

De afbraak van organische zuren in het percolatiewater van huisvuil

Inleiding

Eén van de problemen van vuilstortplaatsen is, dat het gehalte van in water oplosbare organische stoffen (COD) in het percolatiewater zo hoog is, dat grondwater in de omgeving van de vuilstortplaats vaak als verontreinigd moet worden beschouwd.

Deze in water oplosbare organische stoffen worden door de bodem slechts in geringe mate geabsorbeerd (Griffin 1976), de samenstelling verschilt van situatie tot situatie, maar steeds bestaat een belangrijk deel ervan uit organische zuren (hoofdzake-



D. W. BANNINK
Stichting Instituut voor
Toepassing van Atoomenergie
in de Landbouw

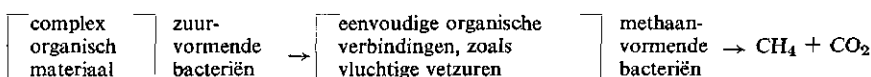
lijk azijnzuur, boterzuur, capronzuur en oenantzuur) die door gedeeltelijke oxydatie van organische verbindingen zijn ontstaan. De adsorptie van deze organische zuren, die anionen vormen, aan de bodem is gering. Het bodemcomplex adsorbeert nl. kationen sterk, neutrale organische verbindingen redelijk, maar anionen en neutrale anorganische verbindingen gering.

Een bekende eigenschap van organische ionen is dat zij sommige zware metaalionen kunnen complexeren, waardoor de zware metaal-kationen mobieler worden. Organische zuren kunnen direct of indirect door micro-organismen gereduceerd worden tot methaan en kooldioxide. Wanneer deze gassen in een vuilstort ontstaan kunnen zij gemakkelijk naar de oppervlakte diffunderen, zodat in het grondwater minder verontreinigingen zijn te verwachten.

Doel van het onderzoek is de methaanproductie te stimuleren en te optimaliseren en hierdoor het gehalte aan organische zuren in het percolaat te reduceren. Bij verschillende experimenten was het methaangehalte van het geproduceerde gas zo hoog, dat onderzoek naar de economische winbaarheid nuttig lijkt, maar aan dit aspect is hier geen verdere aandacht gegeven.

Theorie

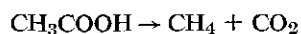
De afbraak van organisch materiaal is als volgt voor te stellen:



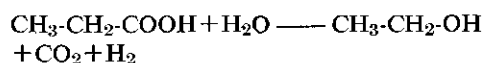
In de eerste fase wordt het complex organisch materiaal omgezet tot deels oplosbare organische verbindingen, zoals eenvoudige suikers, en vervolgens in lagere organische zuren (vooral azijnzuur, boterzuur en propionzuur), alcoholen, koolzuur en waterstof. In deze fase worden dus grote hoeveelheden zuur geproduceerd, zodat een pH-daling zal optreden, tenzij in een tweede fase deze zuren weer worden afgebroken.

In de tweede fase, de alkalische gisting, zijn het de methaanbacteriën die de omzetting bewerkstelligen. De vorming van methaan zelf geschiedt door CO₂ reductie via $4\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, of door vergisting van C₁ of C₂ verbindingen.

Van mierzuur, azijnzuur en methanol is aangetoond, dat ze door methaanbacteriën direct in CH₄ omgezet kunnen worden.



Omzettingen van verbindingen met langere C-ketens zijn waarschijnlijk samengesteld uit gewone gistingsreacties waarbij de CO₂, H₂, alsmede C₁ en C₂ verbindingen ontstaan:



Wil de afbraak volledig kunnen verlopen dan zijn er verschillende methaanvormende bacteriën nodig, wat in de experimenten duidelijk naar voren komt.

Materialen en methodes

De experimenten zijn uitgevoerd met de op het ITAL aanwezige grondkolommen-installatie die speciaal is ontworpen voor onderzoek van transport en accumulatie van metalen in ongestoorde bodemonsters. Met deze installatie kunnen experimenten worden uitgevoerd onder gecontroleerde omstandigheden. De gehele experimentele techniek biedt de volgende mogelijkheden.

