

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

From the Professorship of Water Management
of the Faculty of Agricultural and Environmental Sciences

Summary of the cumulative dissertation

**Development of an anaerobic pre-treatment of high strength organic
wastewater from the cleaning of tanks of food and fodder road transports**

to obtain the academic degree of
Doctor of Engineering Sciences (Dr.-Ing.)

at the Faculty of Agricultural and Environmental Sciences
of the University of Rostock

submitted by

M.Sc. Nguyen Van Than

Vietnam

defence on 26 April 2024

The objective of this research was to develop an anaerobic pre-treatment process for heavily and highly variable polluted wastewater generated from the cleaning of car tanks used for transporting food and fodder products. The key challenge was to ensure high COD removal efficiency, process stability, and compliance with discharge standards. Additionally, biogas production on demand was desired. The wastewater, referred to as 1st phase WW, had low alkalinity and readily acidified, making it crucial to prevent the accumulation of volatile organic acids (VOA) in the digester, which have the potential to inhibit methanogenic microorganisms and deteriorate the anaerobic digestion process unless sufficiently buffered by alkalinity.

To address this, a physicochemical model was developed to understand the influence of VOA accumulation on process parameters. The model demonstrated that maintaining VOA/alkalinity ratio below 0.3 safeguards a concentration of un-dissociated acetic acid below 5 mg L^{-1} which is essential for process stability. The model also demonstrates that pH is not a reliable indicator for process stability.

For measuring VOA and alkalinity regularly, the Nordmann 2-point-titration method was identified as a suitable analytical technique, and an automated analyzer, the FOS/TAC Pronova 2000, was tested. A formula to convert acid consumption of the second titration step into VOA concentration was proposed that considers measured alkalinity and avoids overestimation of VOA concentrations in comparison to the empirical McGhee equation used in FOS/TAC 2000 analyzer.

Based on theoretical knowledge and successful experimental studies, a $1,200 \text{ m}^3$ full-scale biogas plant was designed and operated. The plant achieved an average COD removal efficiency of 92 % for the heavily polluted 1st phase WW, with a biogas yield of 74 m^3 per m^3 of wastewater and a methane content of 62.5 %. The generated biogas was used to substitute natural gas, resulting in significant cost savings. The return on investment for the plant was less than four years, demonstrating its economic viability and potential for sustainable energy production.

In summary, this research developed an anaerobic pre-treatment process for heavily and variable polluted wastewater, ensuring high COD removal efficiency, process stability, and compliance with discharge standards. The importance of controlling the VOA/alkalinity ratio and regularly measuring VOA and alkalinity was emphasized, as determination of the concentration of un-dissociated VOA by total VOA concentration, alkalinity and CO_2 -partial pressure is demonstrated by chemical equilibria calculations. The implemented full-scale biogas plant proved to be economically viable and contributed to sustainable energy production.

Ziel der Forschungsarbeit war die Entwicklung eines anaeroben Vorbehandlungsverfahrens für stark verschmutztes Abwasser, das bei der Tankinnenreinigung von LKWs anfällt, die für den Transport von Lebens- und Futtermitteln eingesetzt werden. Die Herausforderung bestand darin, einen hohen CSB-Abbaugrad bei gleichzeitig großer Prozessstabilität sicherzustellen und die Indirekteinleiter-Anforderungen einzuhalten. Zudem wurde eine bedarfsgerechte Biogasproduktion gewünscht. Das Abwasser, das als 1st Phase Abwasser bezeichnet wurde, weist starke Schwankungen im Hinblick auf Belastung und Zusammensetzung auf, eine niedrige Säurekapazität (Alkalinität; TAC) und versäuert leicht, so dass es von entscheidender Bedeutung war, eine Akkumulation flüchtiger organischer Säuren (FOS) im Fermenter zu vermeiden, die das Potenzial hat, die methanogenen Mikroorganismen zu hemmen und den anaeroben Vergärungsprozess irreversibel zu schädigen, sofern die Akkumulation der Fettsäuren nicht ausreichend durch die Säurekapazität abgepuffert wird.

Zu diesem Zweck wurde ein physikalisch-chemisches Modell entwickelt, das den Einfluss einer FOS-Akkumulation auf die Prozessparameter aufzeigt. Die Modellberechnungen ergeben, dass ein FOS/TAC-Verhältnis < 0.3 eine Konzentration an nicht dissoziierter Essigsäure $< 5 \text{ mg L}^{-1}$ sicherstellt. Die Konzentration liegt deutlich unter der Konzentration (10 mg L^{-1}), die eine Hemmung der methanogenen Mikroorganismen bewirkt und die Prozessstabilität gefährdet. Das Modell zeigt auch, dass der pH-Wert kein zuverlässiger Indikator für die Prozessstabilität ist.

Für die regelmäßige Messung von FOS und TAC wurde die Nordmann-2-Punkt-Titrationsmethode als geeignetes Analyseverfahren identifiziert und das automatische Analysegerät FOS/TAC Pronova 2000 wurde getestet. Es wurde eine Formel zur Umrechnung des Säureverbrauchs des zweiten Titrationssschritts in die FOS-Konzentration vorgeschlagen, die den gemessenen TAC berücksichtigt und so bei geringen FOS- und normalen TAC-Werten eine Überschätzung der FOS-Konzentrationen im Vergleich zur empirischen McGhee-Gleichung vermeidet, die das FOS/TAC 2000-Analysegerät nutzt.

Auf der Grundlage der theoretischen Erkenntnisse und erfolgreicher experimenteller Untersuchungen wurde eine $1,200 \text{ m}^3$ große Biogasanlage konzipiert, gebaut und in Betrieb genommen. Die Anlage erreicht einen durchschnittlichen CSB-Abbau von 92 % und einem Biogasertrag von 74 m^3 pro m^3 Abwasser mit einem Methangehalt von 62.5 %. Das Biogas wird innerbetrieblich als Ersatz für Erdgas verwendet, was zu erheblichen Kosteneinsparungen führt. Die Anlage hat sich in weniger als vier Jahren amortisiert und so ihre Wirtschaftlichkeit und ihr Potenzial für eine nachhaltige Energieerzeugung unter Beweis gestellt.

In dieser Forschungsarbeit wurde ein anaerobes Vorbehandlungsverfahren für stark verschmutztes und leicht versäuerndes Abwasser mit starken Schwankungen in der Belastung und der Zusammensetzung entwickelt, das einen hohen CSB-Abbau, eine große Prozessstabilität und die Einhaltung der Abwasserverordnung erreicht. Die Bedeutung der Kontrolle des FOS/Alkalinität-Verhältnisses und der regelmäßigen Messung von FOS und TAC wurde nachgewiesen, da in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, sich die Konzentration der nicht-dissoziierten FOS durch die FOS-Gesamtkonzentration, TAC und CO_2 -Partialdruck aufgrund der physikalischen und chemischen Gleichgewichte ergibt. Die realisierte großtechnische Biogasanlage hat sich als wirtschaftlich erwiesen und trägt zur nachhaltigen Energieerzeugung bei.