook na lange tijden vrij klein. Met de ouderdom van de cellen verandert de kleur van vuil-wit naar bruinachtig.
- Het temperatuurbereik waarin de organismen kunnen overleven, varieert van 15°C tot 30°C, met een optimum van 25-30°C.
- Neutraal of licht basisch medium optimaal.
- Osmotolerant; groeit in media met 5% NaCl; 4% NaNO<sub>2</sub> of 9% NaNO<sub>3</sub>

De gebruikte stammen *Hyphomicrobium* zouden deze soort kunnen voorstellen. Exacte determinatie is echter nog niet uitgevoerd.

ROZEMA (20) en CUPERUS (18) vermelden verder:

- CaCl<sub>2</sub> remt de DCM afbraak boven concentraties van rond de 50 mM
- NaCl remt de DCM afbraak boven concentraties van rond de 200 mM

(Bergey's vermeldt daartegen dat *Hyphomicrobium vulgare* osmotolerant is en groeit in media die 5% NaCl, 4% NaNO<sub>2</sub> of 9% NaNO<sub>3</sub> bevatten !)

- Afbraak mogelijk in een batch-culture tot pH=3.7
- Batch-cultures met DCM concentraties tot 2550 mgr./l vertonen nog afbraak.

#### 1.5 Activiteit van micro-organismen.

De omstandigheden waarin het microorganisme moet overleven, kunnen van zeer grote invloed zijn op de activiteit en dus afbraakcapaciteit.

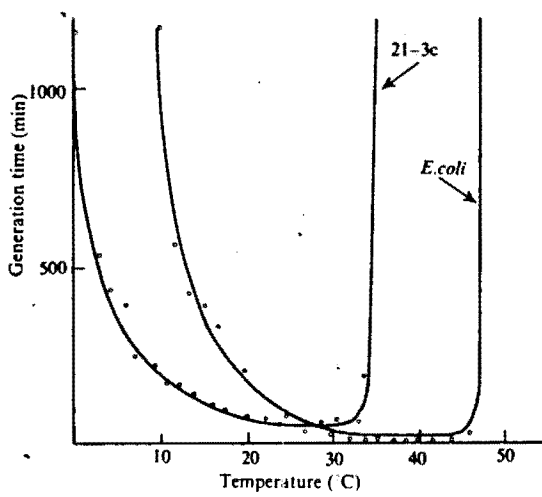
Parameters waaraan men dan moet denken zijn :

- 1.5.1 Temperatuur.
- 1.5.2 pH.
- 1.5.3 Nutrienten aanbod.
- 1.5.4 concentratie toxische of remmende componenten.
- 1.5.5 zuurstof aanbod.

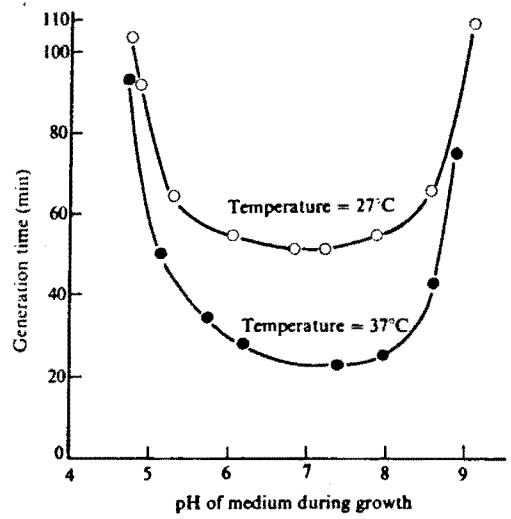
ad 1

De eerste twee punten zijn al eerder aan bod geweest, en ter illustratie staan in fig. 4 en 5 de invloed van temperatuur en pH op enige microorganismen weergegeven.





Effect of temperature on the generation time of a typical mesophile (*Escherichia coli*) and a psychrophile (21-3c) [Ingraham (1958)].



Variation in generation time with pH in *Escherichia coli* [Norris and Ribbons (1970)]

FIG. 4:

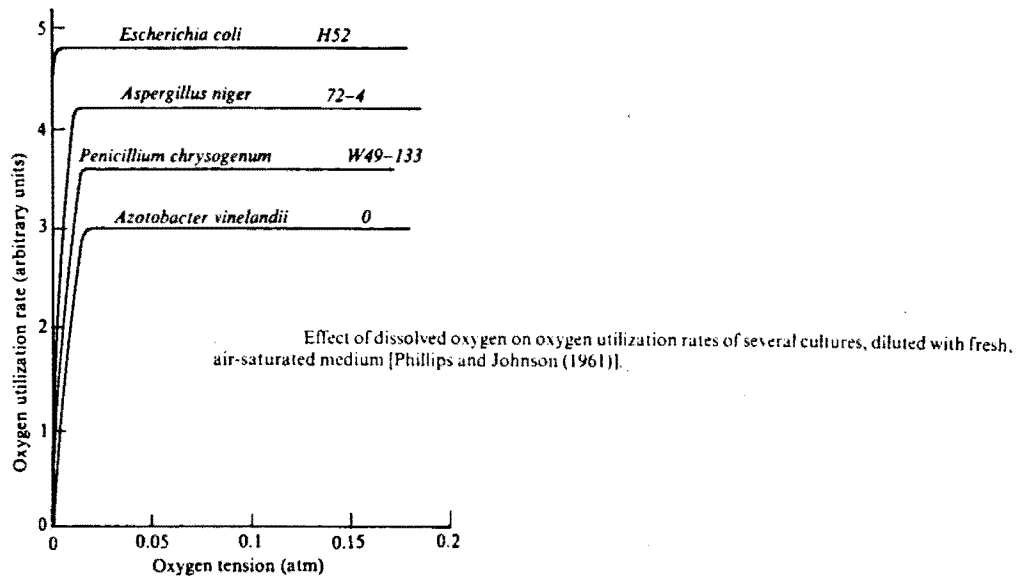
FIG. 5:

ad 3

Over het nutrient aanbod kan worden opgemerkt dat hoewel voor vele bacterie-soorten voedingsmedia zijn samen gesteld, toevoegingen van kleine hoeveelheden van extra componenten of een iets andere samenstelling van het medium de activiteit soms sterk kan verhogen.

ad 4 en 5

Het belang van deze factoren, is al duidelijk gemaakt aan de hand van de remmende werking van  $\text{CaCl}_2$  en  $\text{NaCl}$  (bevestigd door D.B Jansen (23)). Voor het zuurstof aanbod geldt slechts dat het niet de limiterende factor voor de afbraak mag zijn. Een illustratie is gegeven in fig. 6.

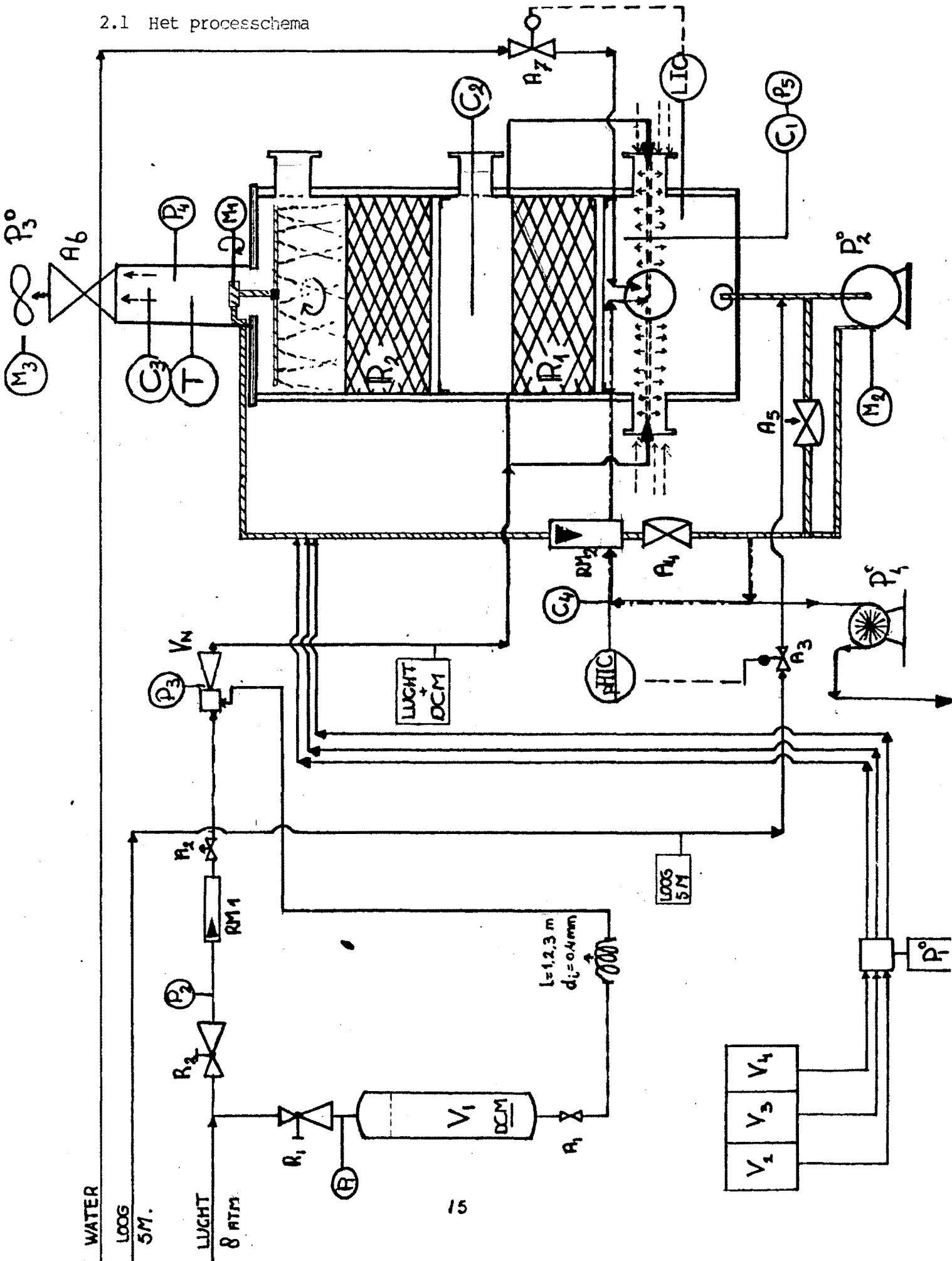


Effect of dissolved oxygen on oxygen utilization rates of several cultures, diluted with fresh, air-saturated medium [Phillips and Johnson (1961)].

FIG. 6:

2. HET TRICKLINGFILTER-PROCESBESCHRIJVING.

2.1 Het processchema



## 2.2 VERKLARING BIJ HET PROCESSHEMA.

- $A_1$ : afsluiter DCM voorraadvat.  
 $A_2$ : regelafsluiter luchttoevoer injectiestroom.  
 $A_3$ : elektronische magneetklep loogtoevoer.  
 $A_4$ : regelafsluiter circulatiestroom.  
 $A_5$ : afsluiter pomploop.  
 $A_6$ : afsluiter toevoerstream ventilator.  
 $A_7$ : regelafsluiter water.  
 $C_1$ : concentratie ingang filter.  
 $C_2$ : concentratie na eerste filterbed.  
 $C_3$ : concentratie na tweede filterbed.  
 $C_4$ : concentratie vloeistof in circulatieloop
- LIC : Level Indicator Controller.  
 $M_1$ : Motor van roterende sproeier.  
 $M_2$ : Motor circulatiepomp.  
 $M_3$ : Motor ventilator.
- $P_1^o$ : Plunjer pomp nutriëntoplossingen.  
 $P_2^o$ : Circulatiepomp.  
 $P_3^o$ : Ventilator  
 $P_4^o$ : Spuipomp;slangenpomp.
- $P_1$ : Druk op voorraadvat DCM.  
 $P_2$ : Druk injectiestroom na reduceerventiel.  
 $P_3$  : Druk op injectiepunt.  
 $P_5-P_4$ : Drukval over filterbed.
- PHIC : pH Indicator Controller.
- $r_1$  : Reduceerventiel DCM vat.  
 $r_2$  : Reduceerventiel injectiestroom.  
 $R_1$  : Eerste filterbed; 1 inch Novalox zadels.  
 $R_2$  : Tweede filterbed; 1/2 inch Novalox zadels.  
 $RM_1$ : Rotameter injectiestroom Max. debiet  $18\text{m}^3/\text{h}$   
 $RM_2$ : Max. Debiet: $6.7\text{ m}^3/\text{h}$  Rotameter circulatie.  
Buis: 1.1/2-27-P-10/S  
Vlotter:TOP NSVP 8-202
- $V_1$ : Voorraadvat DCM.  
 $V_2$ : Voorraadvat -  $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{K}_2\text{HPO}_4$   
 $V_3$ : Voorraadvat -  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$   
-  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$   
-  $\text{MnSO}_4$   
 $V_4$ : Voorraadvat -  $\text{FeCl}_3$   
-  $\text{CaNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

### 2.3 Procesbeschrijving.

Een tricklingfilter, bestaat uit een gepakt bed, waardoor een vloeistof- en een gasfase in mee- of in tegenstroom gevoerd worden. In de uitvoering zoals die is weergegeven op pag. 15, worden beide fasen in tegenstroom door twee filterbedden ( $R_1$ - $R_2$ ) gevoerd.

De gasfase wordt aangezogen met een ventilator ( $P_3^0$ ) door inzuigopeningen onder het eerste filterbed ( $R_1$ ). De gasfase doorstroomt beide bedden, en wordt boven naar de buitenlucht afgevoerd. Via een aparte toevoer, wordt een kleine luchtstroom voorzien van een bepaalde concentratie DCM. Het DCM wordt in de injectiestroom gebracht, door deze vanuit een voorraadvat ( $V_1$ ) onder druk ( $P_1$ ) door een glazen capillair te persen, en in een venturibuis ( $V_n$ ) te injecteren. Deze injectie vindt plaats op het nauwste punt, waar de hoogste snelheden in de gasstroom heersen.

Het glazen capillair heeft een inwendige diameter van 0.4 mm, en een lengte, die afhankelijk van het gewenste debiet en de maximaal toelaatbare druk op het voorraadvat te variëren is per hele meter van 1-6 mtr.

Deze injectiestroom wordt via een kruisstuk, in het horizontale vlak in de reactor gespoten. De openingen waardoor de hoofdstroom wordt ingezogen, zijn zo geconstrueerd dat ze voor een tangentielle invoer zorgen. Dit heeft een circulatiestroming onderin tot gevolg, die tegengesteld is aan de inspuitricting van de injectiestroom. Dit om de menging van beide stromen te bevorderen (zie 6.8)

Onderin de reactor, bevindt zich een waterreservoir, van waaruit continu vloeistof wordt gepompt met de recirculatiepomp ( $P_2^0$ ) naar de sproeier (S) boven het tweede filterbed ( $R_2$ ). Het vloeistofdebiet kan geregeld worden met afsluiter  $A_4$  in de persleiding, en afsluiter  $A_5$  in de bijpass. De draaisnelheid van de sproeier kan worden geregeld met het toerental van de draaimotor ( $M_1$ ).

Het niveau in dit waterreservoir wordt gecontroleerd met een niveauschakelaar, die indien nodig een klep ( $A_7$ ) opent waardoor het reservoir wordt aangevuld.

De pH-waarde van de vloeistof in de persleiding wordt continu gemeten. Met behulp van een automatische titrator, wordt er indien nodig 5M loog geïnjecteerd in de zuigleiding van de recirculatiepomp. De pH-waarde wordt op deze wijze rond de pH=7 gehandhaafd.

Continu worden er met plunjerpomp ( $P_1^0$ ) nutriëntoplossingen gedoseerd aan de waterfase (in persleiding vlak voor de sproeier), en wordt er een spuisroom afgevoerd met slangenpomp ( $P_4^0$ ) vanuit de pH-meeteenheid. Dit om een bepaald niveau in de NaCl concentratie te handhaven. De instelling van deze pompen dient handmatig te worden ingesteld, afhankelijk van de afbraakcapaciteit ofwel de zoutproductie.

### 3. HET TRICKLINGFILTER VOOR MICROBIEËLE AFBRAAK VAN DCM.

#### 3.1 Inleiding.

Een veelvuldig gebruikte reactoruitvoering in de industrie, met name voor absorptie processen is het tricklingfilter. Het principe van een tricklingfilter is een gepakt vast bed waardoor een gasfase en een vloeistoffase in mee- of tegenstroom worden gevoerd. De vloeistoffase stroomt op een druppelachtige wijze naar beneden door de pakking: "trickled".

De pakking van een tricklingfilter heeft in het algemeen een vrij laag specifiek oppervlak (tot enkele honderden  $\text{m}^2/\text{m}^3$ ), om hierdoor een groot vrij doorstroomvolume voor de gasstroom te creëren en dus een lage drukval. Microorganismen blijken zich snel op de pakking te hechten, maar dichtgroei wordt door het grote vrije volume enigzins ingeperkt. Dat dit niet altijd het geval is moge blijken uit ervaringen uit de afvalwaterreiniging, en berichten van Atkinson bij de biologische afbraak van glucose (9).

#### 3.2. Voordelen van een tricklingfilter voor afgasbehandeling (algemeen).

Toepassing van een tricklingfilter in de afgasverwerkende industrie zou een aantal voordelen kunnen bieden, niet alleen boven andere biologische systemen, maar ook boven geheel andere afgasverwerkende methodes.

Wanneer de kosten van verschillende afgasverwerkende methoden op een rij worden gezet, dan krijgen we het kostenplaatje dat staat afgebeeld in fig.7.

METHODE	OPMERKING
Verbranden	zonder terugwinnen waardevolle stoffen.
Organisch scrubben	zonder terugwinnen waardevolle stoffen.
Katalytische oxidatie	zonder voor- en nabehandeling.
Chemische oxidatie	kleine plants het beste.
Actief-kool trickling filter	Met fluidisatie
Biowasser	Minimaal matige oplosbaarheid.
Chemische neutralisatie	Zwak belast (afvalwater).
Zuiver water scrubber	Goede oplosbaarheid; zwak belast.
Groot tricklingfilter	Goede oplosbaarheid; zwak belast.
Biofilter	Zwak belast.

TOENEMEN V/d. KOSTEN

FIG.7: Overzicht van de verschillende reinigings methoden met van boven naar beneden, afnemende kosten.(MELIN (16)).

Bij dit kostenplaatje, moet wel de bruikbaarheid van een methode in de gaten worden gehouden. Een ruwe indeling van de verschillende methoden naar bruikbaarheid voor verschillende ordes van concentratie en volumestroom is weergegeven in fig.(MELIN (16)).

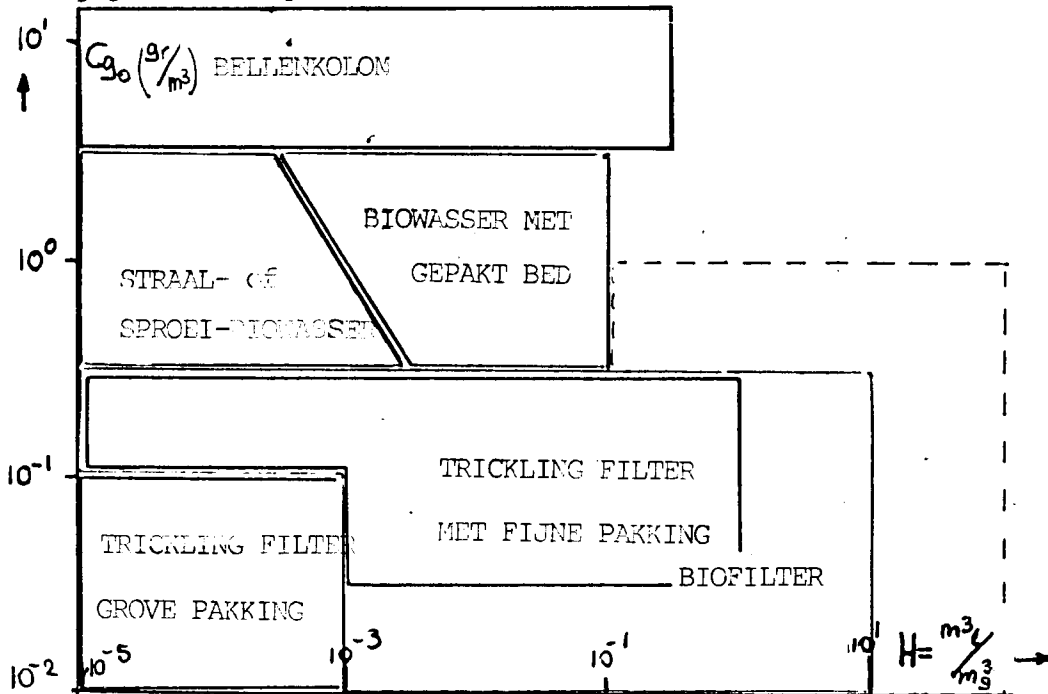


FIG. 8: Indeling naar bruikbaarheid op grond van gasdebit en concentratie van verschillende methoden (MELIN (16)).

Het tricklingfilter staat in het kostenplaatje vrijwel onderaan, maar de opmerking in de rechterkolom is natuurlijk zeker zo belangrijk: Gebruik van een tricklingfilter alleen mogelijk indien de af te breken component redelijk goed oplosbaar is in water (in verband met de drijvende kracht voor stoftransport van de waterfase naar de biolaag op de pakking), en indien de gasbelasting niet te hoog is. Daarbij komt dat indien de concentratie van de af te breken stof laag is, een biologisch systeem goed kan functioneren maar andere fysische of fysisch-chemische methoden te inefficiënt zijn. Een van de doelen van het hier beschreven onderzoek is dan ook om het tricklingfiltersysteem zo te optimaliseren, dat de eis van een matige belasting afgezwakt kan worden of nog beter kan vervallen.

### 3.3 Voordelen boven een biofilter.

Ondanks het feit dat een biofilter in het kostenplaatje onder het tricklingfilter staat, biedt het tricklingfilter een aantal andere voordelen die veel zwaarder wegen dan de kosten.

1. In een biofilter bestaat de pakking uit compost, turf of mengsels met inert materiaal ten behoeve van een lage drukval. Indien bij de afbraak van een substraat toxische of remmende componenten gevormd worden, kan dit effect in een biofilter maar zeer beperkt worden opgevangen. Bij de afbraak van DCM bijvoorbeeld, wordt HCl gevormd, wat door verlaging van de pH al snel de activiteit van het filter zal doen verdwijnen (bij  $\text{pH} \leq 3.7$  geen afbraak meer; ROZEMA(20)). Dit effect kan worden gecompenseerd door neutraliserende componenten in het filter aan te brengen, maar gebleken is dat  $\text{CaCl}_2$  (eigenlijk  $\text{Ca}^{2+}$ ) dat wordt gevormd uit  $\text{CaCO}_3$  remmend op de afbraak werkt bij concentraties in de waterfase die hoger zijn dan 50 mM (23), en daarmee dus een extra beperking legt op de levensduur en maximale capaciteit.

2. De beheersing van de temperatuur in een biofilter is door de vorm van



het systeem op zich zeer moeilijk. De heersende temperatuur zal o.a. afhankelijk zijn van de plaatselijk heersende activiteit (exotherme reacties), de luchttemperatuur ter plaatse en de vochtigheid van lucht en pakking in verband met de verdamping of condensatie van water.

3. Het allerbelangrijkste en tevens zwakke punt van een biofilter is het beheersen en regelen van het vochtgehalte en de vochthuishouding van de pakking. Geprobeerd wordt bij een biofilter de ingaande lucht voor 100% te verzadigen, wat vrijwel nooit geheel lukt. Het filtermateriaal zal als gevolg van deze onderverzadiging, en de hogere temperatuur in het filter met de hoogte (door microbiële afbraak) in de regel vocht verliezen, en dus langzaam uitdrogen. Bevochtiging van bovenaf is geen garantie voor een homogene verdeling van het opgebrachte water. Allerlei neveneffecten zoals inklinking door uitdroging, opnieuw opnemen van water, daardoor toenemende drukval, agglomeraat vorming (24) zijn gevolgen van een niet te beheersen vochthuishouding, en bepalen in sterke mate de bruikbaarheid van een filter op lange termijn.

In een tricklingfilter zijn bovengenoemde parameters makkelijk te controleren en beheersen. Het aanwezig zijn van een waterfase maakt het mogelijk om door middel van continue pH-meting, in combinatie met een gestuurde titrator, de pH constant te houden op een gewenste waarde door loog dosering.