1. In het veld kunnen perspex-buizen 1 m lang ϕ 120 m, voorzien van een cilindrisch snijmes in de grond worden geperst op zodanige wijze dat het *natuurlijke profiel* behouden blijft.

2. De kolommen worden dan uitgegraven, aan de onderkant van een filter voorzien

en in de grondkolommen-installatie geplaatst.

De installatie is uitgerust met een regensimulator waarmee iedere grondkolom met iedere gewenste regensnelheid en hoeveelheid berekend kan worden.

3. Er kan zowel onder aerobe als anaerobe omstandigheden geëxperimenteerd worden.

4. Iedere grondwaterstand kan gesimuleerd worden.

5. Er kunnen tensiometers en elektroden in geplugd worden.

6. Alle kolommen kunnen gasdicht uitgevoerd worden en voorzien van syphons om toetreding van zuurstof te vermijden.

7. Eventueel gasproducerende kolommen kunnen worden aangesloten op een mariotte fles voor kwantitatieve gasmeting en voorzien van een gasmonsterkraantje voor kwalitatieve bepalingen.

8. De grondkolommen staan opgesteld afgeschermd tegen daglicht. Dit voorkomt algengroei en fotochemische reacties.

9. De temperatuur wordt op ongeveer 20 °C gehouden. Dit bevordert een constante micro-biologische activiteit.

Experimenteel

In samenwerking met de Stichting Verwijdering Afvalstoffen worden door de Stichting ITAL onderzoeken uitgevoerd omtrent de mobiliteit van zware metalen in diverse grondsoorten.

Eén van deze onderzoeken heeft betrekking op het gedrag van zware metalen in een vuilstort en het daaronder gelegen bodemprofiel.

Daartoe is een experiment opgezet waarbij een laag huisvuil op de bovenkant van een grondkolom is gebracht. De allerbovenste laag van het huisvuil is gemengd met zouten van een aantal zware metalen. Het gehele systeem wordt berekend met een oplossing die in samenstelling ongeveer overeenkomt met regenwater. Het experiment is uitgevoerd aan twee grondsoorten: een zandgrond en een klei-grond.

Kolom I

Een zandkolom van 50 cm lang met daarop representatief, via een magneet van ijzer ontdaan, huishoudvuil, hoog 75 cm, gewicht 3,7 kg.

Daarop nog een laag van 25 cm, gewicht 1,23 kg, gemengd met de volgende zouten:

43,05 g Fe SO₄ · 7H₂O
 17,95 g Zn SO₄ · 7H₂O
 4,67 g Ni SO₄ · 7H₂O
 5,65 g Cu SO₄ · 5H₂O
 19,43 g Cr(SO₄)₃ · 18H₂O
 0,25 g Cd(NO₃)₂ · 4H₂O

Kolom 2

Een zandkolom van 50 cm zonder huisvuil.

Kolom 3

Een kolom met alleen huisvuil en metaalzouten, zoals beschreven bij kolom 1.

Kolom 6

Een zeekleikolom van 50 cm met daarop huisvuil als bij kolom 1 genoemd.

Kolom 7

Een zeekleikolom van 50 cm zonder huisvuil.

Kolom 8

Een kolom met alleen huisvuil en zouten als bij kolom 1 (dus duplo van kolom 3). De zes kolommen worden berekend met een 0,000166 N zoutoplossing (CaCl₂ : KCl : NaCl = 3 : 1 : 1) welke dienst doet als kunstmatige neerslag en waaruit de zuurstof niet is verwijderd. De gemiddelde neerslag in Nederland is 2 mm per dag: deze intensiteit is zoveel mogelijk benaderd bij de berekening. Ter aanvulling op deze proef is nog een tweetal kolommen onderzocht, namelijk één kolom met huisvuil gemengd met zouten, van 1 m lang, gew. 5 kg en én met een ongestoord rivierkleiprofiel van 80 cm. Beiden zijn geënt met een ½ liter anaeroob rioolslib gebufferd met 5 gr (NH₄)₂CO₃. Dit slib is er als een laag opgebracht. De kolom huisvuil wordt berekend met de genoemde zoutoplossing, de kleikolom daarentegen met percolatiewater van de vuilstort Delden. De pH van het percolatiewater is 5,7 en de Eh ongeveer 175 mV.