Gehalte aan remmende stoffen (NaCl) kan door instellen van een continue afvoerstroom uit deze waterfase eveneens gecontroleerd worden (eventueel te automatiseren).

Temperatuur kan worden geregeld door verwarmen van de waterfase indien nodig.

De concentratie van extra voedingsstoffen of het veranderen van de concentratie van aanwezige stoffen, is door onafhankelijke dosering ook zeer eenvoudig te regelen.

In geval van toxische verontreinigingen kan de waterfase eenvoudig en snel ververs worden.

#### 4. HYDRODYNAMICA VAN EEN TRICKLINGFILTER (LITERATUUROVERZICHT).

Het hierna volgende literatuur overzicht is algemeen van aard. Omdat de pakking die in het bio-tricklingfilter wordt gebruikt vrij nieuw is in uitvoeringsvorm, zijn voor deze pakking geen specifieke literatuur gegevens bekend. Totale karakterisatie van de pakking zou nog moeten gebeuren. Vooral nog, kan bekeken worden wat correlaties van bv Berlzadels (grote gelijkenis met de Novalox zadels) opleveren.

##### 4.1 De fasenstromen.

In een tricklingfilter waarbij gas in tegenstroom wordt gevoerd met vloeistof, is de maximale gasbelasting bij elk vloeistof debiet vast gelegd door de flooding condities van de gebruikte pakking. Flooding houdt in, dat de vloeistoffase vrijwel de continue fase geworden is in plaats van de gasfase, en dat er vloeistofdruppels worden meegesleurd door de gasstroom. Het is gebruikelijk in de procesindustrie het proces onder 70% van deze floodingcondities te opereren. In bijlage I staan voor de hier gebruikte pakkingen de floodingcondities en de drukval vermeld.

Uit de grafieken voor de drukval kan worden vastgesteld dat onder de maximale vloeistof- en gasdebieten die in het filter zouden kunnen heersen, de drukval per meter pakking, toch niet hoger is dan 5-9 mmwk, wat erg gunstig is voor de kosten van de installatie waarin een ventilator/compressor een van de duurder onderdelen is.

De gasbelastingen zouden moeten gaan tot ongeveer  $1000 \text{ m}^3/\text{m}^2\text{h}$ , waarbij de vloeistof recirculatie stroom enkele  $\text{m}^3/\text{m}^2 \text{ h}$  zou moeten bedragen.

##### 4.2 Het belang van de vloeistof verdeling.

Onder bovengenoemde condities zal de vloeistof over de pakking naar beneden tricklen. Met gas in tegenstroom heet dit stromingspatroon "continuous gasflow". Echter niet de gehele pakking zal bij elk vloeistofdebiet geheel en voldoende benat zijn. Dit is ongewenst want een onvolledige benatting betekent een inefficiënt gebruik van de pakking voor het

afbraakproces. In het algemeen wordt aangenomen dat er voor elke pakking een zogenaamd "minimum wetting rate" een minimaal vloeistofdebiet is, waarboven de gehele pakking wel benat is (12). Dit minimale vloeistofdebiet is sterk van de soort vorm en afmeting van de pakking afhankelijk. Ook van invloed zijn de wijze van bevochtiging en vloeistofverdeling. Perry (25) geeft voor verschillende manieren van vloeistof verdeling boven de pakking (initiële vloeistofverdeling) de relatieve prestaties van de pakking voor stofoverdracht, als weergegeven in tabel 1.

TABEL 1: Relatieve prestatie van een pakking voor stofoverdracht, bij verschillende initiële vloeistofverdeelmethode.

VERDELER.	RELATIEVE PRESTATIE VAN DE PAKKING (%).
zeefplaat gekartelde gaten 1 in.	100
single nozzle entry	16
splash plate below single nozzle	76
single nozzle + 18 in. dumped 1 in. rings above stacked rings	63
multiple nozzles + 18 in. dumped 1 in. rings above stacked rings	120

De initiële vloeistofverdeling blijkt dus van grote invloed op de kolomprestatie.

#### 4.3 Roterende sproeier.

In het beschreven biotricklingfilter wordt gebruik gemaakt van een roterende sproeier (zie flowschema, Hfdst.2). Van belang voor een goede vloeistofverdeling, en dus meest optimale pakkingsbenutting, is de rotatiesnelheid van de sproeier. Oneindig hoge rotatiesnelheid zou een continue bevochtiging inhouden, terwijl bij lage snelheden er sprake is van een

plaatselijk pulserende vloeistofstroom. Een minimale rotatiesnelheid lijkt dus aanwezig te zijn om een continue benetting van de biolaag op de pakking te garanderen (aangenomen dat er een bepaald vloeistof debiet plaatselijk nodig is voor de aanvoer van voedingsstoffen, en voor verversing ) en zodoende lokaal aan het "minimum wetting rate" criterium te volcōen.

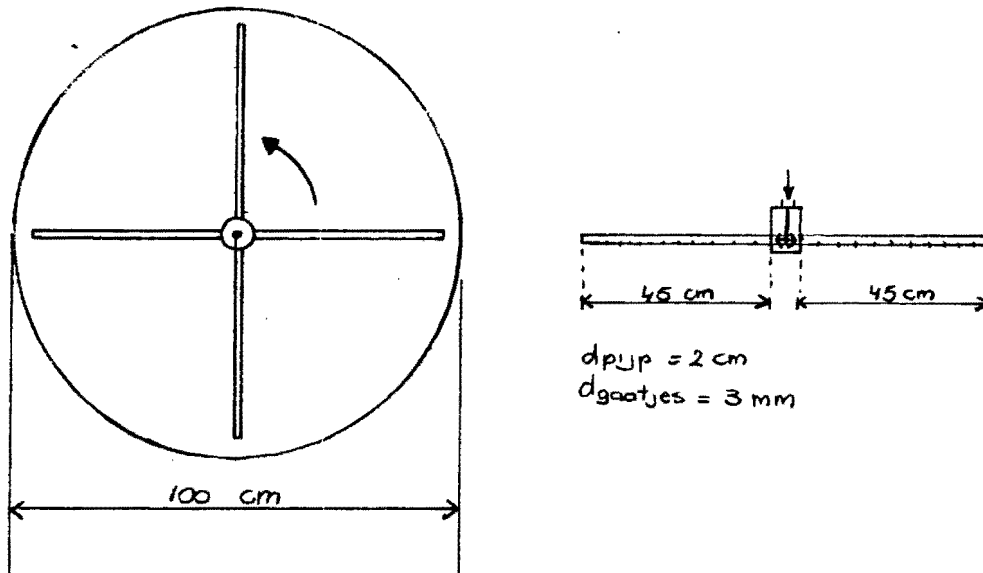


FIG. 9: De roterende sproeier.

De sproeier bestaat uit een verdeelstuk met vier sproeiarmen van 45 cm lengte, en een inwendige diameter van 2 cm (zie fig.9) waarbij de vloeistof centraal wordt ingevoerd. In de sproeier zijn 45 gaatjes per arm geboord ( $d=3$  mm) die zodanig zijn verdeeld over de arm, dat het oppervlakte debiet (bij gelijk debiet per gaatje) over het hele filteroppervlak constant is. Het aantal gaatjes per lengte eenheid neemt naar buiten gaande dus toe. Het waterdebiet per gaatje is constant, indien bij een redelijke voordruk, het wrijvingsverlies over de lengte van de arm kleiner is dan de drukval over een gaatje bij dat berekende debiet per gaatje.

Er bleek echter dat slechts bij lage debieten ( $< 900$  l/hr), het vloeistofdebiet per gaatje gelijk was maar bij hogere debieten ongeveer een verloop had als weergegeven in fig. 10. Uit de eerste vijf tot zes gaatje stroomde geen vloeistof, en daarna gold: hoe van het verdeelstuk, hoe groter het debiet, tot een bepaalde waarde was bereikt.

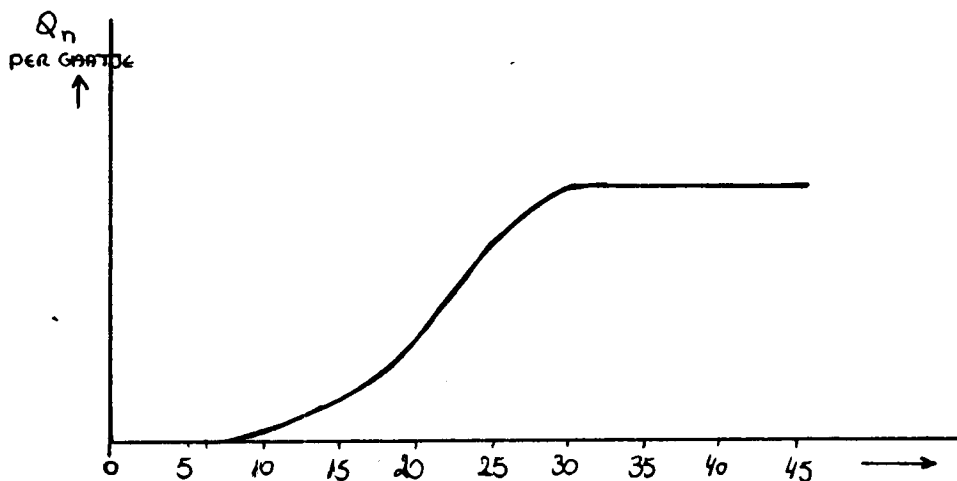


FIG. 10: Het vloeistofdebiet per gaatje bij vloeistofdebieten > 900 l/h.

De verklaring voor dit verschijnsel is niet direct volledig sluitend te geven. Men kan zich een voorstelling maken van dit verschijnsel, wanneer met behulp van de wet van Bernoulli vanaf het laatste gaatje naar het begin van de sproei­pijp gaande, berekend wordt, wat het drukverloop zou moeten worden gaande in de richting van het verdeelstuk. Men kan dan berekenen dat de druk zal afnemen als weergegeven in fig. 11. Deze drukafname moet dan zodanig zijn dat bij de gaatjes het dichtst bij het verdeelstuk, een druk gelijk aan de buitendruk heerst, of lager.

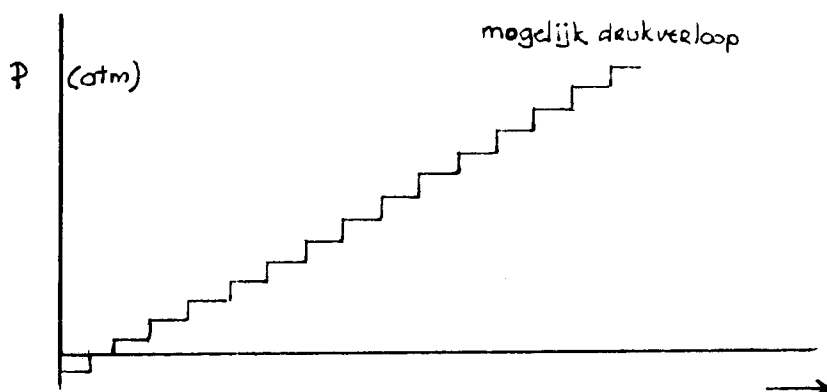


FIG. 11: Drukverloop in een sproeierarm bij zeer lage voordruk, een debieten >900 l/h.

Dit houdt dus in dat de voordruk in de instroom van de pijp erg laag moet zijn wil het boven beschreven effect merkbaar zijn. In bijlage II wordt dit probleem nog in iets meer detail behandeld.

De oplossing van dit probleem leek te zitten in het kortsluiten van het invoerpunt en het einde van de sproeiarm. Na het aanbrengen van "shunts" als in fig. 12, was het probleem inderdaad vrijwel verholpen. Steekproef gewijs meten, leverde een constant debiet over de sproeiarm.

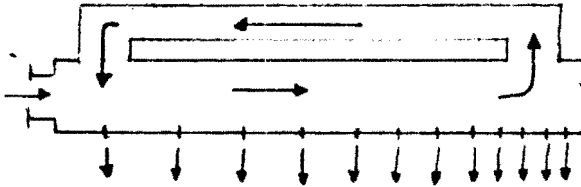


FIG. 12: Sproeiarm met shunt.

#### 4.4 Stofoverdracht. (12,13,14,15)

##### 4.4.1 Specifiek, benat en effectief oppervlak.

Zoals vermeld blijkt de initiële vloeistofverdeling grote invloed op de effectiviteit van een pakking te kunnen uitoefenen, wat veroorzaakt wordt door een al of niet goed gebruik maken van het specifieke oppervlak ( $a_s$ ). Het resulterende benat oppervlak ( $a_b$ ) is ook nog afhankelijk van het gebruikte waterdebiet, de soort afmeting en vorm van de pakking, de viscositeit en de oppervlakte spanning van de vloeistoffase. Een afhankelijkheid van het waterdebiet bestaat alleen onder het minimum wetting rate, in welk gebied ook de beide andere genoemde invloeden merkbaar worden. Hoe het een met ander samenhangt is zeer moeilijk te bepalen. Daarbij komt nog het feit dat naast het "benat oppervlak" ( $a_b$ ) ook het oppervlak, van de straaltjes, en druppeltjes tussen de pakkingsdeeltjes, en de statische hold-up in de pakking meegenomen moet worden om het "effectief oppervlak" ( $a_e$ ) te bepalen. Deze laatste grootte is van wezenlijk belang en wordt door een groot aantal onafhankelijke factoren beïnvloed zoals hierboven is vermeld.

Voor een eerste ruwe schatting wordt vaak een vuistregel gebruikt (15)

$$a_e = a_s^{0.45}$$

waarin  $a_e$  : het effectief overdragend oppervlak

$a_s$  : het specifiek oppervlak

Hierbij worden echter de invloed van de grootte van het gas- en of het vloeistofdebiet en daarmee de mate van benatting van het oppervlak buiten beschouwing gelaten. Momenteel worden een aantal manieren gebruikt om het effectief oppervlak te bepalen en via correlaties aan het specifiek oppervlak te koppelen. De belangrijkste zijn:

Indirecte metingen.

1. Wanneer het product van overdrachtscoëfficiënt en effectief oppervlak bekend is en de stofoverdrachtscoëfficiënt uit correlaties kan worden berekend, dan volgt uit het quotient het effectief oppervlak.

2. Door HTU waarden verkregen uit verdampingsexperimenten waarbij ervoor gezorgd is dat geldt :  $a_s = a_b = a_e$  (d.w.z. volledige benatting, en een te verwaarlozen statische hold-up), te vergelijken met HTU waarden verkregen uit absorptie-experimenten waarbij geldt:  $a_e \neq a_s$  (dus onvolledige benatting). Het effectief oppervlak ( $a_e$ ) volgt dan uit:

$$a_e = a_t * \frac{\text{HTU (verdamping)}}{\text{HTU (absorptie)}}$$

Directe meting.

3. Door aan een systeem te meten waarbij een absorptieproces gekoppeld is aan een snelle chemische reactie in de vloeistoffase, kan het effectief oppervlak direct bepaald worden uit een balans over de extractfase:

$$- Ql \frac{dC_B}{dh} = a_e * \sqrt{(2 D_e k_r C_A C_B)} A$$

waarin  $Ql$  = vloeistofdebiet ( $m^3/s$ )

$C_A$  = grensvlak-concentratie gasfase (mol/l)

$C_B$  = concentratie reactant vloeistoffase (mol/l)

$k_r$  = reactiesnelheidsconstante ( $s^{-1}$ )

$D_e$  = diffusiecoëfficiënt ( $m^2/s$ )

$A$  = dwarsopp.filter ( $m^2$ ).

Eis is wel om een groot gasdebiet te gebruiken, waardoor veranderingen in de gasfaseconcentratie verwaarloosd kunnen worden. Systemen die gebruikt worden zijn bijvoorbeeld:

- Lucht (zuurstof) oxidatie in alkalische oplossingen van natrium dithioniet (14).
- Kooldioxide absorptie in een loogoplossing.

Een overzicht van correlaties betreffende het effectief oppervlak is gegeven in bijlage III.

#### 4.4.2 Stofoverdrachtscoëfficiënten.

Voor de stofoverdrachtscoëfficiënten  $k_L$  en  $k_g$  zijn voor verschillende pakkingen vele gegevens en correlaties bekend, en kan eveneens bekeken worden of deze voor op elkaar gelijkende pakkingen waardes opleveren die samen met eigen metingen van absorptie en afbraak in een biologisch tricklingfilter, onbekende weerstanden kunnen voorspellen (denk aan stofoverdrachtsweerstand in de biolaag). Omdat het contactoppervlak van gas- en vloeistof fase waarschijnlijk niet gelijk zal zijn aan het contactoppervlak tussen waterfase en biolaag, is het product van de stofoverdrachtscoëfficiënt voor de biolaag en het contactoppervlak een maat voor dit oppervlak, als aangenomen wordt dat de stofoverdrachtscoëfficiënt constant is. In bijlage IV staat een overzicht van enige relaties betreffende stofoverdrachtscoëfficiënten voor gepakte kolommen.



Experimenteel zullen, voor de in het tricklingfilter gebruikte pakking, de nodige gegevens verzameld moeten worden. De metingen betreffen vooral het bepalen van het product van effectief oppervlak en overall overdrachtscoëfficiënt op gasbasis. Dit zal moeten gebeuren over een groot gebied van gas en vloeistof belastingen (gasbelasting tot  $1000 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{h}$ ; vloeistofbelasting tot  $10 \text{ m}^3/\text{h}$ ).

#### 4.4.4 Hold-Up (12).

De Hold-Up van een kolom kan worden verdeeld in een statisch en een dynamisch gedeelte.

De dynamische Hold-Up is die hoeveelheid vloeistof, die na het stoppen van de vloeistoftoevoer, nog uit een gepakt bed stroomt (gemeten gedurende 15 min na het stoppen van de toevoer.). De statische Hold-Up is die hoeveelheid die daarna nog in het bed aanwezig is.

De hold-up van een bed is een belangrijk gegeven, omdat het van invloed is, op de verblijftijd en verblijftijdsspreiding, en dus op het mengmodel (zie ook §4.6 ). De statische hold-up is te beschouwen als een verzameling mengkamers naast de hoofdstroom, waarmee uitwisseling plaatsvindt van de verschillende componenten. Uitputting van de af te breken component bij grote statische hold-up zou tot afsterven van de biolaag in die gedeeltes van het bed kunnen leiden, waarmee opnieuw een minder dan maximale capaciteit wordt verkregen.

Literatuur over de statische hold-up is nauwelijks bekend, omdat altijd is beweerd, dat de statische hold-up slechts een zeer geringe bijdrage levert, aan de totale hold-up.

#### 4.5 Menging en verblijftijd (12,13)

Van invloed op de prestaties van het tricklingfilter is ook het mengpatroon van de fluide fasen. Dit aspect richt zich dan niet alleen de vloeistoffase, maar ook op de gasfase omdat in kolommen met een grote diameter, het niet zeker is of er geldt dat in een gepakt bed de gasfase een propstroom mag worden beschouwd (hooguit een axiale dispersie met

een Peclet-gatal van 1 à 2 (Van Swaay (26)).

De vraag is dan hoe het systeem als geheel beschouwd mag worden. Indien de door de recirculatie toe- en afgevoerde hoeveelheden substraat uit het filter, klein zijn t.o.v. de hoeveelheid die uit de gasfase wordt opgenomen, dan verandert de vloeistofconcentratie over de hoogte van het filter nauwelijks, en kan het systeem als ideaal gemengd beschouwd worden. Is de overgedragen hoeveelheid niet te verwaarlozen t.o.v. de hoeveelheid substraat in de vloeistofstroom, dan mag het systeem niet meer als ideaal gemengd worden beschouwd, en moet men rekening houden met concentratie veranderingen niet alleen in de gas- maar ook in de vloeistoffase.

We kunnen nu de twee uiterste mengmodellen bezien, namelijk zuivere propstroom, en ideale menging om een indruk te krijgen van het effect van de menging op de overall conversie in het systeem.

Indien een vloeistofconcentratie verandering relatief klein is, of zelfs afwezig dan kan het systeem als ideaal gemengd worden beschouwd. Hoe de beide fasen dan t.o.v. elkaar bewegen (mee- of tegenstroom) maakt niet meer uit. De maximaal haalbare absorptiegraad is die waarbij er evenwicht heerst tussen de uitgang van de gasstroom, en de instromende vloeistof. Hoe hoog de vloeistofconcentratie is zal afhangen van het vloeistofdebiet en de afbraaksnelheid, en de stofoverdracht.

Wanneer we dus het systeem wat de vloeistof betreft ideaal gemengd veronderstellen, en aannemen dat de gasfase zich als een zuivere propstroom door het filter beweegt, dan kunnen we de volgende balansen opstellen.

Voor de gasfase geldt voor een plakje met hoogte  $h$ :

$$- Q_g \frac{dC_g}{dh} = K_{og} a_e A (C_g - mC_l) \quad (4.5-1)$$

Totaal balans over de gasfase:

$$Q_g (C_{g_0} - C_{g_H}) = N_r a V \quad (4.5-2)$$

waarin  $N_r$ : flux van substraat de biolaag in.  $Q_g$ : het gasdebiet.

$V$  : volume van het filter

$a_e$  : het effectief oppervlak

hieruit volgt: 
$$\frac{C_{g_0} - C_{g_H}}{C_{g_0}} = \frac{N r a V}{Q g C_{g_0}} = \frac{N R}{E_2} \quad (4.5-3)$$

Uit vergelijking (4.5-1) volgt na integratie met de randvoorwaarden:

RVW (1):  $C_g = C_{g_H}$  op  $h=H$

RVW (2):  $C_g = C_{g_0}$  op  $h=0$

de volgende oplossing:

$$(C_{g_\eta} - mCl) = (C_{g_0} - mCl) \text{EXP}(-N\eta) \quad (4.5-4)$$

waarin  $\eta$  :  $h/H$

$N$  : Het aantal overdrachtstrappen op overall gasbasis.

met (4.5-3) -volgt:  $C_{g_H} = C_{g_0} (1 - \frac{NR}{E_2})$  voor  $\eta = 1$  (4.5-5)

waarin  $E_2$  : de extractie factor =  $\frac{1}{\text{conventionele extractiefactor}}$

Na substitutie van (4.5-5) in (4.5-4) volgt:

$$(1 - \frac{NR}{E_2}) - \frac{mCl}{C_{g_0}} \Big/ (1 - \frac{mCl}{C_{g_0}}) = \text{EXP}(-N) \quad (4.5-6)$$

en hieruit:

$$(1 - \frac{NR}{E_2}) - \frac{mCl}{C_{g_0}} = \text{EXP}(-N) - \text{EXP}(-N) \frac{mCl}{C_{g_0}}$$

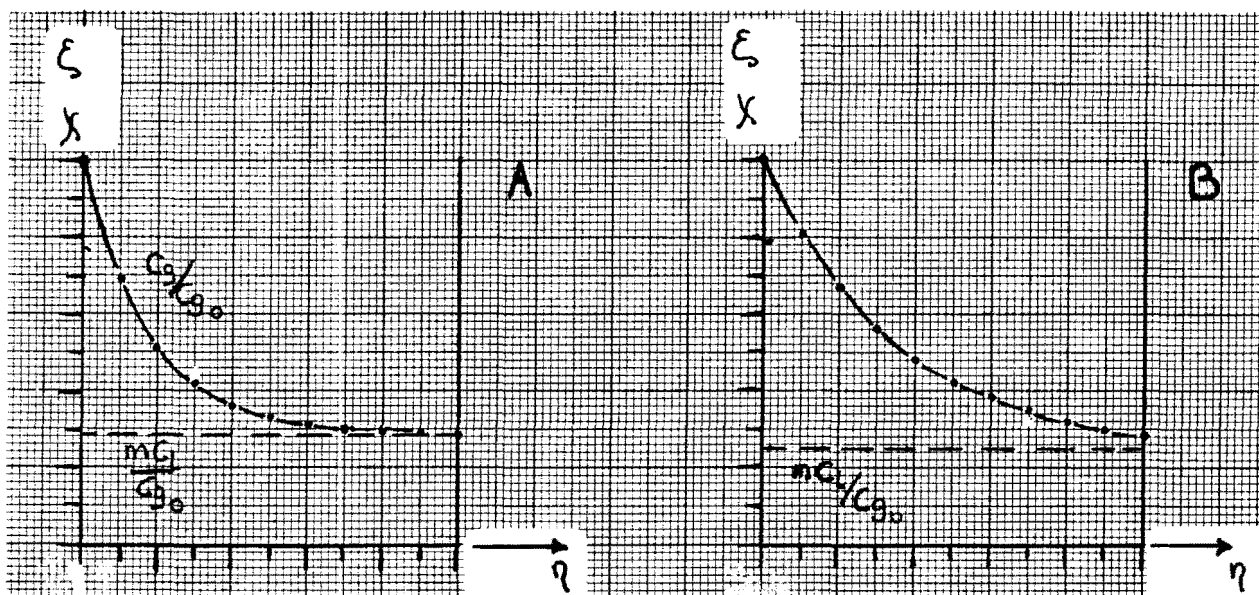
Voor de vloeistof concentratie geldt dan:

$$\frac{mCl}{C_{g_0}} = \frac{\text{EXP}(-N) - (1 - \frac{NR}{E_2})}{(\text{EXP}(-N) - 1)} \quad (4.5-7)$$

Het profiel van de gasfase wordt dan gegeven door:

$$\frac{C_g(\eta)}{C_{g_0}} = (1 - \frac{mCl}{C_{g_0}}) \text{EXP}(-N\eta) + \frac{mCl}{C_{g_0}} \quad (4.5-8)$$

Voor vier gevallen met verschillende waarden van  $N, N_R$ , en  $E_2$  zijn de profielen van gas- en vloeistoffase berekend, en weergegeven in fig. 12.

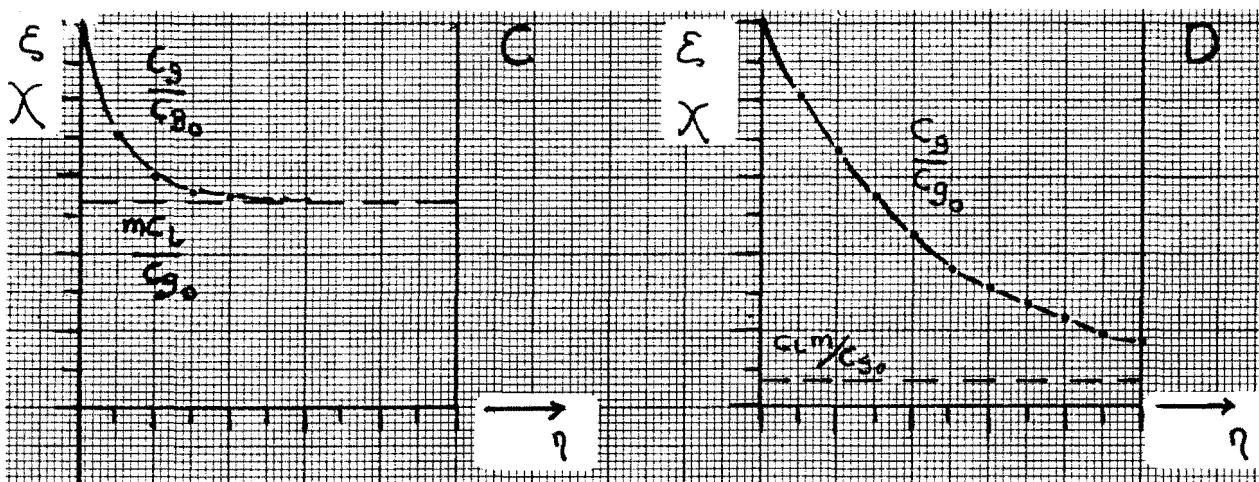


A:  $N = 5.7$  ;  $N_R = 3.2$  ;  $E_2 = 4.5$

B:  $N = 2.9$  ;  $N_R = 3.2$  ;  $E_2 = 4.5$

vergelijk fig. 13

vergelijk fig. 14b



C:  $N = 10$  ;  $N_R = 0.92$  ;  $E_2 = 2$

D:  $N = 2.2$  ;  $N_R = 8.3$  ;  $E_2 = 10$

vergelijk fig. 14c

vergelijk fig. 14d

FIG. 12: Concentratie profielen van gas en vloeistoffase indien het systeem wat de vloeistof betreft mag worden beschouwd als ideaal gemengd. Aangenomen is hierbij, dat de gasfase zich als een zuivere propstroom gedraagt.

Indien de vloeistof in zuivere propstroom door de reactor stroomt en het systeem ook als zodanig beschouwd kan worden, dan zal de vloeistofconcentratie over de hoogte niet constant zijn. Door de op het systeem opgelegde randvoorwaarde van recirculatie, moeten in- en uitgangconcentratie van de vloeistof wel gelijk zijn. Wat het effect op de gasfase zou kunnen zijn, kan het makkelijkste worden voorgesteld indien de uitgangconcentratie van de vloeistof net in evenwicht zou zijn met de ingang van het gas. Omdat er afbraak plaats vindt, moet de uitgangconcentratie van het gas lager zijn dan de ingangconcentratie. Aangezien de vloeistof aan de uitgang, en dus aan de ingang in evenwicht zijn met de ingangconcentratie van het gas, resulteert dit bij de uitgang van de gasfase in een drijvende kracht voor stofoverdracht naar de gasfase, een stripproces! Dit is schematisch weergegeven in fig. 13.

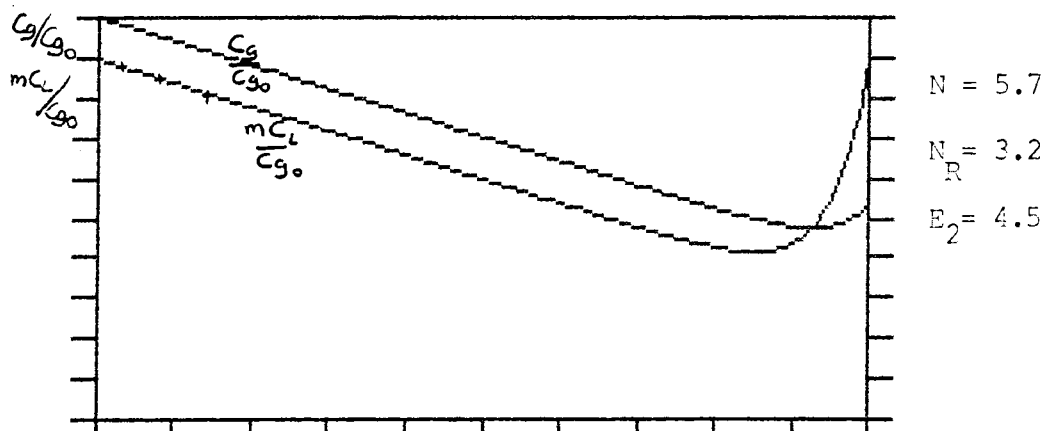


FIG. 13: Strippen van vloeistoffase, door recirculatie.

Nu zal de vloeistoffase waarschijnlijk niet geheel in evenwicht komen met de de gasfase. Hoe het genoemde effect dan tot uitdrukking komt, en hoe de vloeistofconcentratie verloopt over de hoogte van de kolom, kan voor simpele modellen nog analytisch worden berekend.

Wanneer we uitgaan van pure propstroom van gas- en vloeistof, en de afbraak nulde orde in de substraat concentratie stellen, d.w.z. onafhankelijk van de concentratie van het substraat, dan kunnen we de volgende balansen opstellen.

gasfase:

$$- Qg \frac{dCg}{dh} = k_{og} a_e A (Cg - mCl) \quad (4.5-9)$$

vloeistoffase:

$$- Ql \frac{dCl}{dh} = k_{og} a_e A (Cg - mCl) - Nr a_e A \quad (4.5-10)$$

waarin  $k_{og}$  : stofoverdrachtscoëfficiënt op overall gasbasis  
 $Nr$  : Stofflux van substraat de biolaag in

Wanneer nu vergelijking (4.5-9) in (4.5-10), de vloeistoffase-balans, wordt gesubstitueerd, en de verkregen vergelijking dimensieloos gemaakt, dan volgt de differentiaal vergelijking:

$$\frac{d^2 \xi}{d\eta^2} + N(1-E_2) \frac{d\xi}{d\eta} - N N_R = 0 \quad (4.5-11)$$

waarin  $\eta$  : de dimensieloze hoogte

$\xi$  : de dimensieloze gasfase concentratie

$N_R$  : het aantal reactietrappen =  $(Nr a_e AH)m = (Nr a_e AH)E_2$

$\chi$  : de dimensieloze vloeistofconcentratie

met als randvoorwaarden:

RWV (1) op  $\eta=0$  geldt  $Cg = Cg_0$

RWV (2) op  $\eta=1$  geldt  $Cg = Cg_H$  ofwel  $\chi_0 = \chi_H$   
 $Cl_H = Cl_0$

De oplossing van deze vergelijking luidt dan:

voor het concentratieprofiel gasfase:

$$\frac{Cg(\eta)}{Cg_0} = \frac{N_R}{E_2 (1 - \text{EXP}(-N_1)) (1 - E_2)} (\text{EXP}(-N_1 \eta) - 1) + Cg_0 + \frac{N_R}{(1 - E_2)} \quad (4.5-12)$$

concentratieprofiel vloeistoffase:

$$\frac{mC_L(\eta)}{C_{g0}} = \frac{N_R}{E_2(1-\text{EXP}(-N_1)))(1-E_2)} (E_2 \text{EXP}(-N_1 \eta) - 1) + C_{g0} + \frac{N_R}{(1-E_2)} (\eta + \frac{1}{N}) \quad (4.5-13)$$

waarin  $N_1 = N(1-E_2)$

Wanneer we deze vergelijkingen grafisch uitzetten, dan krijgen we voor bepaalde waarden van de parameters (schatting in bijlage V), de volgende figuren:

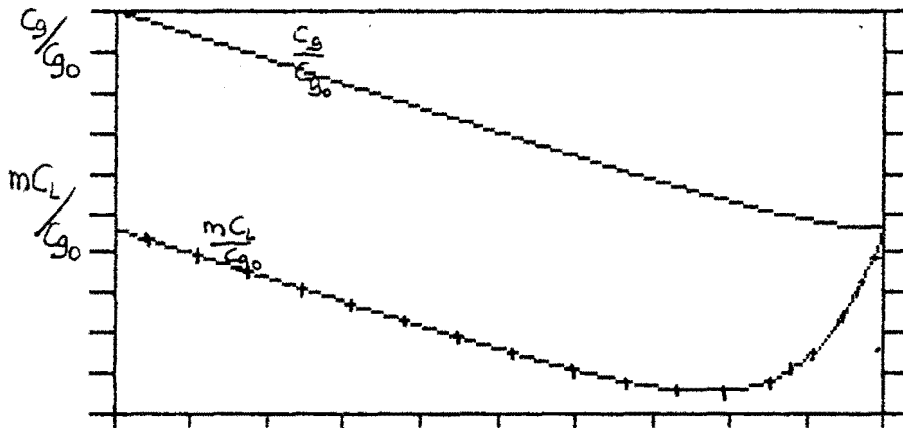


FIG. 14a. Concentratie profielen voor  $N= 1.1$ ;  $N_R= 8.3$ ;  $E_2= 4.5$ .

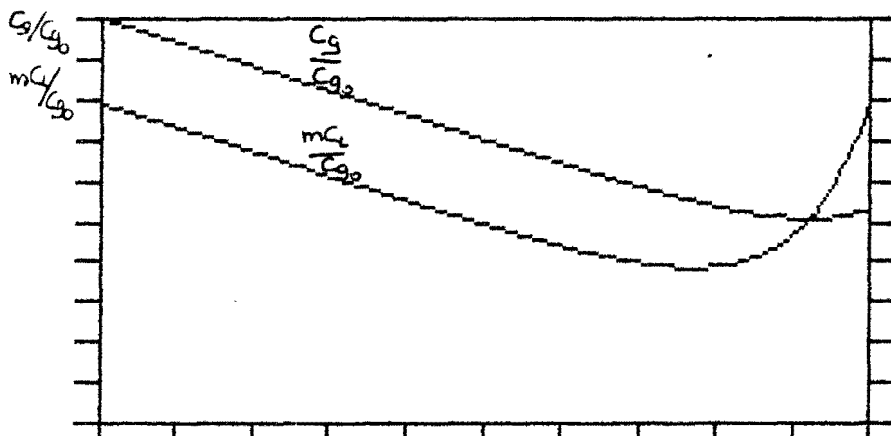


FIG. 14b: Verkleinen v/h aantal overdrachtstrappen t.o.v. de situatie in fig. 13:  $N=2.9$ ;  $N_R= 3.2$ ;  $E_2= 4.5$

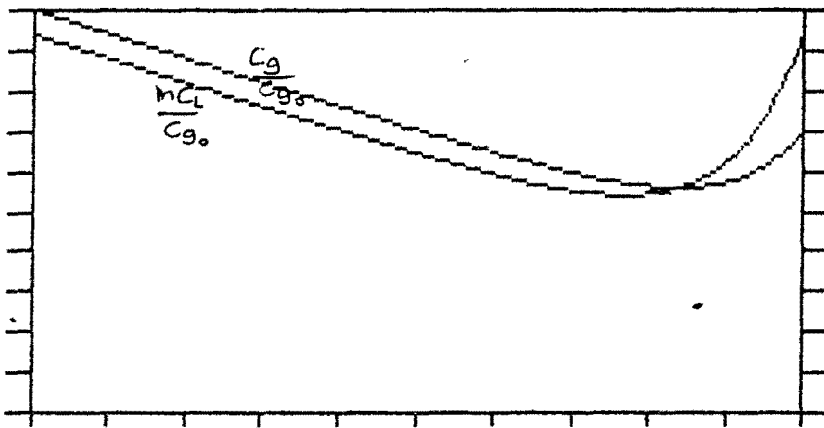


FIG. 14c: Een kleinere extractiefactor, en daardoor een groter aantal overdrachts trappen, maar een kleiner aantal reactie trappen t.o.v. fig.13.  
 $N=10$ ;  $N_R=0.92$ ;  $E_2=2$

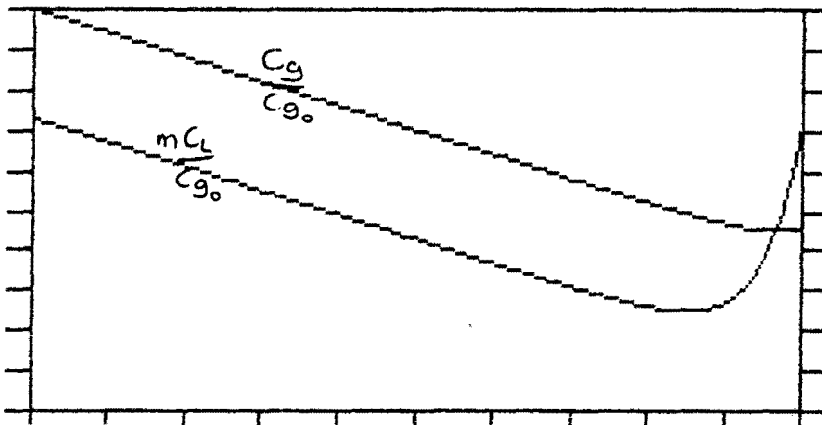


FIG. 14d: Een grater extractiefactor, en daardoor een kleiner aantal overdrachtstrappen, en een groter aantal reactietrappen t.o.v. fig. 13.  
 $N=2.2$ ;  $N_R=8.3$ ;  $E_2=10$

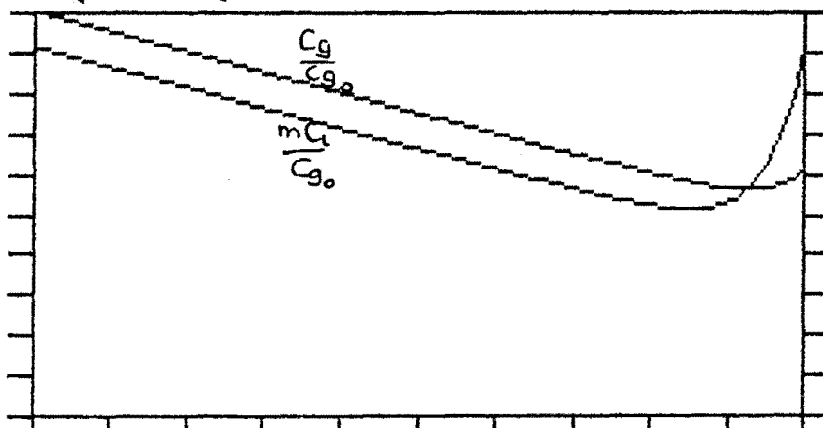


FIG. 14e: Een kleiner aantal reactietrappen t.o.v. fig. 13.  
 $N=5.7$   $N_R=2.7$   $E=4.5$



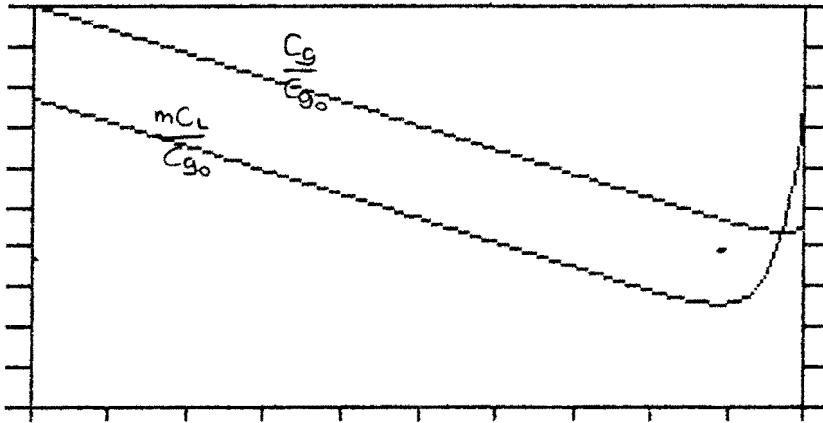


FIG. 14f: Een iets groter aantal overdrachts- en reactietrappen t.o.v. fig 14d.  $N=2.6$ ;  $N_R=10.6$ ;  $E_2=12.5$

Hoe het netto effect in de praktijk zal zijn hangt af van de grootte van de pakingsparameters, debieten, maar ook het mengmodel. Het geheel is dus erg gecompliceerd, en op basis van de huidige gegevens, is het nog niet mogelijk een grootte-orde van het beschreven effect aan te geven.

#### 4.6 Mengmodellen voor de vloeistoffase in een gepakte kolom.(12,13)

Het mengmodel kan van grote invloed zijn op de pakingsprestatie zoals hierboven beschreven. Voor de vloeistoffase bestaan er in de literatuur verscheidene modellen. De moeilijkheidsgraad loopt op met het aantal gebruikte parameters. De eenvoudigste zijn de modellen met een en twee parameters.

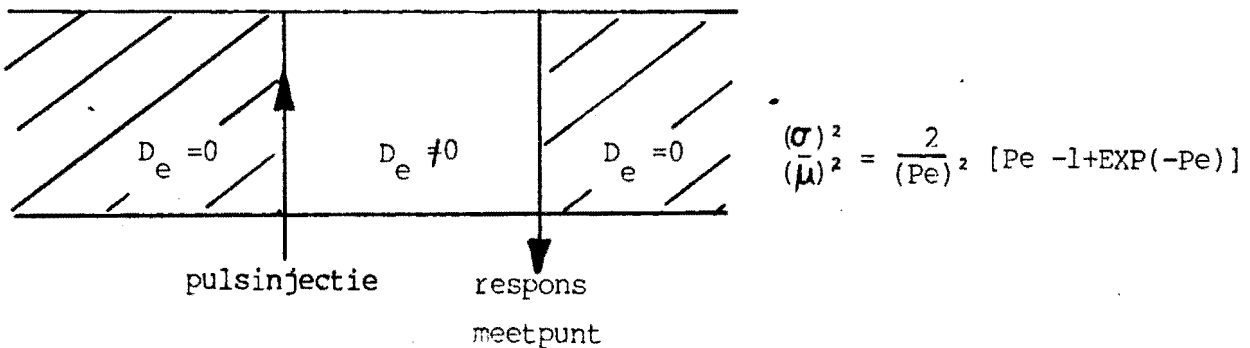
-Eenparameter model: Propstroom met axiale dispersie.

Hoewel dit model slechts een parameter hanteert, (radiale dispersie wordt verwaarloosd), veroorzaken de randvoorwaarden hele uitgebreide en vrij moeilijke oplossingen. Deze zelfde randvoorwaarden, maken ook, dat de verblijftijdverdelingsfunctie in de meeste gevallen nog niet berekend is.

Omdat vaak wel de variantie en het gemiddelde van de verblijftijdverdelingscurve (E-functie) bekend zijn, zijn deze door correlaties voor aan aantal gevallen aan een Peclet getal (maat voor axiale dispersie) gekoppeld.

Het belangrijkste is het:

-Gesloten-gesloten buismodel (28):



Door middel van verblijftijdspreidings-metingen (vts) kan Pe worden bepaald. Voor trickle-bed reactoren is er ook een relatie ontwikkeld (27) waarin Pe wordt gekoppeld aan het Re-getal betrokken op de vloeistof-fase:

$$Pe = 0.042 * Re^{0.5} \text{ met } Re = \frac{\varphi_m D_r}{A \eta (1-\epsilon)}$$

- waarin  $\varphi_m$  : massastroom vloeistof [kg/s]  
 $D_r$  : pakkingsdiameter [m]  
 $A$  : dwarsoppervlak van de kolom [m]  
 $\eta$  : de viscositeit van de vloeistof [kg/ms]  
 $\epsilon$  : de porositeit van de pakking [-]

Deze relatie is geldig indien de gasbelasting geen invloed heeft. Wordt de gasbelasting zo groot dat de hold-up toeneemt, dan geldt de relatie niet meer. Vuistregel zijn volgens Van Swaay (26):

$D_p \leq 10 \text{ mm}$  dan  $Pe > 5$  indien Dyn. hold-up/ Stat. hold-up

$D_p > 10 \text{ mm}$  dan  $Pe = 1 \text{ a } 2$  indien Dyn. hold-up/ Stat. hold-up  $> 8$

Enkele twee parametermodellen (13) zijn:

- Model met alternerende menging en propstroom: Crossflow model.
- Mixers in serie model met stagnante zones : Mixingcel model.
- Model met statistische verversing: Time -delay model
- Laminaire-film model met menging.

Schematisch zijn deze modellen weergegeven in fig.15.

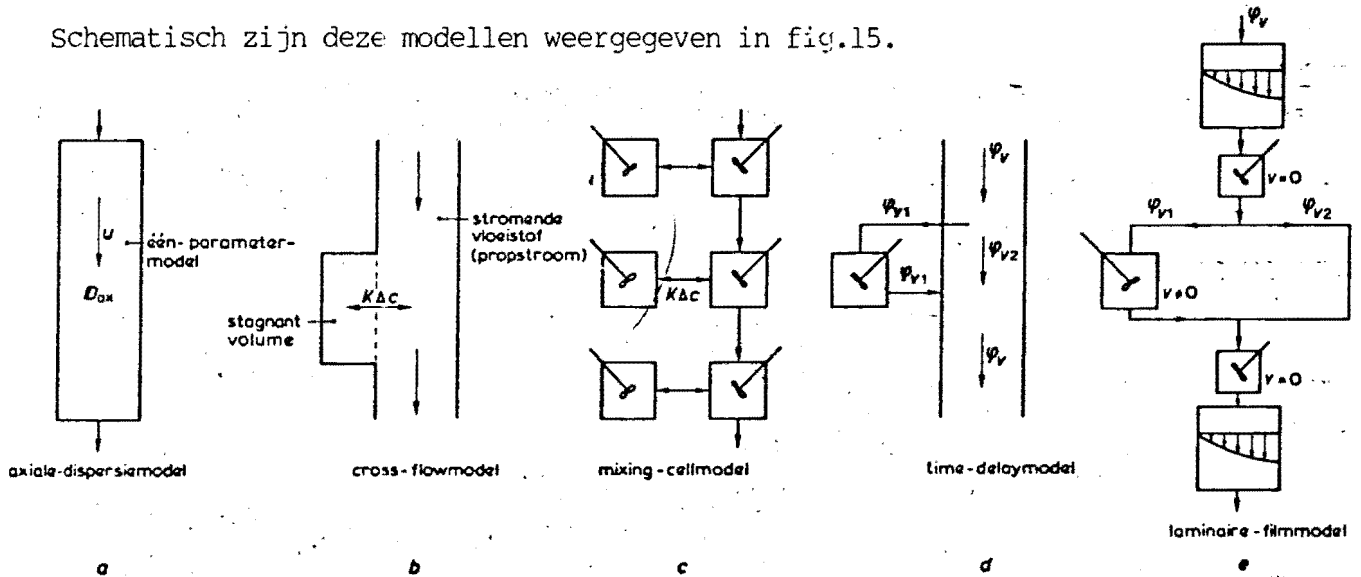


FIG. 15: Modellen voor het beschrijven van de menging in gepakte kolommen.