De gemiddelde hoeveelheid organische zuren van het percolatiewater bedraagt ongeveer 37.000 mg l⁻¹ en is als volgt samengesteld:

C ₂ : azijnzuur	10220 mg l ⁻¹
C ₃ : propionzuur	3200 mg l ⁻¹
C ₄ : iso-boterzuur	500 mg l ⁻¹
C ₄ : N-boterzuur	9300 mg l ⁻¹
C ₅ : iso-valeriaanzuur	540 mg l ⁻¹
C ₅ : N-valeriaanzuur	2300 mg l ⁻¹
C ₆ : N-capronzuur	6200 mg l ⁻¹
C ₇ : oenantzuur	5200 mg l ⁻¹

Afb. 1A geeft de Eh gemeten in de kolommen huisvuil/zand en afb. 1B de pH van het effluent van deze kolommen. De gemid-

TABEL I - Overzicht alle kolommen.

flux	org. zuren	gasproductie per 24 hr			
		N ₂ ml	CH ₄ %	CO ₂ %	
1. 2,5 mm	247 meq/l				
2. 2,5 mm	verwaarloosbaar				
3. 2,5 mm	302 meq/l				
4. 2,5 mm	7 tot 3 meq/l	82	11	60	29
5. 2,0 mm	112 tot 3 meq/l	770	5	68	27
6. 4,0 mm	191 meq/l	703	5,5	56	38,5
7. 4,0 mm	verwaarloosbaar				
8. 4,0 mm	235 meq/l	1135	36	27	37

delde regensnelheid bedraagt 2,5 mm per 24 hr.

De Eh is gemeten op een hoogte van 25 cm onder de bovenkant van de huisvuilkolom en op een hoogte van 10 cm onder de bovenkant van de zandkolommen. De hoeveelheid organische zuren in het effluent van de kolom huisvuil/zand (kolom 1) bedroeg gemiddeld 247 meq/l en van de kolom met huisvuil (kolom 3) 302 meq/l. De hoeveelheid organische zuren in het effluent van de kolom zand is laag, het effluent neemt de Ph van de

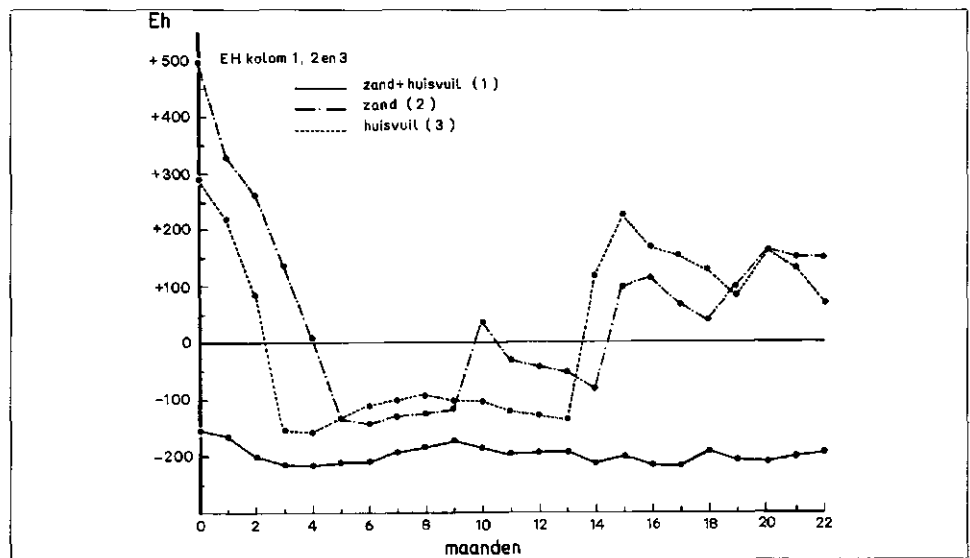
zandgrond aan. Geen afbraak van organische zuren en omzetting van deze in methaan en kooldioxide. De Eh van de vuilkolom (kolom 3) gaat na verloop van 13 maanden stijgen, wat wijst op een verstoring van de anaerobie van het systeem.