De verschillende parameters, kunnen weer worden bepaald uit vts-metingen en curve-fitting. Op basis van de dan verkregen gegevens, zal een procesbeschrijving voor het tricklingfilter kunnen worden gegeven.

5. Modellen voor biologische afbraak.

Voor de biologische afbraak van componenten in een biolaag, zijn twee modellen opgesteld die beide de heterogene katalyse als grondslag hebben: Diffusie met reactie, weergegeven in fig. 16.

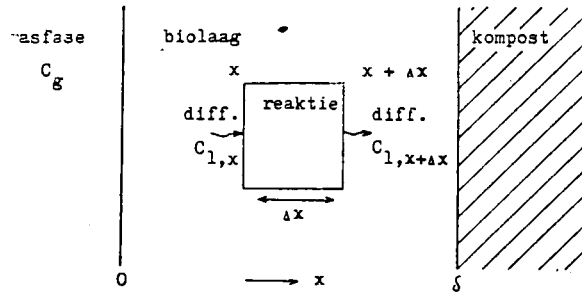


FIG. 16: Reactie met diffusie.

$$D_e \frac{d^2 C}{dx^2} - r = 0$$

waarin  $r$  : reactiesnelheid volgens vergelijking 2.1-4

$D_e$ : De effectieve diffusiecoëfficiënt.

Samen met de Monod vergelijking voor de afbraakreactie, leveren beide modellen uitdrukkingen voor de flux van substraat de biolaag in. Verschil tussen beide modellen zit in het verwerken van de Monod-vergelijking.

5.1 Het Biofiltermodel (19).

In het biofiltermodel wordt de afbraakreactie discreet als nulde of eerste orde beschouwd. Dit resulteert in oplossingen voor deze gevallen, gekoppeld aan reactie of diffusielimitering.

Nulde orde reactie.

Afgeleid kan worden dat voor de twee situaties die mogelijk zijn als de reactie nulde orde is, nl. reactie- en diffusielimitering, de volgende vergelijkingen gelden:

Reactie-limitering (De gehele biolaag benut;  $C(1)=0$ )

Voor het concentratieprofiel in de biolaag geldt:

$$\frac{C_1}{C_{g0}} = 1 + \frac{1}{2} \frac{\varphi_0^2}{C_g/C_{g0}} (\sigma^2 - 2\sigma) \quad \text{met } \sigma \text{ is de dimensionloze coördinaat in de biolaag.}$$

Voor de flux geldt dan:

$$Nr = k_{r0} \delta = -D_e \left( \frac{dC_1}{dx} \right)_{x=0} = \frac{\mu(\max) S}{Y} \delta \quad \text{met } \delta \text{ is dimensionloze biolaagdikte}$$

zie fig. 16;  $\varphi_{B_0}$  = Thiele modulus voor nulde orde reactie =  $\delta \sqrt{\frac{k_{r0} m}{C_{g0} D_e}}$   
 Diffusie-limitering ( $C(1)=0$  op  $x=\lambda$ ;  $\lambda < \delta$ ).

Voor het concentratieprofiel in de biolaag geldt:

$$\frac{C_1}{C_{g0}} = 1 + \frac{1}{2} \frac{\varphi_0^2}{C_g/C_{g0}} (\sigma^2 - 2\sigma \frac{\lambda}{\delta}) \quad \text{met } \lambda \text{ is de plaats in de biolaag waar de concentratie nul wordt.}$$

Voor de flux geldt:

$$Nr = k_{r0} \lambda \quad \text{en omdat } C(1)=0 \text{ op } \sigma=\lambda \text{ geldt } \lambda = \sqrt{\frac{2D_e C_g}{k_{r0} m}}$$

zie fig. 17 Concentratieprofielen in de biolaag bij enkele waarden van  $\varphi_0$  voor een nulde orde reactie, indien  $C_g = C_{g0}$ .

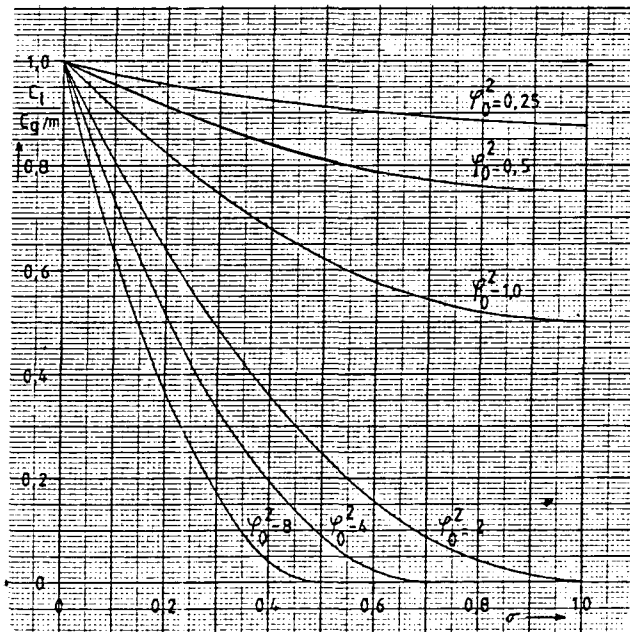


FIG. 17:

Eerste orde.

Bij een eerste orde reactie wordt de gradient van de concentratie pas nul op  $x = l$  in de biolaag. De flux door het grensvlak blijft concentratie afhankelijk, alleen de dikte van de biolaag gaat een rol spelen. De vergelijking voor het concentratieprofiel in de biolaag wordt in dit geval:

$$\frac{Cl}{Cg/m} = \frac{\cosh(\varphi_1(1-\sigma))}{\cosh \varphi_1}$$

met  $\varphi_{B1}$  = Thiele modulus voor eerste orde reactie =  $\delta \sqrt{\frac{k_{r1}}{D_e}}$

Voor de flux geldt:

$$Nr = \frac{D_e}{\delta} \frac{Cg}{m} \varphi_1 \tanh \varphi_1 = \frac{Cg}{m} \sqrt{k_{r1} D_e} \tanh \varphi_1$$

zie fig. 18. Concentratieprofielen in de biolaag bij enkele waarden van  $\varphi_1$  voor een eerste orde reactie.

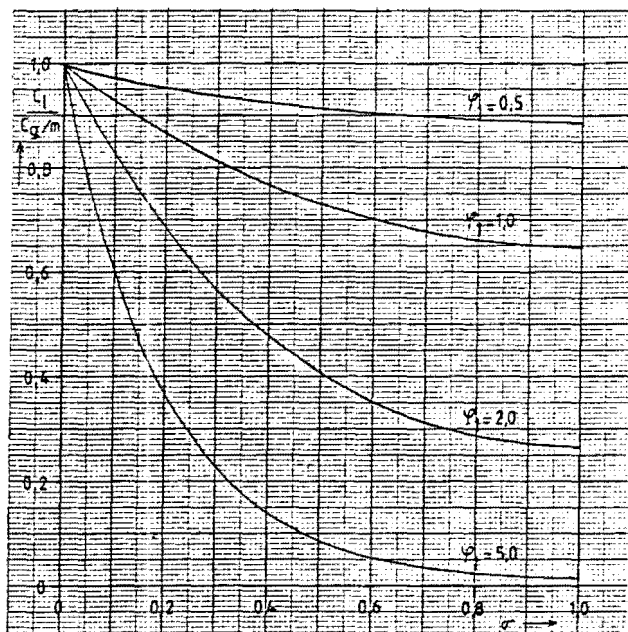


FIG. 18:

Aannames bij dit biofiltermodel:

-Deeltjes filtermateriaal, bedekt met een biolaag waarin reactie plaats vindt.

-In de biolaag vindt transport plaats door diffusie, en bestaat er aan het

grensvlak evenwicht met de aangrenzende fase.

-Gasfase weerstand verwaarloosbaar.

## 5.2 Model volgens Atkinson en Davies (10).

Eveneens uitgaande van de vergelijking en de Monod kinetiek, hebben Atkinson en Davies een vergelijking uitgewerkt die de flux naar de biolaag geeft als functie van de maximale flux (indien er geen diffusie weerstand zou zijn en de concentratie in de biolaag gelijk zou zijn aan de grensvlakconcentratie). De oplossing is weer te geven in de vorm van:

$$\lambda = f(M, B) \quad \text{met } M = k_2 L \quad \text{en } B = k_3 C$$

waarin  $\lambda$  = de effectiviteitsfactor is volgens:

$$Nr = \lambda Nr_s = \frac{k_1 L C_s}{1 + k_3 C_s} = Nr(\max) \frac{k_3 C_s}{1 + k_3 C_s}$$

waarin  $C_s$  : de grensvlakconcentratie in de biolaag.

$L$  : de dikte van de biolaag

$Nr_s$  : de maximale flux als in de hele biolaag geldt  $C = C_s$

$N(\max)$ : de maximale reactiesnelheid voor een biolaag met dikte  $L$ .

waarin de parameters voor de biologische snelheidscoëfficiënten zijn volgens:

$$k_1 = \frac{\mu_{(\max)} \cdot S}{Y \cdot Lm} \quad (s^{-1}); \quad k_2 = \sqrt{\frac{k_1}{D_e}} \quad (m^{-1}); \quad k_3 = \frac{1}{Lm} \quad (m/gr.)$$

De complete biologische snelheidvergelijking is erg uitgebreid, maar onder bepaalde (vaak) voorkomende omstandigheden te reduceren tot:

$$Nr = \frac{\tanh \varphi_a}{\varphi_a} \quad Nr(\max) \frac{k_3 C}{1 + k_3 C} \quad \begin{array}{l} \text{als } k_2 L < 1 \text{ voor alle } k_3 C \\ \text{of als } k_3 C < 0.1 \text{ voor alle } k_2 L \end{array}$$

$$Nr = Nr(\max) \frac{k_3 C}{1 + k_3 C} \quad \text{voor } \varphi_a \leq 1$$

$$Nr = \frac{(1 + 2k_3 C)^{\frac{1}{2}}}{(1 + k_3 C)} * \frac{k_1}{k_2} C \quad \text{voor } \varphi_a \geq 1$$

als  $k_2 L > 20$  voor alle  $k_3 C$   
of als  $k_3 C > 100$  voor alle  $k_2 L$

$$\text{met } \varphi_a = \frac{k_2 L}{(1 + 2k_3 C)^{\frac{1}{2}}}$$

Atkinson heeft in een aantal gevallen, bovenstaande biologische vergelijking, gebruikt en uitgewerkt, voor een systeem, waarbij substraat vanuit een vloeistoffase werd overgedragen naar de biolaag (5,6,7,8,9,10, 11). Op verschillende manieren, is dit probleem aangepakt. Enerzijds werd de vloeistoffase overall beschouwd, als een propstromend fluidum met een uniforme concentratie (11), anderzijds werd de vloeistoffase beschouwd als een laminair stromend laagje met een snelheidsgradient over de dikte (8). Beide modellen gaven goede resultaten, maar het laatste model gaf als vloeistofdiktes wat onrealistische waardes.

### 5.3 Vergelijken van het Biofiltermodel en het Atkinson-model.

Wanneer nu voor de limiet gevallen, dus nulde orde reactie met reactie- of diffusielimitering en eerste orde reactie met veel of weinig diffusieweerstand, de vergelijkingen naast elkaar zetten die uit het biofiltermodel en



uit het Atkinsonmodel volgen, dan krijgen we het volgende.

Nulde orde; Reactie gelimiteerd:

Biofilter-model:

$$Nr = k_{r0} \delta = \frac{\mu_{\max} S}{Y} \delta$$

Atkinson-model:

$$Nr = \frac{k_1 L}{k_2} = \frac{\mu_{\max} S}{Y} L$$

Nulde orde; Diffusie gelimiteerd:

Biofilter-model:

$$Nr = K_{r0} \lambda = k_{r0} \sqrt{\frac{2D_e Cg}{k_{r0}^m}} = \left( \frac{\mu_{\max} S D_e Cg}{Y} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Atkinson-model:

$$Nr = \frac{k_1}{k_2} \sqrt{\frac{2C}{k_3}} = \left( \frac{\mu_{\max} S D_e C}{Y} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Eerste orde :

$\varphi_{B1} < 0.3$  (Biofilter-model)

$$Nr = \frac{D_e Cg}{\delta^m} \varphi_1 \tanh \varphi_1 = \sqrt{\frac{\mu_{\max} S D_e}{Y Lm}} C$$

$\varphi_A > 1$  (Atkinson-model).

$$Nr = \frac{k_1}{k_2} C = \sqrt{\frac{\mu_{\max} S D_e}{Y Lm}} C$$

$\varphi_{B1} > 3$  (Biofilter-model)

$$Nr = \frac{\mu_{\max} S C}{Y Lm} \delta$$

$\varphi_A < 1$  (Atkinson-model).

$$Nr = k_1 LC = \frac{\mu_{\max} S L C}{Y Lm}$$

Het blijkt dat voor de limietgevallen, beide modellen dezelfde uitkomsten geven. De modellen verschillen ook niet wat uitgangsbasis betreft, in de genoemde limiet gevallen.

De uitgebreide uitdrukkingen in het model van Atkinson, zijn d.m.v. curve fitting verkregen, en hebben dan in de niet gereduceerde vorm (10) algemene geldigheid, en dekken alle waarden van de parameters.

Het Atkinson model (10-11) leent zich het beste om nog eens extra

bekeken te worden voor ons geval, waarbij nog een extra fase moet worden toegevoegd aan het systeem. Weer komt dan de randvoorwaarde tevoorschijn die wordt opgelegd door de recirculatie.

Het model van Atkinson, leent zich, om uit experimenteel bepaalde prestaties van een filter, de biologische snelheidscoëfficiënten te bepalen, en bovendien het contactoppervlak van de biolaag en de dikte ervan (8-11). Deze biolaagdikte, is voor de lange termijn, de onzekere factor, omdat deze door groei zal toenemen, maar door uitspoeling etc. weer zal afnemen. Hoe het evenwicht daartussen zal liggen blijft een urgent probleem (zie 7.7).

Voor numeriek gebruik, is het geen bezwaar de uitgebreide uitwerking volgens Atkinson te gebruiken.

Welk van beide modellen het best kan worden gebruikt, misschien toch het biofiltermodel (minder parameters) indien een van de genoemde extremen gerechtvaardigd blijkt te zijn, moet nauwkeurige data analyse uitwijzen.

Het koppelen van bovenstaande modellen zou op eenzelfde wijze moeten gebeuren, als weergegeven in 4.5 en bijlage V.

## 6. SEMITECHNISCH TRICKLINGFILTER VOOR DE AFBRAAK VAN DCM.

In hoofdstuk 2 staat het processchema van het Semi-technisch biotricklingfilter afgebeeld, met hierbij een korte beschrijving.

### 6.1 . Start-up.

Op 29-1-87 werd de reactor geënt, met in schudflessen gekweekte cultures *Hyphomicrobium* afkomstig uit actief slib, en de stam GJ21 van de RU Groningen. Tevens werd er bouillon toegevoegd (tot een concentratie van 0.3 gr./l) als extra koolstofbron om sneller een redelijke hoeveelheid biomassa op de pakking te verkrijgen. De vloeistof in de reactor was voorzien van de anorganische nutriënten, in andere concentraties als vermeld in Hfdst.2 (Claus & Walker medium), omdat het daar beschreven medium na enige tijd staan een neerslag vormde, wat problemen van lekkage in de plunjer pompen kan opleveren. Er werden daarom drie oplossingen gemaakt met resp.

- 0.1 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$     - 0.66 M  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$     - 0.0005 M  $\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
- 0.1 M  $\text{K}_2\text{HPO}_4$     - 0.001 M  $\text{MnSO}_4$     - 0.08 M  $\text{CaNO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
- 0.1 M  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$

Geheel ideaal zijn deze samenstellingen nog niet, vanwege  $\text{Fe}(\text{OH})$  neerslag. Dit zou echter kunnen worden opgelost door de oplossing aan te zuren.

De instellingen van de diverse parameters was als volgt:

- Circulatiedebiet vloeistof 2680 l/h (40%); De superficiële vloeistofsnelheid komt daarmee op 3.4 m/h. Initiele hold-up was ongeveer 50l
- Luchtdebiet 283 m<sup>3</sup>/h; lineaire gassnelheid 360 m/h.
- DCM belasting werd ingesteld op 35 gr/m<sup>3</sup> .h
- Afvoer pomp en doseerpompen nog niet gestart, i.v.m. nog afwezig zijn van enig NaCl.
- Temperatuur van water en lucht (uitgang): 15-16°C. De ingangstemperatuur van de lucht : 21-22°C. De oorzaak van deze temperatuursdaling was het

het verdampen van water uit de kolom zo'n 25 l in 24 h :

Uit een warmte balans volgt:

$$\Delta H_{\text{verd.}} \cdot Q_{\text{water}} = C_p \cdot \Delta T \cdot Q_{\text{lucht}} \cdot \rho_L$$

waarin  $\Delta H_{\text{verd.}}$  : verdampingwarmte van water bij 16 C = 2527.5 KJ/kg/°C

$Q_w$  : hoeveelheid verdampt water [kg ] (25 kg/24 uur)

$C_p$  : soortelijke warmte van lucht = 1 KJ/kg°C

$Q_g$  : luchtdebiet (283 m<sup>3</sup>/h)

$\rho_L$  : dichtheid van de lucht (1.2 kg/m<sup>3</sup>)

met bovenstaande gegevens wordt dan een temperatuursdaling gevonden van  $T = 7.8^\circ\text{C}$ .

Indien er geen lucht wordt doorgezogen, kan de temperatuur van het water oplopen tot zelfs 45°C als gevolg van de energiedissipatie in de vloeistof-recirculatiestroom (met de schadelijke gevolgen vandien).

## 6.2 Afbraak en de Temperatuur invloed hierop.

De afbraak van DCM was en bleef nul, totdat er twee flenzen met een kleinere inzuigopening (zie 6.8) op de originele inzuigopeningen werden gemonteerd (10-3-87). Niet de flenzen op zich als wel feit dat door deze flenzen het luchtdebiet afnam (verhoogde weerstand in zuigsysteem) en de temperatuur opliep naar 21-22°C voor zowel lucht als water, had een zeer positief effect. Binnen enkele dagen kon afbraak worden geconstateerd. Het verloop van de eerste dagen, is weergegeven in fig. 20.

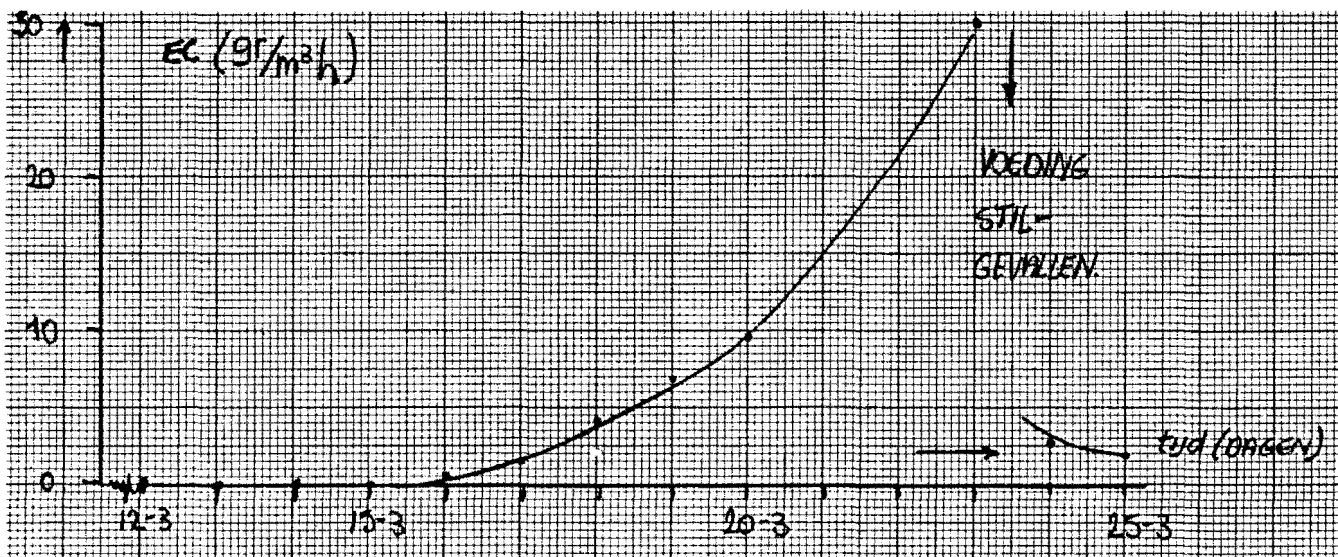


FIG. 20: Afbraak van DCM in de eerste dagen na montage van flenzen.

De afbraak steeg zoals te zien vrij snel. De oorzaak moet gezocht worden bij een verhoogde groeisnelheid en hechting op de pakking, waar nauwelijks (of geen) zuurstof diffusielimitering zal optreden als gevolg van het grote vrije volume in de pakking (overmaat aan zuurstof). Om de hechting nog extra te stimuleren werd het waterdebiet teruggedraaid naar 1675 l/h. In bijlage VI staat grafisch de organische belasting (OB), conversie (X) en eliminatie capaciteit (EC) uitgezet. In de loop van de tijd is ruwweg een stijging in de EC te zien, maar de oorzaak hiervan is niet eenduidig groei, omdat de wisselende belasting ook een rol speelt.

### 6.3 Dosering.

Deze wisselende belasting was het grote probleem gedurende een groot aantal weken. Een falende dosering van DCM was de oorzaak. De dosering van DCM vindt plaats, door op een voorraadvat waaraan een capillair verbonden was een bepaalde voordruk te zetten. Zeer kleine debieten (mililiters/uur), kunnen zo gedoseerd worden (zie fig.21). Het doseercapillair was een roestvrij stalen capillair van 30 cm lengte, en een inwendige diameter van 0.2 mm. Hiermee wordt in een venturibuis DCM in een luchtstroom gebracht die daar verdampt, en deze luchtstroom (enkele m /h) wordt onder in het tricklingfilter gemengd met de hoofdstroom lucht (100-1000 m /h).

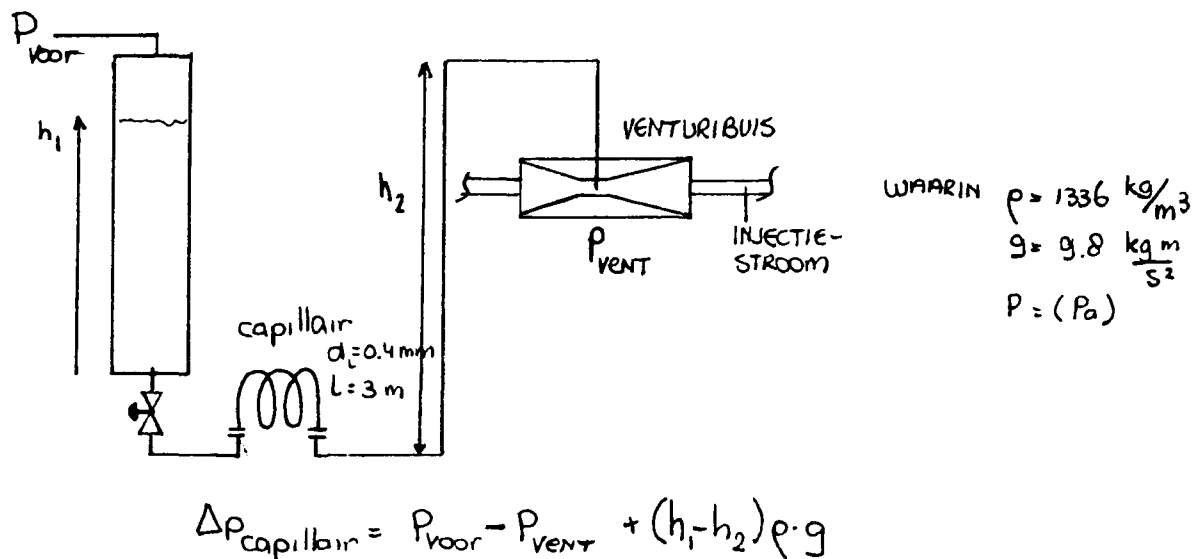


FIG. 21: DCM-doseersysteem.

Het terugvallen van de belasting, moet worden toegeschreven aan geheel of gedeeltelijke verstopping. Dit kan zijn veroorzaakt door stofdeeltjes etc. in het voorrraadvat of in het DCM. Het DCM dat werd gebruikt, was afkomstig uit 25l vaten (Merck). Opvallend was dat indien bij een lab-schaal filter, DCM uit 2,5 literflessen (Janssen) er geen problemen optraden met de dosering, maar bij gebruik van het andere DCM er wel zeer snel "verstoppingen" optraden, zelfs bij wisselend gebruik! Of de oorzaak nog steeds in vaste vervuiling moet worden gezocht is niet duidelijk.

Om dit probleem op te lossen, was het plan een capillair met een grotere diameten aan te brengen. Aangezien zo'n capillair (diameter 0.4mm en een lengte van 3m) in roestvrij staal niet verkrijgbaar was is een glazen capillair besteld. Op 19-5-87 is dit aangebracht, en tot op heden zijn de resultaten prima (zie bijlage VI ), en konden metingen bij ingestelde belastingen worden uitgevoerd.

#### 6.4 pH-Regeling.

De pH van de vloeistoftoevoerstream werd continu gemeten zoals weergeven in fig. 23. De pH-electrode is verbonden met een automatische titrator, die de loogdosering regelt. Deze loogdosering vindt plaats in de toevoerleiding van de pomp. Dit om vorming en neerslaan van hydroxides te voorkomen om een goede menging te verkrijgen. De pH wordt op deze wijze gehandhaafd binnen een kleine marge rond pH=7.

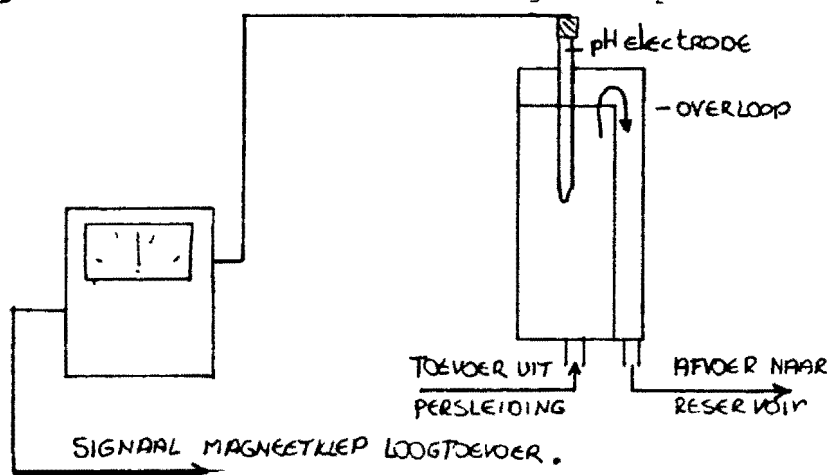


FIG. 23: Meten van de pH.

De gebruikte natronloogoplossing (5 M) stroomt door zwaartekracht uit het voorraadvat. Dit beperkt wel het maximale debiet, wat de maximale afbraak die in de reactor gerealiseerd mag worden beperkt. Deze maximale afbraak is onder de huidige omstandigheden ongeveer:

$$\Delta p = 32 \cdot \mu \cdot v \cdot l / d^2$$

$$\Delta p(\max) = 1 \text{ meter loogkolom} = \rho \cdot H \cdot 9.8 = 11544 \text{ Pa}$$

met  $\rho = 1178 \text{ kg/m}^3$   
 $H = 1 \text{ m}$

voor 5 M loog geldt:

$$\mu = 3 \text{ cP (20}^\circ\text{C)}$$

$$d(\text{pijp}) = 3 \text{ mm}$$

$$l(\text{pijp}) = 4 \text{ m}$$

$$p(\max) = 11544 = (128 \cdot \mu \cdot G \cdot l) / (\pi \cdot d^4) \implies G(\max) = 684 \text{ ml/h}$$

De maximale OB bij 100% conversie bedraagt dan:  $OB(\max) = 220 \text{ gr./m}^3 \cdot \text{h}$

Indien grotere debieten loog nodig zijn, dan zou de tovoer onder druk kunnen plaats vinden.

## 6.5 pH-GEVOELIGHEID.

Door een regelfout is gedurende een hele week de pH-waarde 9 geweest (20-3 t/m 27-3). Hoewel de DCM toevoer erg laag was bleek na het opvoeren van de belasting tot  $35 \text{ gr/m}^3 \cdot \text{h}$  de afbraak in de daarop volgende dagen zelfs een conversie van 20% te halen, en was door tekort aan loog, de pH gezakt tot pH=5. Gedurende de tijd dat deze pH zo laag was (hooguit een dag), bleek de activiteit gedaald. Op 31-3 werd bij een belasting van  $70 \text{ gr/m}^3 \cdot \text{h}$  slechts een EC van  $2.8 \text{ gr/m}^3 \cdot \text{h}$  gemeten (zie fig. 24)

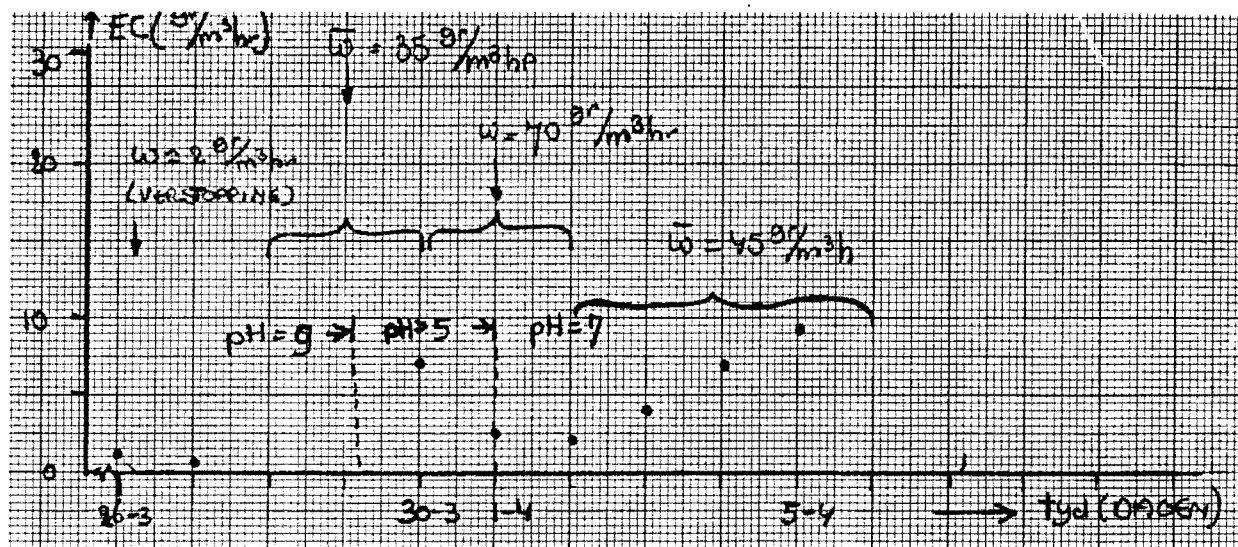


FIG. 24: De EC na een week pH=9, en een dag pH=5.

Toch liep de EC daarna wel weer op. Door opnieuw de wisselende belasting is het geheel niet erg duidelijk, maar wat hierboven is beschreven, is een vermoeden van welk effect een hoge of een lage pH-waarde zal sorteren.

Dat de EC nog steeds laag is (in de orde van enkele  $\text{gr./m}^3 \text{ h}$ ) bij belastingen van rond de  $70 \text{ gr./m}^3 \text{ h}$ , kan worden verklaard door een nog kleine hoeveelheid biomassa op de pakking.

#### 6.6 Bufferende werking van het medium.

Indien het medium niet de fosfaten, nodig voor biologische activiteit, zou bevatten, dan zou de HCl productie over de hoogte van het filterbed een pH daling tot gevolg hebben, die fataal zou zijn voor de biologische activiteit ter plaatse; de afbraak zou de filterhoogte die nog effectief gebruikt wordt limiteren!

Stel:  $OB = 70 \text{ gr./m}^3 \text{ h}$      $V = (\text{filtervolume}) = 0.66 \text{ m}^3$   
        $\text{conv} = 35 \%$          $M = \text{molmassa DCM} = 85 \text{ gr/mol}$   
        $Q_1 = 1675 \text{ l/h}$

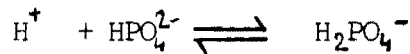
$$[\text{HCl gevormd}] = (70/85 * 0.66 * 2 * 0.35)/1675 = 2.27 * 10^{-4} \text{ mol/l}$$



Hieruit kan een daling van de pH-waarde berekend worden tot pH=3.65. Dit is ongeveer de pH waarbij volgens Rozema alle activiteit verdwenen is.

In aanwezigheid van :  $K_2HPO_4$  concentratie  $5.74 \cdot 10^{-4}$  M  
 $KH_2PO_4$  concentratie  $7.35 \cdot 10^{-4}$  M

(alle andere zouten worden even buiten beschouwing gelaten)  
 beschouwen we het evenwicht tussen:



De verdere evenwichten tot  $PO_4^{3-}$  en  $H_3PO_4$  laten we buiten beschouwing, wat gerechtvaardigd is geziende pKa waarden:

$H_3PO_4$	pKa =	2
$H_2PO_4^-$		7.2
$HPO_4^{2-}$		12.0

De concentraties van  $PO_4^{3-}$  en  $H_3PO_4$  zijn dus  $\ll$  dan die van  $HPO_4^{2-}$  en  $H_2PO_4^-$

Met de Henderson-Hasselbach vergelijking volgt:

$$pH = pKa - \log_{10} \left( \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} \right)$$

( Dit geldt als  $[H_3O^+]$  en  $[OH^-] \ll [HPO_4^{2-}]$  en  $[H_2PO_4^-]$  )

volgt:  $pH = 7.2 + \log 1.28 = 7.3$

Na toevoegen van  $2.27 \cdot 10^{-4}$  mol/l zuur (zonder verdunning) wordt de pH:

$$[HPO_4^{2-}] = 5.74 \cdot 10^{-4} - 2.27 \cdot 10^{-4} = 3.47 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

$$[H_2PO_4^-] = 7.35 \cdot 10^{-4} + 2.27 \cdot 10^{-4} = 9.62 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

====> pH= 6.8

De pH-daling veroorzaakt door zuurvorming wordt door de aanwezigheid van de buffer vrijwel teniet gedaan. De pH-regeling wordt daarmee stabiel, omdat loogdosering nu ook niet van die grote schommelingen teweeg brengt en de pH slechts zeer weinig van 7 afwijkt.

#### 6.7 · Maximum NaCl gehalte

Omdat het NaCl remmend gaat werken op de afbraak van DCM boven concentraties van 200 mM, moet er dus continu een hoeveelheid zout worden afgevoerd om het niveau constant te houden. Door middel van een spuistroom vanuit de vloeistoffase wordt de concentratie NaCl op ongeveer 0.1 mM gehouden. Een continue afvoer betekent ook dat de concentratie aan voedingszouten zal dalen. Om dit te compenseren, worden geconcentreerde nutriëntoplossingen eveneens continu aan het systeem gedoseerd. Bepaling van het NaCl gehalte gebeurt aan de hand van de geleiding (zie verder bijlage VII).

#### 6.8 Menging van de injectie- en de hoofdstroom.

De DCM wordt in een venturibuis gedoseerd in het nauwste punt (waar de hoogste snelheid heerst) in een betrekkelijk kleine luchtstroom (enkele % van het totaal). Via een leiding als weergegeven in fig. 25 wordt deze injectiestroom in het tricklingfilter gespoten. De uitstroming vindt plaats in het horizontale vlak, en wel zodanig dat door de inspuiting een circulatietroming zal ontstaan. Dit met het oog op de menging met de hoofdstroom, die ingezogen wordt langs de injectieleiding. (zie fig. 25).

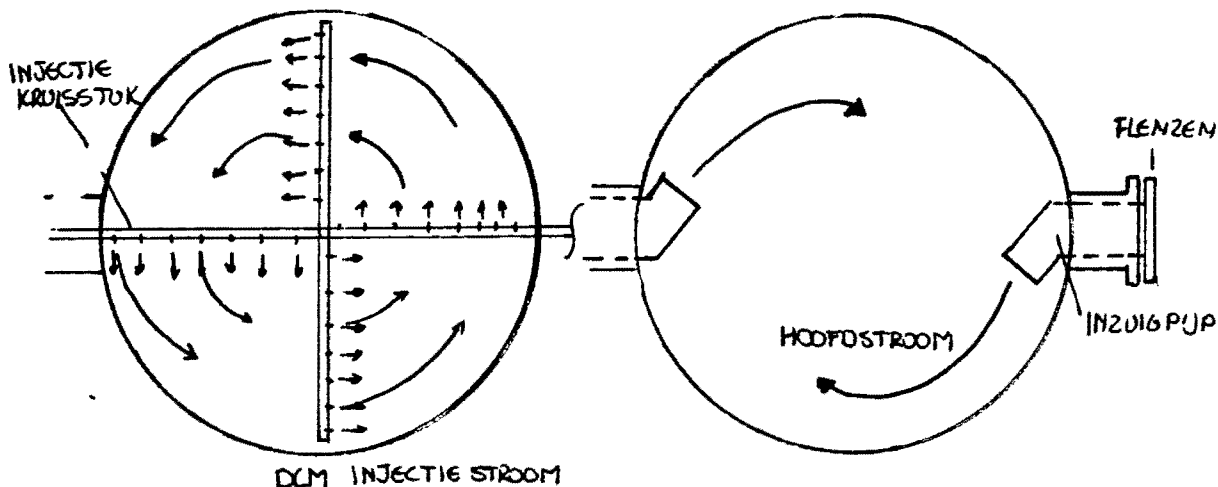


FIG. 25: Injectie van de DCM rijke stroom en de hoofdgasstroom.

Wanneer nu gasmonsters genomen werden onder in het filter, en aan de uitgang, in de tijd dat de afbraak nog erg laag was, dan werden er aan de uitgang hogere concentraties DCM gemeten dan aan de ingang. Deze concentraties werden chromatografisch bepaald (zie bijlage VIII). Slechte menging werd als hoofdoorzaak aangewezen. Niet geheel onlogisch gezien het feit dat het gepakt bed, slechts 20 cm boven de inzuigopeningen begint. De tijd die de beide stromen hebben om te mengen is dan waarschijnlijk te kort. Bovendien bevordert het lage gasdebiet de menging niet.

Een oplossing, werd gezocht in het aanbrengen van flenzen, met een veel kleinere opening om een verhoogde gassnelheid te bereiken. Als tweede maatregel, werden aan deze flenzen pijpen bevestigd, met een knik die zich net bij de ingang van de reactor bevindt. Hierdoor werd de hoofdstroom a.h.w. tangentieel ingezogen, en wel zodanig dat de verkregen circulatie tegenovergesteld was aan die van de injectiestroom (zie fig. 26).

Monsters worden aan de ingang van het filter op drie plaatsen tegelijk genomen. Deze drie monsterpunten zijn d.m.v. buisjes met een uitwendig monsterpunt verbonden. Monsters worden getrokken met een luchtpompje om het volume van de monsterbuisjes voldoende te verversen alvorens een representatief monster te nemen.

Na aanbrengen van de beschreven verbeteringen, bleek inderdaad dat dat de concentraties die gemeten werden aan in- en uitgang, in het geval van geen afbraak, gelijk waren, en in het geval van wel afbraak goed overeen kwamen met de op natronloogverbruik berekende conversie.

## 6.9 Analyse van vloeistofmonsters

In de vloeistoffase werd ook geprobeerd de concentratie van DCM chromatografisch te bepalen, aan de hand van standaardmonsters.

Tot op heden, zijn de juiste omstandigheden nog niet gevonden, om op deze wijze concentraties onder de 5 mg/l reproduceerbaar te bepalen. Op de gebruikte chromatografische kolom (porapac Q), komt de DCM piek na de waterpiek, die erg tailt. De DCM piek valt vaak op deze tail, wat de reproduceerbaarheid niet ten goede komt.

Cuperus (18) bepaalde de vloeistofconcentratie indirect. In een schudfles met bekend volume werd een bepaalde hoeveelheid vloeistof gebracht, en er werd zolang geschud dat vloeistof en gas in deze schudfles in evenwicht met elkaar verkeerden. Door van deze gasfase de concentratie te bepalen, berekende hij de vloeistofconcentratie m.b.v. de verdelingscoëfficiënt. Deze methode houdt een aantal onzekerheden en onnauwkeurigheden in:

- vloeistof- en gashoeveelheid zijn niet exact bekend.
- de mate waarin het evenwicht bereikt wordt.
- de temperatuurafhankelijkheid van de verdelingscoëfficiënt.
- de exacte temperatuur

Deze methode werd om deze onzekerheden in eerste instantie verworpen, maar gezien de problemen met de analyse, moet nadere beschouwing nog uitwijzen welke methode voor de bepaling van de DCM-concentratie in de vloeistoffase de beste resultaten oplevert.

In de literatuur (4) is een methode beschreven waarvan wordt vermeld dat de respons voor DCM lineair was van 0.1 tot 100 mg/l. De basis van deze methode lag bij het extraheren van DCM uit de waterfase met oktaan. Deze methode lijkt zeer hoopgevend, om te worden toegepast.

## 6.10 Variatie in gasbelasting.

Indien het tricklingfilter zoals het hier beschreven is, industrieel wordt toegepast, moet er wel bekend zijn wat de schommelingen in de belasting kunnen en mogen wezen, wil het filter nog continu effectief

werken. Deze schommelingen kunnen liggen zowel in gas- als organische belasting. De belangrijkste parameter in dit geval is de hoeveelheid van de component die wordt overgedragen.

Dat dit een belangrijk aspect van een tricklingfilter is kan worden geïllustreerd door de effecten die zijn geconstateerd bij een laboratoriumschaal filter. Nadat gedurende 10 dagen de toevoer was gezakt naar een erg laag niveau (verstopping van het capillair) gebeurden er twee dingen die kunnen wijzen op het fataal zijn van een lage belasting (relatief) gedurende langere tijd. De vloeistoffase die anders vrij helder was, werd zeer troebel, en vaste stof begon zich onder in de kolom te verzamelen. Boven liep de drukval van normaliter 8 mmwk over die 10 dagen terug naar net 3 mmwk. Beide effecten wijzen op een uitspoeling van biomassa uit de kolom. Hoe de activiteit van de kolom is, bij belastingen als voor deze periode gebruikelijk, moet in de loop van de tijd bekeken worden.

Het is wel een belangrijk gegeven te zien hoe het herstel plaats vindt. Misschien kan dan wat gezegd worden over de hoeveelheid biomassa die is uitgespoeld. Indien de kolom geen activiteitsverlies zal vertonen, dan zal de uitgespoelde hoeveelheid biomassa inactief materiaal geweest moeten zijn, en is meteen een mooie methode aanwezig om indien dicht groei geconstateerd mocht worden, dit probleem te verhelpen. Is duidelijk activiteitsverlies geleden, dan is daarmee het belang van een bepaalde minimum organische belasting duidelijk. Geheel onbekend in deze, is hoe de microorganismen op de pakking groeien, en hoe actief de flora blijft in de loop van de tijd. Gebleken is wel dat overall een tricklingfilter maanden aan een stuk dezelfde EC bij een bepaalde OB (18).

#### 6.11 Prestatie van het Semi-Technisch filter.

Wanneer we alle meetresultaten betreffende de EC en de OB van het filter over de gehele periode sinds start-up tegen elkaar uitzetten, dan ontstaat fig. 26. Hierin is de maximum prestatie bij de verschillende belastingen weergegeven door de stippellijn. Alle meetpunten onder deze curve zijn punten verkregen in periodes van start-up of instabiliteiten,

i.v.m. problemen met DCM toevoer.

Zetten we de gegevens uit verkregen tijdens het gebruik van het glazen capillair, dan ontstaat fig. 27.

De maximum afbraak die tot nu toe gehaald kon worden met het Semi-technisch filter bedraagt slecht  $40 \text{ gr/m}^3 \text{ h}$ . Dit is nog vrij laag, maar het is een maximum bereikt zonder enige variatie van welke parameter dan ook sinds de start-up. Bepalen van de maximum afbraak onder andere omstandigheden zal onderzocht gaan worden, in het kader van het optimaliseren van de installatie.

Op grond van de tot nu toe uitgevoerde experimenten en de huidige meetresultaten is het helaas niet mogelijk iets te zeggen over bijvoorbeeld de biologische parameters die genoemd worden in het model van Atkinson voor substraatafbraak in een biolaag.

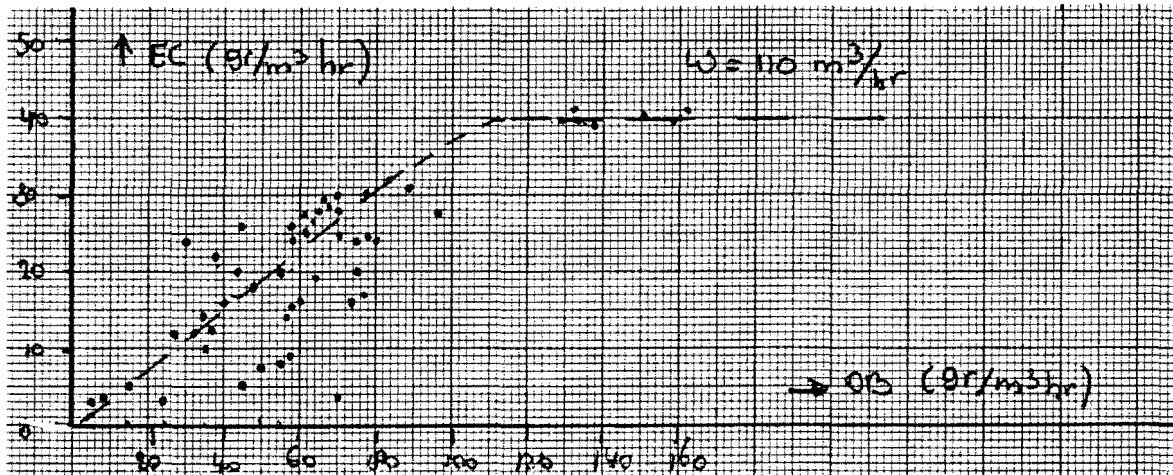


FIG. 26: EC als functie van de OB (alle meetresultaten).

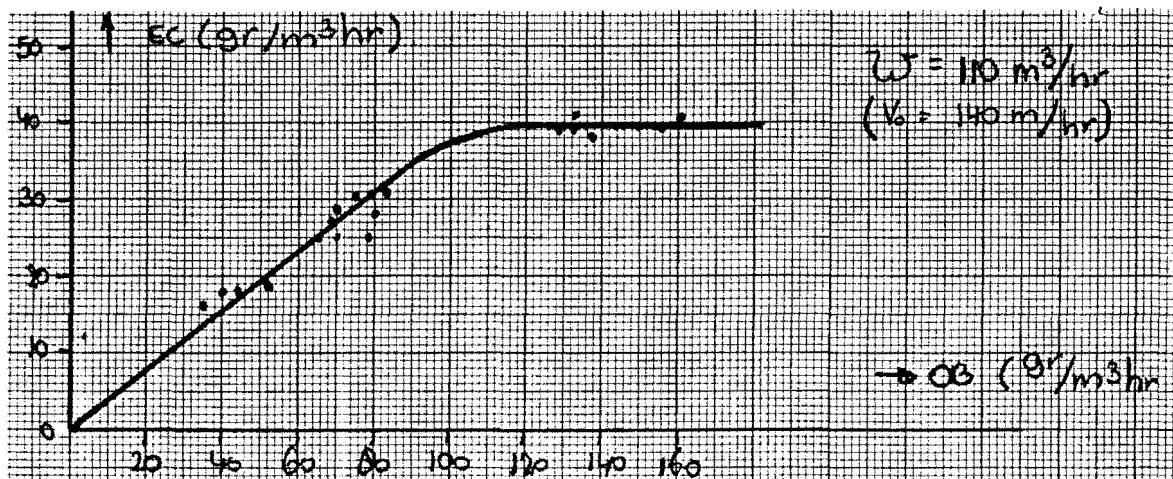


FIG. 27: EC als functie van de OB (glazen capillair).

## 7. SUGGESTIE VOOR VERDER ONDERZOEK.

### 7.1 Optimalisatie.

Het hoofddoel van het onderzoek is het optimaliseren van de afbraak van toxische stoffen in het semi-technisch filter, en het bepalende van de invloed van de verschillende parameters hierop. Om dit doel te bereiken, zullen nog veel metingen moeten worden uitgevoerd. De prestatie van het filter moet worden onderzocht als functie van:

- gasbelasting
- organische belasting
- vloeistofbelasting
- vloeistofverdeling ; sproeisnelheid
- biologische activiteit ; hold-up aan biomassa

### 7.2 Biologische activiteit.

Van belang voor de prestatie van het filter is, onder normale biologische omstandigheden, de biologische activiteit d.w.z. de biomassa hold-up en de activiteit per eenheid biomassa. Zoals ter illustratie is besproken, kan bij relatief lage belastingen gedurende langere tijd uitspoeling optreden. Dit treedt op door afsterven of in ieder geval het loslaten van biomassa van het pakkingsmateriaal, maar hoe groeide die biomassa daar dan?

Indien men zou aan nemen, dat er een zeer mooie egale biolaag over de gehele pakking aanwezig is, en de gasconcentratie aan DCM zo hoog is dat de hele biolaag van DCM voorzien is, dan is waarschijnlijk het gevolg dat de biolaag zover door groeit totdat er op het pakkingsoppervlak juist geen DCM meer aanwezig is door de toegenomen diffusieweerstand in de biolaag. Dit betekent dan ook, dat er endogene respiratie en auto-oxidatie op het pakkingsoppervlak gaan plaats vinden, en als gevolg daarvan het loslaten van de hele biolaag! Dat filters maanden kunnen draaien, zonder activiteits verlies, toont aan dat de bovenstaand voorgestelde biolaag er anders zal uitzien, maar hoe?

Verlies van activiteit van microorganismen, waardoor wordt dat veroorzaakt? Kennen microorganismen een leeftijds grens voor

vermenigvuldiging en groei ? Dit laatste zou kunnen betekenen dat er een groot percentage inactieve biomassa aanwezig zou kunnen zijn op een pakking.

Veel microbiologisch werk zal dus ook nog moeten worden gedaan, en in dit kader, zal het onderzoek worden voortgezet in samenwerking met het Biotechnologisch Centrum van de RU Groningen.

### 7.3 · Biologische parameters.

Zeer belangrijk voor een stationair gebruik van een tricklingfilter is het vermijden van extremen, waarbij de activiteit van het filter verloren gaat, of tijdelijk erg laag is. Indien een filter regelingen bevat om pH, temperatuur en zoutgehalte etc. in de hand te houden, dan moeten de marges bekend zijn waarbinnen deze parameters kunnen variëren, en mogen variëren wil de biologische activiteit gehandhaafd blijven.

### 7.4 Groei op de pakking.

In het Semi-technisch filter werd op de pakkingdeeltjes, toen er random enige uit het bed werden gehaald (5-6-87), geen uiterlijk zichtbare biolaag over het gehele deeltje aangetroffen, maar bevonden zich verspreid over het oppervlak kleine vlokken biomassa. De benuttingsgraad van het oppervlak leek erg laag.

Is dit te wijten aan een tekorte draaitijd ? Komt het door de oppervlaktestructuur of door de benutting van het oppervlak ?

In geroerde batch cultures zou kunnen worden gekeken met pakkingen met verschillende oppervlaktestructuur, of en hoe bij maximale benutting een biolaag groeit, en of er in biomassa hold-up grote verschillen kunnen optreden.

### 7.5 Pakkings karakterisatie.

Zoals in hfdst.3 ter sprake is gekomen, is de pakking die momenteel in het semi-technisch tricklingfilter wordt gebruikt (Torus of Novalox zadels) nog vrij nieuw, en is er in de literatuur nauwelijks iets bekend over de belangrijkste parameters van de pakking, zoals de waarden en afhankelijkhe-



den van gas- en vloeistofbelasting van de stofoverdrachtscoëfficiënten en effectief overdragend oppervlak.

Gebruik van relaties voor iets andere wel bekende pakkingssoorten zoals Belrzadels zal ook worden onderzocht op hun bruikbaarheid en nauwkeurigheid.

Bovendien zal gekeken moeten worden naar het mengmodel en zullen er dus verblijftijdspreidings-metingen moeten worden uitgevoerd.

#### 7.6 Andere pakkingen in een tricklingfilter.

Op laboratoriumschaal zal een tricklingfilter worden bedreven, waarin zich een pakking bevindt die zeer poreus is en derhalve een hoog inwendig specifiek oppervlak heeft ( $100000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ ).

Het zou natuurlijk mogelijk zijn, dat door dichtgroei het effectief oppervlak vele malen kleiner wordt, maar de zeer ruwe oppervlaktestructuur (door de vele poriën) zou dan wel een hoge biomassa hold-up kunnen bewerkstelligen, met een betere hechting.

#### 7.7 De Koolstofbalans.

Zoals in hfdst.1 genoemd, zal een microorganisme de koolstofbron (hier DCM) gebruiken voor enerzijds zijn onderhoud en energieproductie (maintenance) en anderzijds voor groei en reproductie. ROZEMA (20) heeft bepaald dat de yieldcoëfficiënt voor de toename van de biomassa  $0.13 \text{ gr.ds./gr.}$  substraat was. Deze Y-waarde zou moeten gelden voor een culture die zich in de exponentiele groeifase bevindt (balanced growth) als  $\mu = \mu(\text{max})$  en een overmaat substraat aanwezig is.

Te verwachten is dat deze yieldcoëfficiënt temperatuur en pH afhankelijk is. Uit onderstaande figuur blijkt dat deze yieldcoëfficiënt ook concentratie afhankelijk is. Indien men stelt dat een microorganisme voor zijn maintenance een bepaalde substraatbehoefte heeft en dat alles wat er meer is gebruikt zal worden voor celopbouw dan zal de overall yield-coefficient concentratie afhankelijk zijn.

De vraag is dan hoe de yieldcoëfficiënt overall voor het tricklingfilter zal zijn. Dit is daarom zo van belang, omdat een hoge yield aan biomassa een geheel of gedeeltelijke dichtgroei kan betekenen. Is de

yield erg laag, dan lijkt dat gunstig, maar daarbij moet wel rekening gehouden worden met een lange start-up periode die nodig is om een bepaalde vereiste hoeveelheid biomassa te laten groeien in het filter.

In het tricklingfilter spelen er ook nog andere dan microbiologische factoren een rol bij het bepalen van de hoeveelheid biomassa die stationair aanwezig zal zijn zoals:

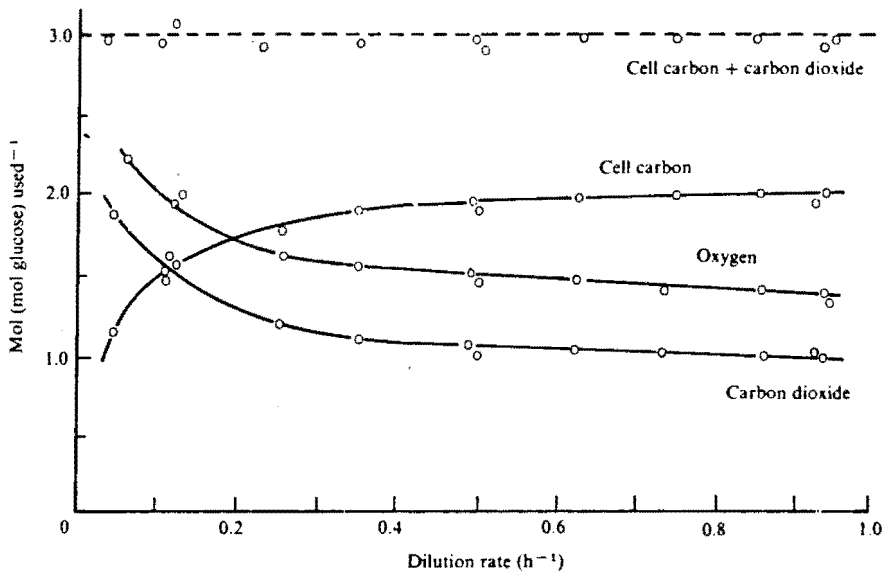
- Uitspoeling onder invloed van afschuifkrachten door de vloeistoffase uitgeoefend.
- Gehalte aan biomassa in de statische hold-up in de reactor.
- Aanwezigheid van macro-fauna.

Zoals al eerder is opgemerkt, zou het zo kunnen zijn dat de biolaag doorgroeit totdat er wegens substraat tekort afsterving op de pakking optreedt. Afspoelen van delen van de biolaag kan dan het gevolg zijn. Indien dit proces snel verloopt ten opzichte van de groei (mogelijk indien de  $Y$  hoog is), dan zou de gemiddelde biolaagdikte hydrodynamisch en concentratie afhankelijk zijn. Bij een gegeven concentratie niveau zou dan de vloeistofsnelheid over de pakking de biolaagdikte bepalende factor kunnen zijn. Dit zou natuurlijk erg gunstig zijn: Het resultaat van een biologische proces, de biolaagdikte, bepalen d.m.v. een makkelijk in te stellen fysische parameter, het vloeistofdebiet. In de literatuur wordt door Atkinson (9) periodieke spoeling van een filterbed met een groot vloeistofdebiet inderdaad genoemd als mogelijkheid om overtollige biomassa af te spoelen.

In het geval dat de biolaag niet een mooie laag is, maar zoals al vermeld zal bestaan uit vlokken die random verspreid zijn over de pakking, dan is er niet een bepaalde kritische concentratie waarbij diffusie limitatie en dus op het oppervlak afsterving zal optreden. Indien endogene respiratie daarbij niet direct tot afsterving leidt en uitspoeling door het slijmachtige karakter van de biolaag bemoeilijkt wordt, dat is de bruto toe- of afname geheel random, en moeilijk te controleren.

Variaties in de belasting gedurende langere tijd is een al besproken aspect wat in dit verband natuurlijk ook grote invloed kan uitoefenen.

Uit bovenstaande blijkt dat ruwweg gezegd kan worden dat de koolstofbalans dus uit een biologisch (groei en maintenance) en een fysische balans (bruto verandering van biologische hold-up in het filter) bestaat. Dat er in de toekomst veel nadruk op het ontrafelen van deze balans zal worden gelegd moge duidelijk zijn.



Growth of *K. aerogenes* in continuous culture with glycerol as limiting nutrient. Cell carbon and carbon dioxide formed and oxygen used are expressed as mol per mol glycerol used. Temperature = 37°C, pH = 7.0 [Herbert (1976)].

FIG. 20: De invloed van de concentratie op de koolstofbalans.

LITERATUURLIJST.

- 1 G. Cohen, J. Monod, "Bacterial permeases", *Bact. Rev.* 21, 1957, p169.
- 2 V. Cirillo, "Sugar transport in micro-organisms", *Ann. Rev. Microbiol.* 15, 1961, p197
- 3 J. Monod, "The growth of bacterial cultures", *Ann. Rev. Microbiol.* 3, 1949, p371.
- 4 B.E. Rittmann, P.L. McCarty, Utilization of dichloromethane by suspended and fixed film bacteria, *App. and Env. Microbiology*, jun. 1980, p. 1225-1226.
- 5 B. Atkinson, E.I. Swilley, A.W. Bush, D.A. Williams, "Kinetics, mass transfer, and organism growth in a biological film reactor", *Trans. Instn. Chem. Engrs.* Vol 45, 1967, p257-264.
- 6 B. Atkinson, I. Daoud, D. Williams, "A theory for the biological reactor", *Trans. Instn. Chem. Engrs.* Vol. 46, 1968, p. 245-250.
- 7 B. Atkinson, I. Daoud, "The analogy between micro-biological 'reactions' and heterogeneous catalysis", *Trans. Instn. Chem. Engrs.* Vol. 46, 1968, p. 19-24.
- 8 B. Atkinson, I. Daoud, "Diffusion effects within microbial films", *Trans. Instn. Chem. Engrs.* Vol. 48, 1970, p. 245-254.
- 9 B. Atkinson, D. Williams, "Performance characteristics of a trickling filter", *Trans. Instn. Chem. Engrs.*, Vol 49, 1971, p. 215-224.
- 10 B. Atkinson, J. Davies, "The overall rate of substrate uptake by microbial films", *Trans. Instn. Chem. Engrs.* Vol. 52, 1974, p. 248-259.
- 11 B. Atkinson, M. Abdel Rahman, "Conversion efficiency in a biological film reactor", *Trans. Instn. Chem. Engrs.* Vol. 54, 1976, p239-250.

- 12 J.Blok,H De Wilt,A.Drinkenburg,"Trickle-bed:toepassing en hydrodynamica",pt-p 31 (1976) nr.10,p.586-592.
- 13 J.Blok,H De Wilt,A.Drinkenburg,"Trickle-bed:verblijftijdspreiding, warmte-en stofoverdracht.",pt-p 31 (1976) nr.11,p.681-687.
- 14 V.Mahajani,M,Sharma,"Mass transfer in packed columns",Chem. Eng. Sc.Vol.35p.941-947.
- 15 R.Semmelbauer,"Die berechnung der schutthohe bei absorptionsvorgangen in fullkorperkolonnen",Chem. Eng. Sc.,Vol.22,1967,p.1237-1255.
- 16 Th.Melin,"Biologische und physikalisch-chemische Abgasreinigungsverfahren"International meeting "Biological traetment of industrial waste gases" 24-3-87/26-3-87 Heidelberg.
- 17 R,Buchanan,N.Gibbons,"Bergey's manual of Deteminative Bacteriology", 8th ed.,1974,Williams & Wilkins, Baltimore.
- 18 G.Cuperus,"Afbraak van dichloormethaan in een biowasser",1986,afstudeerverslag TUE.
- 19 S.P.P.Ottengraf,"Exhaust gas purification",Biotechnology,VCH Verlagsgesellschaft,Weinheim,1986,Vol.8,p.426-452
- 20 H.R. Rozema,De afbraak van recalcitrante componenten met een biofilter, 1985, afstudeerverslag THE
- 21 J.M. Claessen, Zuivering van afgas met organische verontreinigingen in een biologisch filter, 1982 ,afstudeerverslagTHE.
- 22 B.Atkinson, F.Mavituna,Biochemical engeneering and viotechnology Handbook,1983, Macmillan Publishers Ltd. UK.

23 D.B. Jansen, "Feasibility of specialized microbial cultures for the removal of xenobiotic compounds", International meeting "Biological treatment of industrial waste gases", 23-3-87/27-3-87, Heidelberg(D).

24 F. Kuipers, "De afbraak van styreen in een industrieel biofilter", afstudeerverslag, 1987, TUE.

25 R. Perry, C. Chilton, Chemical Engineers Handbook, 5th ed., 1973, McGraw Hill, Auckland, Hfdst. 18.

26 W. Van Swaay, Dissertatie Eindhoven, 1967.

27 J. Hochmann, E. Efron, I&EC. Fund., 8, 1969, 63

28 E.T. van der Laan, Chem. Eng. Sci. 7, 1958, p187.

SYMBOLENLIJST.

A	: dwarsoppervlak tricklingfilter ( $m^2$ )	
$a_s$	: specifiek oppervlak ( $m^2/m^3$ )	
$a_e$	: effectief uitwisselend oppervlak ( $m^2/m^3$ )	
$a_{e \cdot}$	: effectief uitwisselend oppervlak van vloeistof en biolaag ( $m^2/m^3$ )	
C	: concentratie in de biolaag ( $g/m^3$ )	
C(l)	: concentratie in de vloeistof ( $g/m^3$ )	
C(g)	: concentratie in de gasfase ( $g/m^3$ )	
C(g)o	: ingangconcentratie gasfase ( $g/m^3$ )	
$D_e$	: effectieve diffusiecoëfficiënt in de biolaag ( $m^2/s$ )	
E2	: extractiefactor	
EC	: eliminatiecapaciteit ( $gr/m^3 h$ )	
H	: hoogte van het tricklingfilter (m)	
Y	: yieldcoëfficiënt (gr ds./ gr substraat)	
$k_{r1}; k_1$	: biologische snelheidscoëfficiënt; eerste orde reactiesnel- heid	( $s^{-1}$ )
$k_2$	: biologische snelheidscoëfficiënt	( $m^{-1}$ )
$k_3$	: inverse Monod-constante ( $m^3/g$ )	
$k_{r0}$	: nulde orde reactiesnelheid	( $kg/m^3s$ )
$L_m$	: Monod-constante ( $gr/m^3$ )	
m	: verdelingscoëfficiënt = $C(g)/C(l)$ ( - )	
N	: aantal overdrachtstrappen op overall gasbasis ( - )	
Nr	: nulde orde flux van substraat ( $gr/m s$ )	
$N_R$	: aantal reactietrappen ( - )	
OB	: organische belasting ( $gr/m^3 h$ )	
S	: concentratie microorganismen ( $gr/m^3$ )	
x	: coördinaat in de biolaag (m)	
X	: conversie ( - )	

- $\alpha$  : snelheidscoëfficiënt ( $s^{-1}$ )  
 $\beta$  : snelheidscoëfficiënt ( $gr/m^3$ )  
 $\delta$  : dikte van de biolaag (m)  
 $\lambda$  : afstand in de biolaag waar  $C(l)=0$  (m)  
 $\lambda$  : effectiviteitsfactor  
 $\sigma$  : dimensieloze coördinaat in de biolaag  
 $\eta$  : dimensieloze coördinaat in de hoogte van het filter  
 $w$  : gasbelasting ( $m^3/m^2 h$ )  
 $\chi$  : de dimensieloze vloeistofconcentratie  
 $\xi$  : de dimensieloze gasconcentratie  
 $\varphi_A$  : Thiele modulus volgens het Atkinson model =  $\frac{k_2 L}{(1 + 2k_3 C)^{1/2}}$

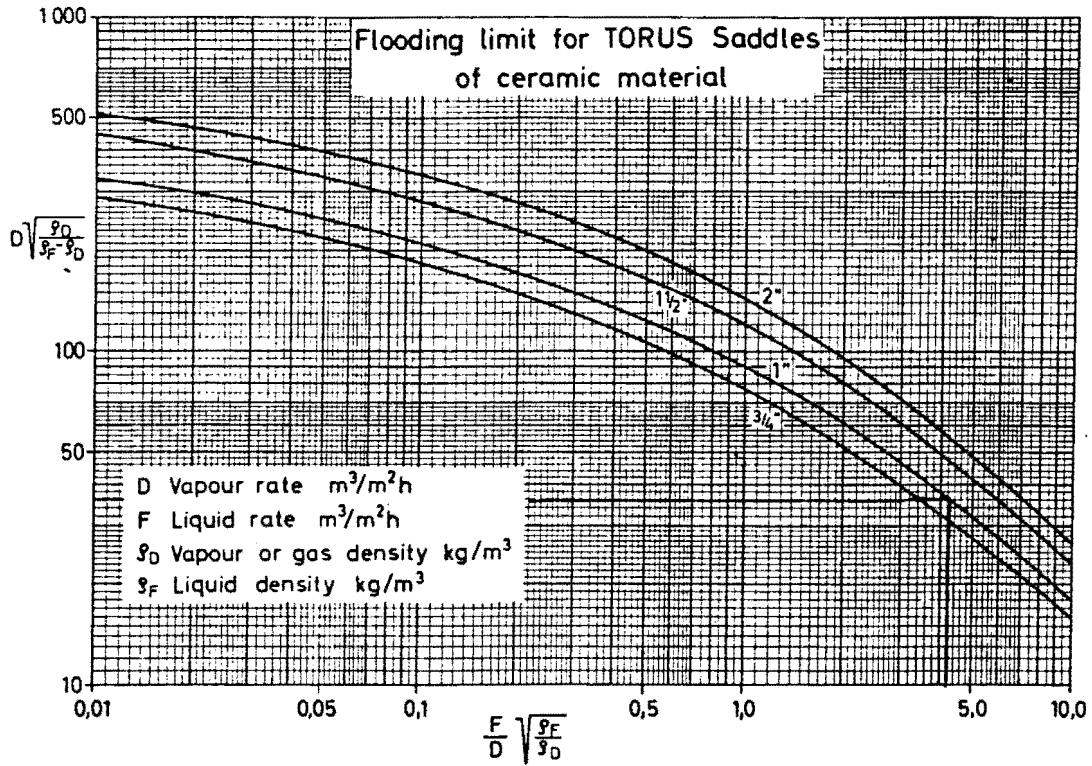
$\varphi_{B_0}$  : Thiele modulus volgens het biofilter model nulde orde:

$$\delta \sqrt{\frac{k_{r0} m}{C_{g0} D_e}}$$

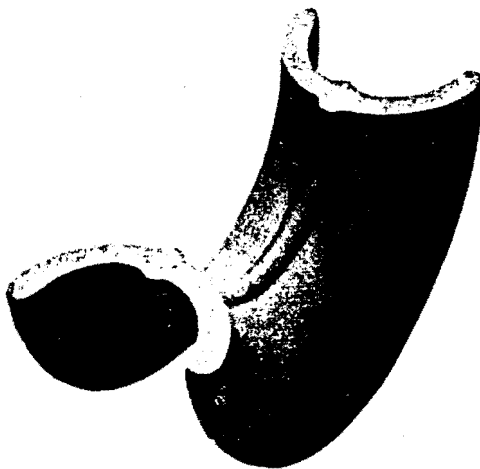
$\varphi_{B_1}$  : Thiele modulus volgens het biofiltermodel eerste orde:

$$\delta \sqrt{\frac{k_{r1} m}{D_e}}$$

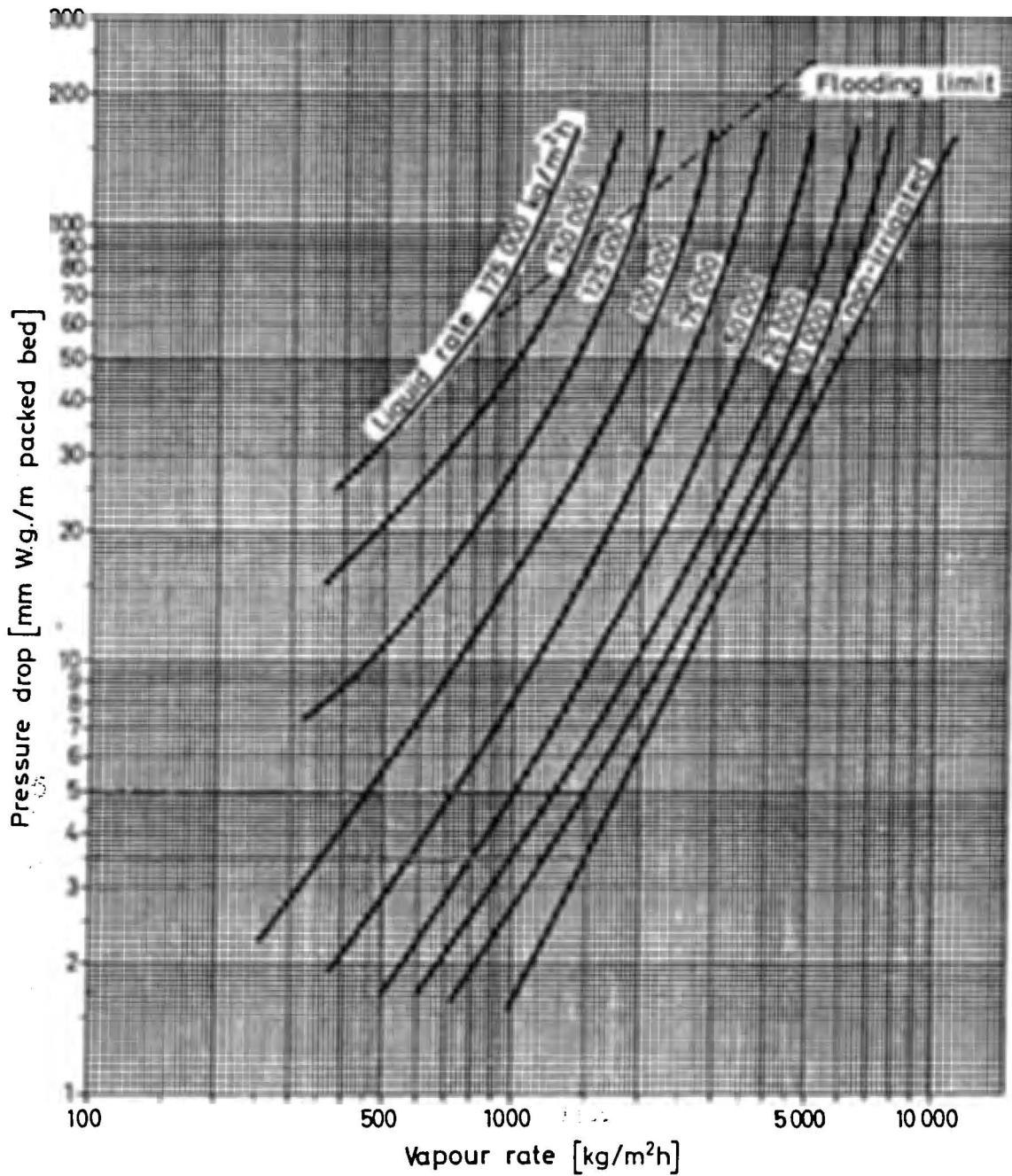




NOVALOX/TORUS ZADEL.

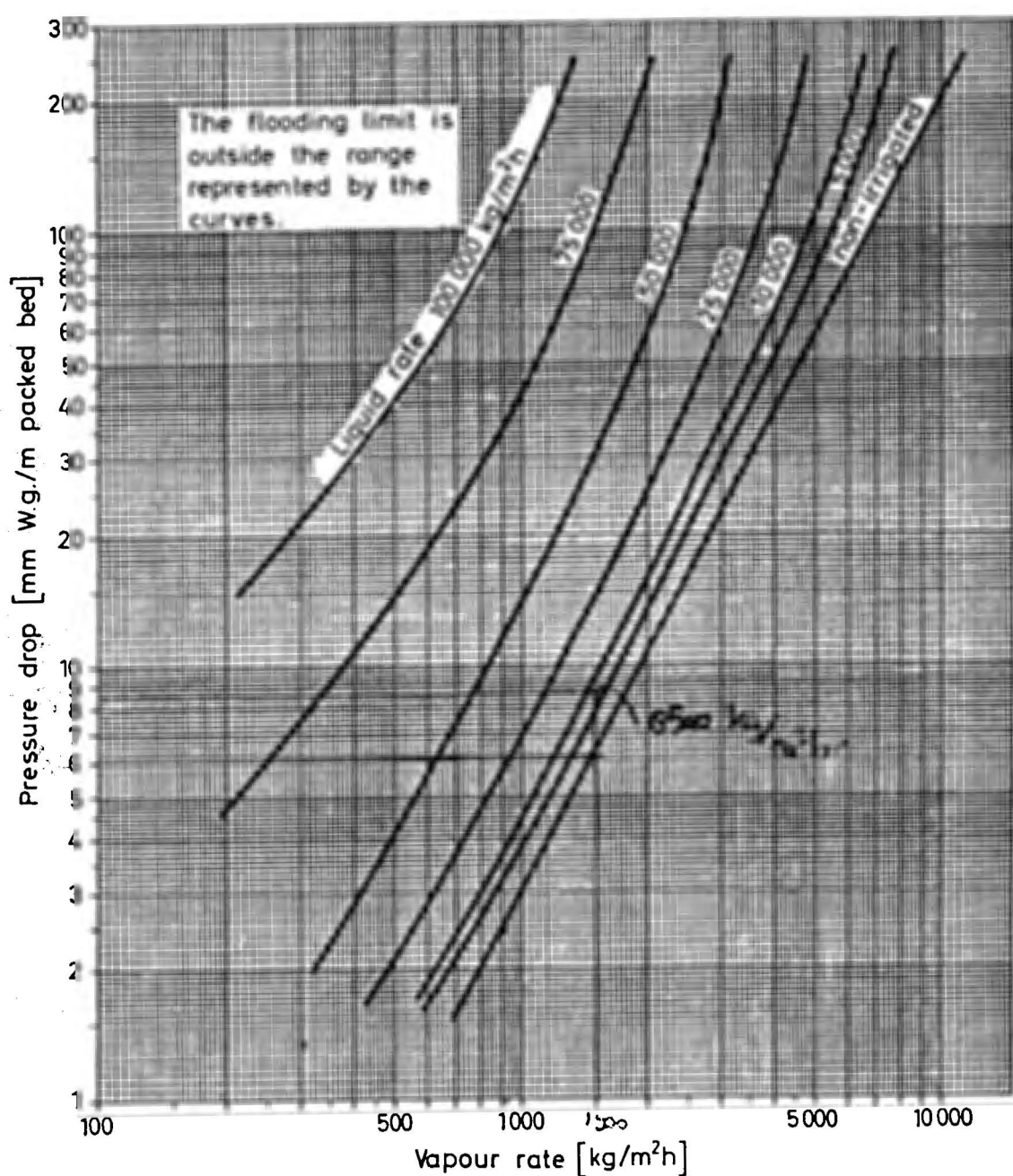


General pressure drop diagram  
for 1" TORUS Saddles of ceramic material



Valid in the range of the vapour densities  
of approx. 0.5 to 3 kg/m³.

General pressure drop diagram  
for 1/2" TORUS Saddles of ceramic material



Valid in the range of the vapour densities  
of approx. 0,5 to 3 kg/m<sup>3</sup>.

Wanneer een sproeier berekend moet worden, wordt in eerste instantie uitgegaan van het principe, dat voor een constant debiet per gaatje er moet gelden dat:

$$\Delta P_{\text{pijp}} \text{ (totale debiet)} \ll \Delta P_{\text{gaatje}} \text{ (constant debiet per gaatje)}$$

Dit zou in ons geval opleveren:

$$\Delta P_{\text{pijp}} = \frac{4 \cdot f \cdot l}{d} \cdot \frac{1}{2} \rho v^2 = \frac{4 \cdot f \cdot l}{d} \cdot \frac{1}{2} \rho \left( \frac{Q}{A} \right)^2 = 153 \text{ Pa}$$

met  $f = 0.01$  (geschatte waarde)

$$l = 0.5 \quad \text{m}$$

$$d = 0.02 \quad \text{m}$$

$$\rho = 1000 \quad \text{kg/m}^3$$

$$G = 675 \text{ l/h} = 1.74 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$\Delta P_{\text{gaatje}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\rho v_{\text{gaatje}}^2}{C^2} \quad , \quad v_{\text{gaatje}} = \frac{\text{totaal debiet}}{\text{totaal gaatjesoppervlak}} = \frac{6.94 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3/\text{s}}{180 \cdot \frac{\pi}{4} \cdot 9 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2}$$

$$C = \text{constante} = 0.6$$

$$v_{\text{gaatje}} = 0.55 \text{ m/s}$$

$$\Delta P_{\text{gaatje}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\rho \cdot (0.55)^2}{(0.6)^2} = 420 \text{ Pa}$$

Op grond van het bovenstaande zouden we een goede werking van de sproeier verwachten. Indien echter de druk bij de instroom van de pijp erg laag is, en de drukval door wrijvingsverliezen te verwaarlozen ten opzichte van de Bernoullische druk:  $\Delta P = \frac{1}{2} \rho (v_{\text{in}}^2 - v_{\text{uit}}^2) = \frac{1}{2} v_{\text{in}}^2 \cdot \rho = 151 \text{ Pa}$  (indien  $f \ll 0.01$ , als is aangenomen)

dan kan een ander verschijnsel optreden dat voorgesteld kan worden, als in FIG. II-1

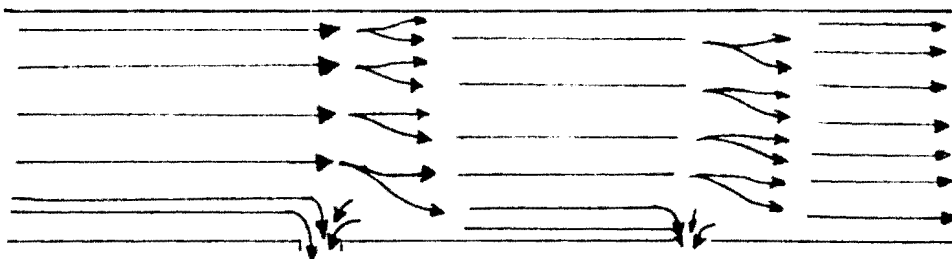


FIG. II-1 : Stroomlijnen in een sproeipijp; Verwijden van bovenste stroomlijnen heeft een snelheidsafname, dus een druktoename tot gevolg.

Bij de uitstroom uit een gaatje, wordt vloeistof uit de onderste laag in de pijp afgetapt. De bovenste stroomlijnen merken als het ware slechts dat de pijp zich schijnbaar verwijdt. Er is meer ruimte, en volgens Bernoulli geldt er voor die bovenste stroomlijnen dan:

$$\Delta P = \frac{1}{2} \rho (v_1^2 - v_2^2) = \text{positief} \quad (v_1 > v_2)$$

Een drukopbouw vindt dus plaats in de pijp, met als gevolg een groter debiet per gaatje gaande naar het einde van de sproei pijp.

Bekenen we van het laatste gaatje met Bernoulli terug, dan krijgen we het volgende

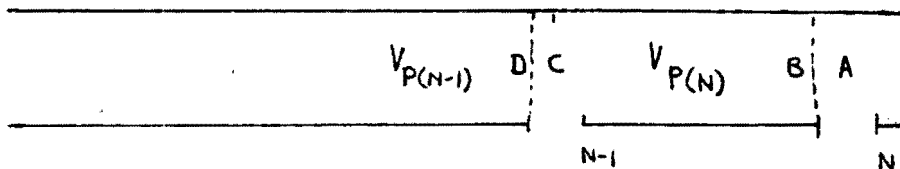


FIG. :II-2 : Het einde van een sproei pijp.

in de pijp voor de gaatjes geldt:

$$\left. \begin{array}{l} v_{G(N-1)} \\ G_{G(N-1)} \\ P_{N-1} \end{array} \right\} \quad \left\{ \begin{array}{l} v_{G(N)} \\ G_{G(N)} \\ P_N \end{array} \right.$$

Volgens Bernoulli geldt er bij het laatste gaatje:

$$\Delta P_N = P_N - P_C = P_N = \frac{1}{2} \rho v_{G(N)}^2 * K \quad \text{waarin } K \text{ is een weerstands coefficient.}$$

er geldt dan voor het debiet door het laatste gaatje:  $G_N = A_G * v_{G(N)}$

met  $A_G$  = oppervlak gaatje.

Vlak vóór het laatste gaatje geldt  $G_{N,pijp} = G_{N \text{ gaatje}} = A_p * v_{P(N)}$

met  $A_p$  = dwarsopp. pijp ; 
$$v_{P(N)} = \frac{A_G * v_{G(N)}}{A_p} = \frac{A_G}{A_p} * \sqrt{\frac{P_N}{\frac{1}{2} \rho K}}$$

waarin  $v_{P(N)}$  de snelheid in de pijp tussen het laatste en een na laatste is.

Voor het laatste gaatje is de snelheid in de pijp dus niet nul. De drukval die er dan moet zijn tussen het punt A bij het gaatje, en punt B vlak voor het gaatje (zie fig. II-2) is dan:

$$\Delta P = P_a - P_b = \frac{1}{2} \rho v_{P(N)}^2 \iff P_b = P_a - \frac{1}{2} \rho v_{P(N)}^2$$

aangezien het vrijingsverlies in de **pijp** verwaarloosd wordt. De druk bij het een na laatste gaatje (in punt C; zie fig. II-2) is dan ook gelijk aan  $P_b$ .

Daaruit volgt dan:

$$P_{N-1} = \frac{1}{2} v_{g(N)}^2 \rho_K = P_N - \frac{1}{2} v_{P(N)}^2$$

$$= P_N - \left( \frac{A_G}{A_P} \right)^2 \frac{P_N}{K}$$

$$\implies P_{N-1} = P_N * \left( 1 - \left( \frac{A_G}{A_P} \right)^2 * \frac{1}{K} \right)$$

$$\text{Daaruit volgt dat } v_{g(N-1)} = \sqrt{\frac{P_{N-1}}{\frac{1}{2} \rho_K}}$$

$$= P_N * \left[ \left( 1 - \left( \frac{A_G}{A_P} \right)^2 \right) / \left( \frac{1}{2} \rho_K \right) \right]$$

Het debiet bij het een na laatste gaatje is dus kleiner, dan bij het laatste gaatje. Evenzo, is de druk er dus ook kleiner.

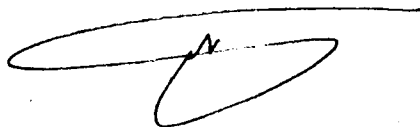
Wanneer we deze rekenwijze voortzetten, dan vinden we over de gehele pijp een drukopbouw. Een debiet van nul, of misschien zelfs negatief (lucht inzuigen) voor de gaatjes het dichtste bij de verdeler, kan alleen dan als de drukval zogroot wordt naar binnen toe, dat er bij die gaatjes geen of onderdruk heerst.

Bij een laag vloeistof debiet, werkte de sproeier wel naar behoren. Men kan dan aannemen dat hier de Bernoullische-drukopbouw weer te verwaarlozen is ten opzichte van de instroom-druk en/of het wrijvingsverlies. Dan geldt dat de P voor alle gaatjes gelijk is.

Als conclusie kan gesteld worden, dat hoewel bovenstaande redenering niet geheel sluitend zal zijn, toch duidelijk gemaakt kan worden hoe het beschreven verschijnsel verklaard kan worden. Van invloed zijn dus:

$$\Delta P_{\text{instroom}} ; \Delta P_{\text{verlies in pijp}} ; \Delta P_{\text{Bernoulli}}$$

Hydrodynamisch gezien, zit het probleem veel gecompliceerder in elkaar, maar om een idee te geven hoe het probleem kan worden voorgesteld, is bovenstaande redenering opgezet.



Enige relaties betreffende het effectief uitwisselend oppervlak ( $a$ ) en het specifiek oppervlak ( $a_s$ ) voor verschillende pakkingen. Uit: "Die berechnung der schutthöhe bei absorptionsvorgängen in fullkorporkolonnen.", Semmelbauer (15).

DIE WICHTIGSTEN  $a_s$ -KORRELATIONEN

Originalform der Mitteilung	Gültigkeitsbereich $V_s, L_s$ [kg/m <sup>3</sup> h]	Autor	Jahr.	Lit.	$a_s/a_1 = C_s \cdot Re L^{a''} \cdot E_s^{0.5}$ $C_s$	$a''$	Füllkörper	Gültigkeitsbereich mit $Re = d_s \cdot L_s / \mu$
$a_s \sim L_s^{0.45}$ $a_s = 0.9 \cdot a_1$	13 600 < $L_s$ < 47 000 $0 < V_s < 325$	MAYO, HUNTER	1935	[21]	0,00736	0,45	Raschigringe	40 < $Re$ < 400
Graphische Darstellung	$L_s > 4,000$	KREVELEN, HOFTYZER	1947	[22]	0,0547	0,2	Raschigringe	3 < $Re$ < 30
$a_s/a_1 = 0,044 \cdot V_s^{0.31} \cdot L_s^{0.07}$	2600 < $L_s$ < 12 700 1700 < $V_s$ < 4900	WEISMAN, BONILLA	1950	[23]	0,0646	0,07	Raschigringe	20 < $Re$ < 120
Graphische Darstellung	2500 < $L_s$ < 35 000 750 < $V_s$ < 3500	SHULMAN, ULLRICH	1955	[17]	0,00497	0,37	Raschigringe und Berisätzel	10 < $Re$ < 500
Graphische Darstellung	500 < $L_s$ < 50 000	YOSHIDA, KOYANAGI	1958	[24]	0,00370	0,425	Raschigringe und Berisätzel	3 < $Re$ < 300
$\frac{a_s}{a_1} = 0,0545 \cdot L_s^{0.455} \cdot \sigma_L^{-0.83} \cdot d_s^{-0.44}$	400 < $L_s$ < 80 000	HIKITA, KATAOKA	1960	[25]	0,00608	0,455	Raschigringe	1 < $Re$ < 1000
$\frac{a_s}{a_1} = 0,0185 \cdot L_s^{0.455} \cdot \sigma_L^{-0.495} \cdot d_s^{-0.96}$	400 < $L_s$ < 100 000				0,00755	0,455	Berisätzel	1 < $Re$ < 1000

Enige relaties betreffende de stofoverdrachtscoefficienten  $k_L$  en  $k_g$  in een gepakt bed. Uit "Die berechnung der schutthöhe bei absorptionsvorgängen in fullkorperkolonnen.", Semmelbauer (15).

GASFASE:

DIE WICHTIGSTEN  $j$ -FAKTOR—KORRELATIONEN

Originalform der Korrelation	Experimentell verwendete Füllkörper	Definition der $Re$ -Zahl	Gültigkeitsbereich der Korrelation	Autor	Jahr. Lit.	Modifizierte Form der Korrelation	Umrechnung für diese Füllkörper	Gültigkeitsbereich mit $Re = d_n V_n / \mu_v$
$j_M = 16,8 \cdot (Re_1)^{-1}$	Kugeln und Zylinder	$Re_1 = d_n \cdot \frac{V_n}{\mu_v}$	$Re_1 < 40$	GAMSON, THODOS	1943 [5]	$j_M = 12,1 \cdot Re^{-1}$ $j_M = 21,0 \cdot Re^{-1}$ $j_M = 0,87 \cdot Re^{-0,41}$ $j_M = 1,08 \cdot Re^{-0,41}$	Raschigringe	$Re < 30$
$j_M = 0,99 \cdot (Re_1)^{-0,41}$			$350 < Re_1 < 8000$				Berlsättel	$Re < 50$
$j_M = 1,07 \cdot (Re_2)^{-0,41}$ $j_M = 0,86 \cdot (Re_2)^{-0,34}$	Raschigringe Berlsättel	$Re_2 = \sqrt{A_1} \cdot \frac{V_n}{\mu_v}$	$100 < Re_2 < 20\ 000$ $70 < Re_2 < 3000$	TAECKER, HOUGEN	1949 [6]	$j_M = 0,74 \cdot Re^{-0,41}$ $j_M = 0,76 \cdot Re^{-0,34}$	Raschigringe Berlsättel	$40 < Re < 8000$ $50 < Re < 2000$
$j_M = 5,7 \cdot (Re_3)^{-0,78}$ $j_M = 1,77 \cdot (Re_3)^{-0,44}$	Kugeln und Zylinder	$Re_3 = \frac{d_n \cdot V_n}{1-\epsilon} \mu_v$	$1 < Re_3 < 20$ $40 < Re_3 < 5000$	CHU, KALIL	1953 [7]	$j_M = 2,23 \cdot Re^{-0,78}$ $j_M = 1,04 \cdot Re^{-0,44}$	Mit $\epsilon = 0,7$ Raschigringe und Berlsättel	$Re < 6$ $12 < Re < 1500$
$j_M = 1,20 \cdot (Re_4)^{-0,36}$	Alle Füllkörper	$Re_4 = \frac{d_n \cdot V_n}{1-\epsilon} \mu_v$	$200 < Re_4 < 20\ 000$	SHULMAN, MARGOLIS	1957 [8]	$j_M = 0,69 \cdot Re^{-0,36}$ $j_M = 0,84 \cdot Re^{-0,36}$	Raschigringe Berlsättel	$45 < Re < 4500$ $75 < Re < 7500$
$j_M = 0,91 \cdot \varphi \cdot (Re_5)^{-0,51}$	Alle Füllkörper	$Re_5 = \frac{1}{\varphi} \cdot \frac{V_n}{a_n} \mu_v$	$Re_5 < 50$	YOSHIDA ref. von BURD, STEWART	1959 [9]	$j_M = 1,09 \cdot Re^{-0,51}$ $j_M = 1,48 \cdot Re^{-0,51}$	Raschigringe Berlsättel	$Re < 130$ $Re < 230$
$j_M = 0,61 \cdot \varphi \cdot (Re_5)^{-0,41}$			$Re_5 > 50$				Raschigringe Berlsättel	$Re > 130$ $Re > 230$
Graphische Darstellung	Raschigringe und Berlsättel	$Re_2 = \sqrt{A_1} \cdot \frac{V_n}{\mu_v}$	$30 < Re_2 < 20\ 000$	GUPTA, THODOS	1962 [10]	$j_M = 0,75 \cdot Re^{-0,42}$ $j_M = 0,91 \cdot Re^{-0,42}$	Raschigringe Berlsättel	$200 < Re < 2000$ $400 < Re < 4000$
$j_M = \frac{1,127}{Re_6^{0,41} - 1,52}$	Kugeln	$Re_6 = \frac{d_n \cdot V_n}{1-\epsilon} \mu_v$	$70 < Re_6 < 20\ 000$	CONNACHE	1963 [11]	$j_M = 0,60 \cdot Re^{-0,41}$ $j_M = 0,75 \cdot Re^{-0,41}$	Raschigringe Berlsättel	$150 < Re < 4300$ $150 < Re < 7500$

Die Berechnung der Schutthöhe bei Absorptionsvorgängen in Füllkörperkolonnen

VLOEISTOFFFASE:

DIE WICHTIGSTEN  $k_L$ -KORRELATIONEN

Originalform der Korrelation	Gültigkeitsbereich $L_i$ [kg·m <sup>-2</sup> ·h]	Autor	Jahr. Lit.	$Sh_L = C_2 \cdot Re_L^{C_1} \cdot Sc_L^{C_3} \cdot Gr^{C_4}$	Füllkörper	Gültigkeitsbereich mit $Re = d_n \cdot L_i / \mu_L$
$(HTU)_L = \frac{1}{a} \left( \frac{L_i}{\mu_L} \right)^a \cdot \left( \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L} \right)^{0,5}$	$980 < L_i < 156\ 000$ ( $a =$ Füllkörperkonstante)	SHERWOOD, HOLLOWAY modifiziert von HOBLE	1940 [12] 1962 [13]	0,0078 0,78 0,5 0,33 0,0065 0,72 0,5 0,33	Raschigringe Berlsättel	$2 < Re < 145$ $4 < Re < 250$
$\frac{k_L \cdot d_s}{D_L} (\mu_L^2 / g \cdot \rho_L^2)^{0,33} = 0,015 \left( \frac{L_i}{a_n \cdot \mu_L} \right)^{0,66} \left( \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L} \right)^{0,33}$	$L_i > 3600$	KREVELEN, HOFTYZER	1948 [14]	0,0070 0,66 0,33 0,33 0,0059 0,66 0,33 0,33	Raschigringe Berlsättel	$3 < Re < 300$ $3 < Re < 600$
$\frac{k_L \cdot d_s}{D_L} = 4,85 \cdot \left[ \left( d_s \cdot \frac{L_i}{\mu_L} \right)^{0,7} - 8,85 \right] \cdot \left( \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L} \right)^{0,33}$	$40 < (d_s \cdot L_i / \mu_L) < 300$	KLING	1953 [15]	2,42 0,7 0,33 0	Raschigringe	$4 < Re < 30$
$\frac{k_L \cdot d_n}{D_L} = 4,85 \cdot \left( d_s \cdot \frac{L_i}{\mu_L} \right)^{0,7} \cdot \left( \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L} \right)^{0,33}$	$300 < (d_s \cdot L_i / \mu_L) < 30\ 000$					
$\frac{k_L \cdot d_n}{D_L} = 0,00595 \cdot \left( d_n \cdot \frac{L_i}{\mu_L} \right)^{0,66} \cdot \left( \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L} \right)^{0,33} \cdot \left( d_n \cdot \frac{\rho_L \cdot D_L^2}{\mu_L^2} \right)^{0,33}$	$L_i > 3600$	KASSATKIN	1954 [16]	0,0069 0,66 0,33 0,33 0,0047 0,66 0,33 0,33	Raschigringe Berlsättel	$3 < Re < 300$ $6 < Re < 600$
$\frac{k_L \cdot d_n}{D_L} = 25,1 \cdot \left( d_n \cdot \frac{L_i}{\mu_L} \right)^{0,45} \cdot \left( \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L} \right)^{0,5}$	$10 < (d_n \cdot L_i / \mu_L) < 3000$	SHULMAN, ULLRICH	1955 [17]	20,9 0,45 0,5 0 28,3 0,45 0,5 0	Raschigringe Berlsättel	$7 < Re < 2200$ $12 < Re < 3800$
$k_L \cdot \left( \frac{\rho_L}{g \cdot \mu_L} \right)^{0,33} = 0,017 \cdot \left( \frac{L_i}{a_n \cdot \mu_L} \right)^{0,5} \cdot \left( \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L} \right)^{-0,5}$	$L_i > 380$	ONDA, SADA	1959 [18]	0,0095 0,5 0,5 0,33 0,0072 0,5 0,5 0,33	Raschigringe Berlsättel	$0,3 < Re < 3200$ $0,6 < Re < 5600$
$(HTU)_L = 0,1833 \cdot d_n \cdot \left( \frac{2n \cdot L_i}{a_n \cdot \mu_L} \right)^{0,66} \cdot \left( \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L} \right)^{0,5} \cdot \left( d_n \cdot \frac{\rho_L \cdot D_L^2}{\mu_L^2} \right)^{-0,17}$	$100 < (2n \cdot L_i / a_n \cdot \mu_L) < 5000$	DAVIDSON	1959 [19]	1,48 0,33 0,5 0,17 1,28 0,33 0,5 0,17	Raschigringe Berlsättel	$50 < Re < 2600$ $90 < Re < 4500$
$\frac{k_L \cdot H}{D_L} = 0,13 \cdot \left( \frac{4\omega}{\mu_L} \right)^{0,61} \cdot \left( \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L} \right)^{0,5} \cdot \left( H^3 \cdot \frac{\rho_L \cdot D_L^2}{\mu_L^2} \right)^{0,17}$	$1 < (4\omega / \mu_L) < 1000$	NORMAN, SAMMAN	1963 [20]	0,027 0,61 0,5 0,17	Zylinder	$Re < 67$
$\frac{k_L \cdot H}{D_L} = 0,33 \cdot \left( \frac{4\omega}{\mu_L} \right)^{0,47} \cdot \left( \frac{\mu_L}{\rho_L \cdot D_L} \right)^{0,5} \cdot \left( H^3 \cdot \frac{\rho_L \cdot D_L^2}{\mu_L^2} \right)^{0,17}$	$1 < (4\omega / \mu_L) < 1000$					



BEREKENING VAN DE CONCENTRATIEPROFIELEN IN DE GAS- EN VLOEISTOFFASE  
VOOR EEN REACTORSYSTEEM WAARIN HET MENGMODEL KAN WORDEN VOORGESTELD  
DOOR EEN ZUIVERE PROPSTROOM.

Indien de overgedragen hoeveelheid substraat niet verwaarloosbaar is t.o.v. de met door de vloeistof meegevoerde hoeveelheid, dan zal er een duidelijke verandering in concentratie van de vloeistof zijn over de hoogte.

Aangenomen dat beide fase als een zuivere propstroom bewegen, kunnen de volgende balansen opstellen.

Voor de gasfase geldt:

$$- Q_g \frac{dC_g}{dh} = k_{og} a_e A (C_g - mC_l) \quad (V-1)$$

Voor de vloeistoffase geldt:

$$- Q_l \frac{dC_l}{dh} = k_{og} a_e A (C_g - mC_l) - N_r a_e A \quad (V-2)$$

waarin  $k_{og}$ : stofoverdrachtscoëfficiënt op overall gasbasis [m/s].

$a_e$ : effectief overdragend oppervlak. Aangenomen is, dat dit hetzelfde is voor gas-vloeistof contact als voor vloeistof-biolaag contact [ $m^2/m^3$ ].

$N_r$ : de stofflux de biolaag in [ $gr/m^3h$ ].

$A$ : dwarsoppervlak van het filter [ $m^2$ ].

$Q_g$ : gasdebiet [ $m^3/h$ ]

$Q_l$ : vloeistofdebiet [ $m^3/h$ ]

$m$ : de verdelingcoëfficiënt =  $C_g/C_l$

Uit vergelijking (V-1) volgt:

$$- \frac{dC_g}{d\eta} = N C_g - m N C_l \quad (V-3)$$

waarin  $N =$

$\eta =$  de dimensieloze hoogte

hieruit volgt:

$$Cl = \frac{Cg}{m} - \frac{dCg}{d\eta} \frac{l}{mN} \quad (V-4)$$

Uit vergelijking (V-2) volgt:

$$-\frac{dCl}{d\eta} = N \frac{Qg}{QL} Cg - m N \frac{Qg}{QL} Cl - \frac{Nr a_e A}{QL} \quad (V-5)$$

$$-\frac{dCl}{d\eta} = N s Cg - m s N Cl - \frac{Nr a_e A}{QL} \quad ; S = \text{FASEN VERHOUDING} \quad (V-6)$$

Na substitutie van (V-4) in (V-6) volgt de differentiaalvergelijking:

$$\frac{1}{m} \frac{dCg}{d\eta} + \frac{l}{Nm} \frac{d^2 Cg}{d\eta^2} = s \frac{dCg}{d\eta} + \frac{Nr a_e AH}{QL} \quad (V-7)$$

ofwel:

$$\frac{d^2 Cg}{d\eta^2} + N(1-E_2) \frac{dCg}{d\eta} - \frac{N Nr a_e AH m}{QL} \quad (V-8)$$

waarin E : de extractiefactor =  $\frac{1}{\text{CONVENTIONELE EXTRACTIEFACTOR}} = \frac{m Qg}{QL}$

Wanneer (V-8) dimensieloos gemaakt wordt dan volgt:

$$\frac{d^2 \xi}{d\eta^2} + N(1-E_2) \frac{d\xi}{d\eta} - N N_R = 0 \quad (V-9)$$

waarin  $N_R$ : het aantal reactietrappen =  $\frac{(Nr a_e A) m}{QL Cg_0}$

$\xi$  : de dimensieloze gasfaseconcentratie =  $Cg/Cg_0$

Het karakteristiek polynoom van de bij (V-9) horende homogene differentiaalvergelijking luidt:

$$\lambda^2 + N_1 \lambda = 0 \quad \text{waarin } N_1 = N(1-E_2)$$

met als oplossingen:  $\lambda = 0$  of  $\lambda = -N_1$

De algemene oplossing van (V-9) wordt dan:

$$\zeta(\eta) = K_1 \text{EXP}(-N_1 \eta) + K_2 \quad (\text{V-10})$$

Een particuliere oplossing van (V-9) is:  $\zeta(\eta) = K_3 \eta$  (V-11)

substitutie van (V-11) in (V-9) levert:

$$K_3 = \frac{N_R}{(1 - \epsilon_2)}$$

waardoor de totale oplossing wordt:

$$\zeta(\eta) = K_1 \text{EXP}(-N_1 \eta) + K_2 + \frac{N_R}{(1 - \epsilon_2)} \eta \quad (\text{V-12})$$

voor de vloeistoffase volgt dan:

$$\chi(\eta) = \frac{K_1 \epsilon_2}{m} \text{EXP}(-N_1 \eta) + \frac{K_2}{m} + \frac{N_R}{(1 - \epsilon_2)} \left( \frac{l}{N} + \eta \right) \cdot \frac{1}{m} \quad (\text{V-13})$$

met  $\chi$  = de dimensieloze vloeistofconcentratie =  $C_l/C_{g0}$

Deze vergelijkingen moeten worden opgelost met de volgende randvoorwaarden:

RVW (1)  $\zeta = 1$  op  $\eta = 0$

RVW (2)  $\chi_o = \frac{C_{L0}}{C_{g0}} = \chi_H = \frac{C_{LH}}{C_{g0}}$  op  $\eta = 1$

Met RVW (1) volgt:

$$\chi(0) = \frac{K_1 \epsilon_2}{m} + \frac{K_2}{m} + \frac{N_R}{(1 - \epsilon_2) m N} \quad (\text{V-14})$$

$$\zeta(0) = K_1 + K_2 \quad (\text{V-15})$$

Met RWV (2) volgt:

$$\chi(1) = \frac{K_1 E_2 \text{EXP}(-N_1)}{m} + \frac{K_2}{m} + \frac{N_R}{(1-E_2)mN} + \frac{N_R}{(1-E_2)m} =$$

$$\chi(0) = \frac{K_1 E_2}{m} + \frac{K_2}{m} + \frac{N_R}{(1-E_2)Nm}$$

hieruit volgt:

$$K_1 = \frac{N_R}{E_2(1-E_2)(1-\text{EXP}(-N_1))} \quad (\text{V-16})$$

met (V-15) levert dit:

$$K_2 = C_{g0} - \frac{N_R}{E_2(1-E_2)(1-\text{EXP}(-N_1))} \quad (\text{V-17})$$

De totale oplossing van de differentiaalvergelijking (V-9) is dan:

$$\frac{c_g(\eta)}{C_{g0}} = \frac{N_R}{E_2(1-E_2)(1-\text{EXP}(-N_1))} (\text{EXP}(-N_1 \eta) - 1) + C_{g0} + \frac{N_R}{(1-E_2)} \eta \quad (\text{V-18})$$

Voor de vloeistoffase geldt dan met (V-4):

$$\frac{m C_1(\eta)}{C_{g0}} = \frac{N_R}{E_2(1-E_2)(1-\text{EXP}(-N_1))} (E_2 \text{EXP}(-N_1 \eta) - 1) + C_{g0} + \frac{N_R}{(1-E_2)} \left( \eta + \frac{1}{N} \right) \quad (\text{V-19})$$

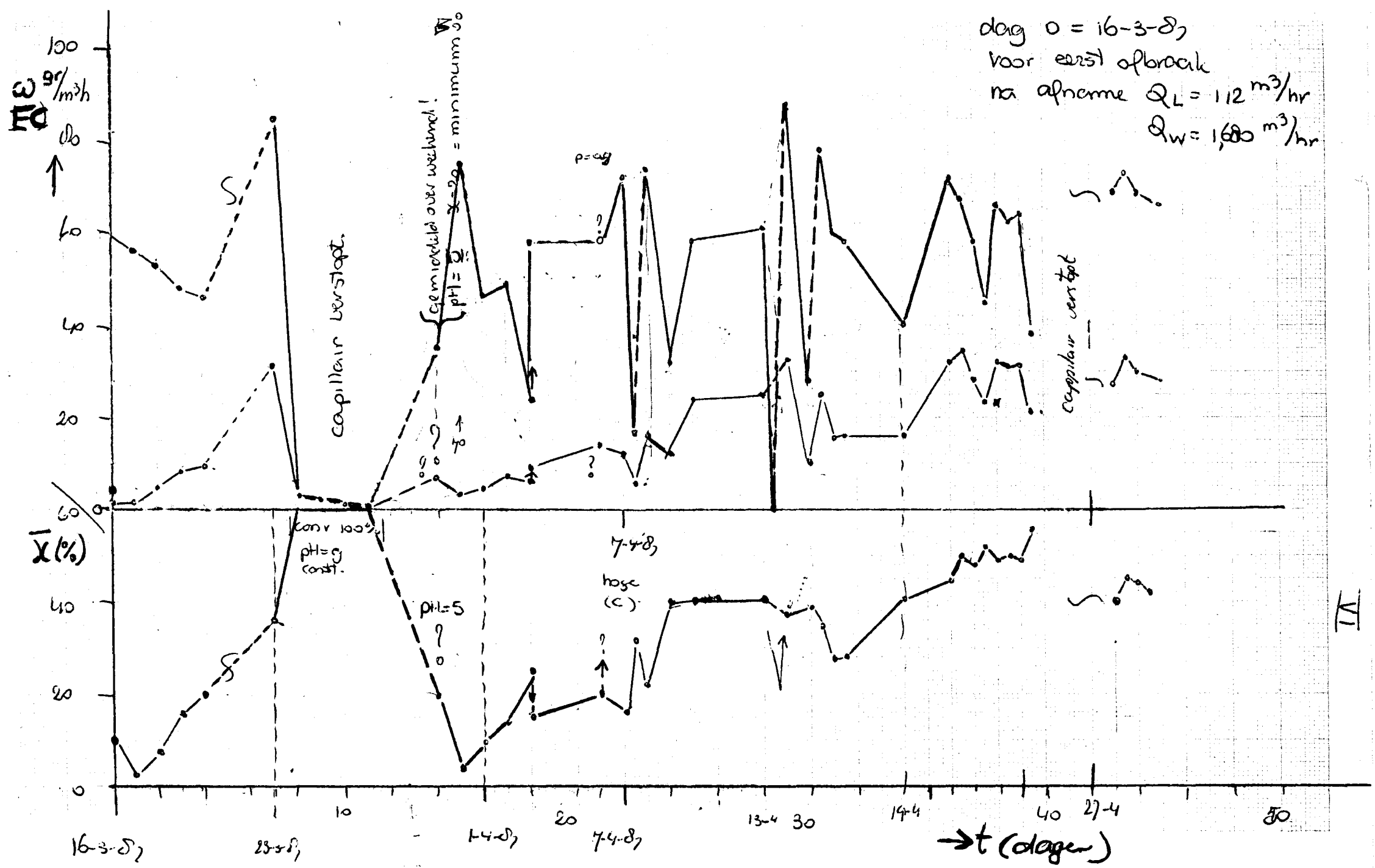
In het semi-technisch tricklingfilter gelden er voor de verschillende parameters de volgende ingestelde, of indien onbekend, geschatte waarden:

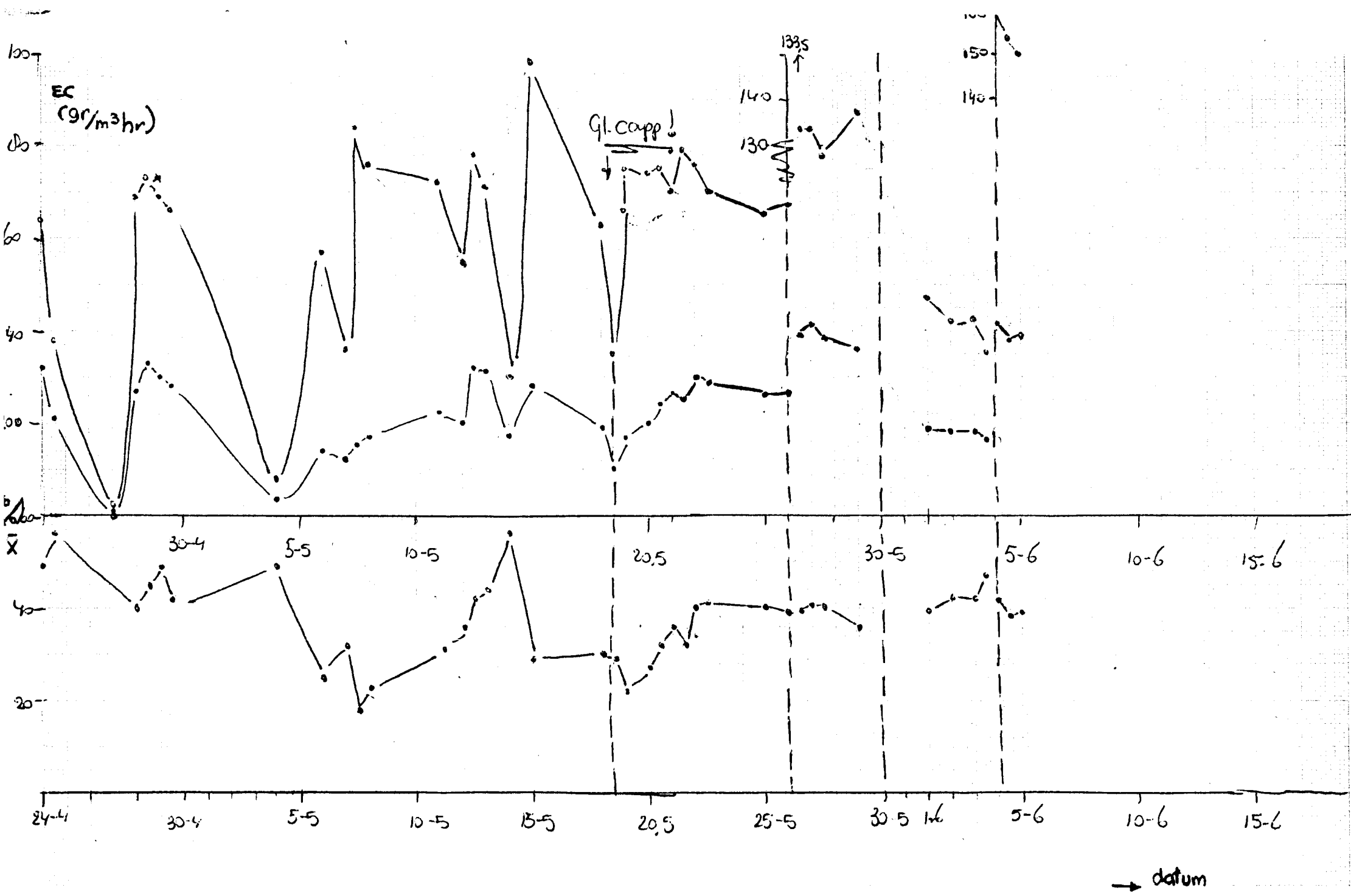
$$\begin{aligned}Q_g &= 110 \text{ m}^3/\text{h} \\Q_l &= 2.3 \text{ m}^3/\text{h} \\C_{go} &= 0.65 \text{ gr/m}^3 \\V &= 0.66 \text{ m}^3 \\A &= 0.78 \text{ m}^2 \\(N_r \text{ a } A) &= EC V = 45 \text{ gr/m}^3\text{h} \\k_{og} a_e &= 0.15 \text{ s}^{-1}\end{aligned}$$

Met deze gegevens volgt voor de parameters van vergelijkingen (V-18) en (V-19):

$$N = 3.5 \quad N_R = 3.2 \quad E_2 = 4.5$$

Hiermee is de grootte orde vastgelegd. Door verandering van de parameters, kan het effect van een andere stofoverdracht, reactiesnelheid en fasenverhouding worden bekeken.





## Bepaling van het NaCl gehalte.

Wil men het NaCl gehalte op een bepaald niveau handhaven, dan moet men het wel met de benodigde nauwkeurigheid kunnen bepalen. Een mogelijkheid daartoe is d.m.v. het meten van de geleiding.

Om een ijkgrafiek te maken, werd de geleiding gemeten van oplossingen van keukenzout met nauwkeurig bekende concentratie. Deze oplossingen werden bereid met het voedingsmedium als oplosmiddel. In fig. VII-1 staat de ijkgrafiek weergegeven. Uit deze verkregen ijkgrafiek, lijkt het zoutgehalte dus goed te bepalen te zijn.

Om dit toch te kunnen controleren op een andere manier, werd eerst een titratie uitgevoerd van de ijkmonsters met een  $\text{AgNO}_3$  oplossing om tevens te controleren of met deze titratie het zoutgehalte wel goed kon worden bepaald. De resultaten van deze titraties staan vermeld in tabel 2.

Nu met titratie het zoutgehalte goed bleek te kunnen worden bepaald werden uit het tricklingfilter enkele monsters genomen, en hiervan werd op beide manieren, het zoutgehalte bepaald. Deze bleken goed met elkaar overeen te komen (tabel 2).

TABEL 2: Geleiding van standaard NaCl oplossingen, en de d.m.v. titratie bepaalde concentratie.

[NaCl] mmol/l ingewogen.	G [10 S/m]	[NaCl] mmol/l titratie $\text{AgNO}_3$ (duplo)
leidingwater	0.0229	--
blanco medium	0.183	--
200 in medium	1.93	199.33
150 in medium	1.52	--
100 in medium	1.07	100.25
50 in medium	0.653	--
10 in medium	0.287	10.58



Door dus de geleiding van een monster even te meten, heeft men zeer snel een redelijk nauwkeurige maat voor het zoutgehalte. Dat de nauwkeurigheid toch zo groot is, maakt sturing op het zoutgehalte van bijvoorbeeld de afvoersnelheid mogelijk. Dit zou nodig kunnen zijn, bij een opstart waarbij de aanwas van biomassa en toename van de eliminatie capaciteit, voor een verhoogde zoutproductie zorgen.

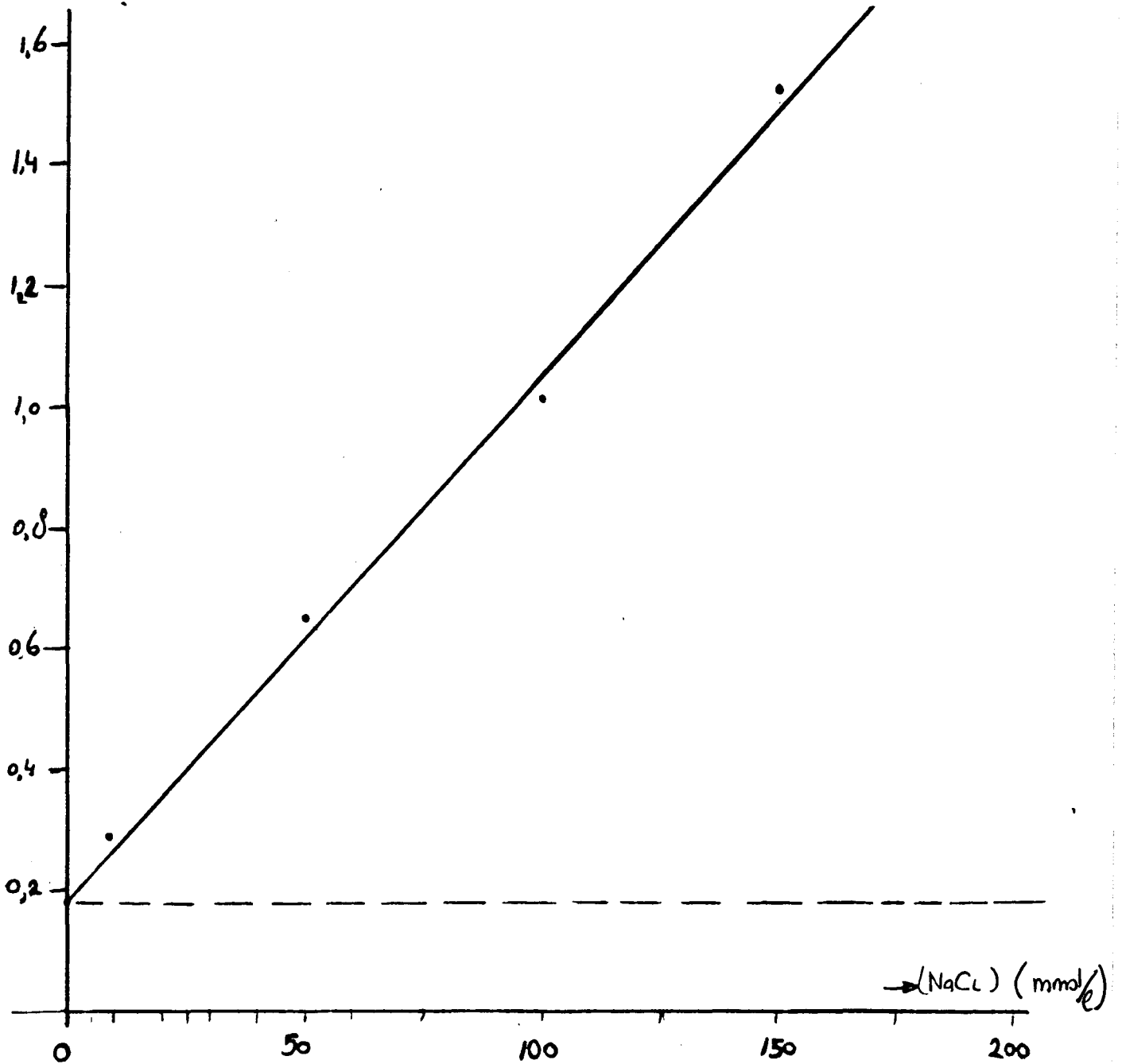


FIG. VII-1 : IJkgrafiek; Geleiding als functie van de NaCl concentratie in voedingsmedium.

## Meten van koolstofgehaltenes.

Voor het opmaken van een bruto balans over het tricklingfilter als geheel, moeten de koolstofgehaltenes in de toe- en afvoerstromen van het filter bepaald worden.

De gasfase zou het minste problemen moeten opleveren. Mogelijk moet het zijn om DCM en CO<sub>2</sub> continu te meten met IR detectie apparatuur.

De vloeistoffase levert meer problemen op, omdat de oplosbaarheid van CO<sub>2</sub> in water sterk temperatuur en pH afhankelijk is en de bepaling daarmee lastig om met voldoende overall nauwkeurigheid uit te voeren. Een mogelijkheid zou kunnen zijn, om in een gesloten systeem een vloeistofmonster te nemen in bijvoorbeeld enkele ml sterke loogoplossing. In het sterk alkalisch milieu wordt dan alle CO<sub>2</sub> in carbonaat omgezet. Een analyse op Total Organic Carbon en op Organic Carbon zouden na gesloten filtratie van het monster, samen het carbonaatgehalte van de vloeistof moeten leveren. Analyse van blanco vloeistofmonsters kan daarbij het in het water al aanwezige CO<sub>2</sub> en carbonaatgehalte leveren.

De hoeveelheid biomassa kan worden bepaald door drogen tot constant gewicht.

Of op deze wijze een totale kloppende balans kan worden opgesteld (de situatie in het filter moet dan wel stationair zijn) moet nog worden afgewacht. Andere meetmethoden zullen misschien gezocht en eveneens getest moeten worden op hun bruikbaarheid.