Voor de zandgrond (kolom 2) is het stijgen van de Eh een normaal verschijnsel dat optreedt bij opraken van de laatste resten organisch materiaal dat dient als substraat voor de anaerobe bacteriën. Dit kan eventueel verholpen worden door toevoeging van glucose en ammoniumnitraat aan het artificiële regenwater.

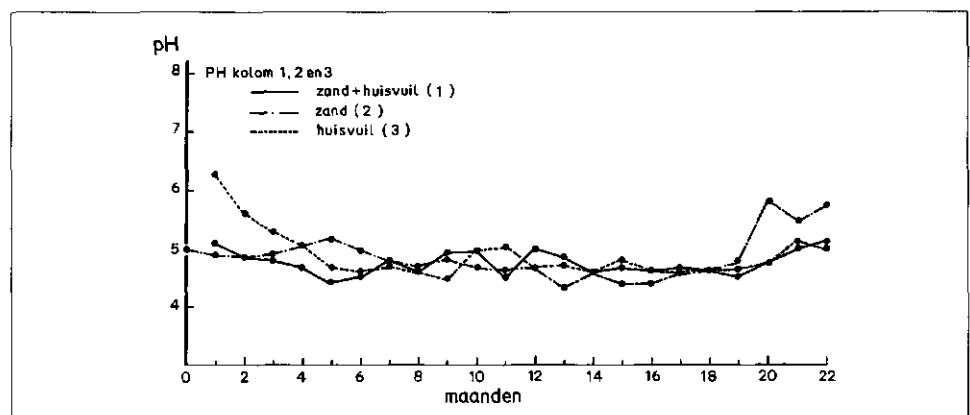
Afb. 2A geeft de Eh gemeten in de kolommen 6, 7 en 8 klei/vuil, klei en vuil; afb. 2B de pH van het effluent.

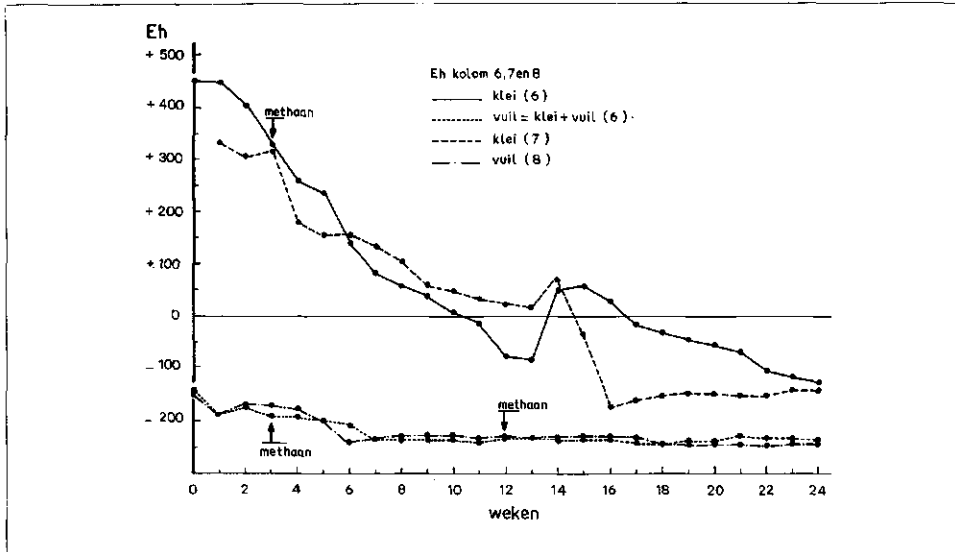
De gemiddelde regensnelheid was 4 m per etmaal. De redoxpotentiaal is gemeten 90 cm diep in het huisvuil en 10 cm onder het maaiveld van de kleikolommen. Opmerkelijk voor deze kolommen is het snelle begin van de gasproductie, van de kolom klei/vuil reeds drie weken na begin experiment en de huisvuilkolom 12 weken

Afb. 1A - Redoxpotentiaal van de kolommen 1, 2 en 3. Geen methaanproductie.

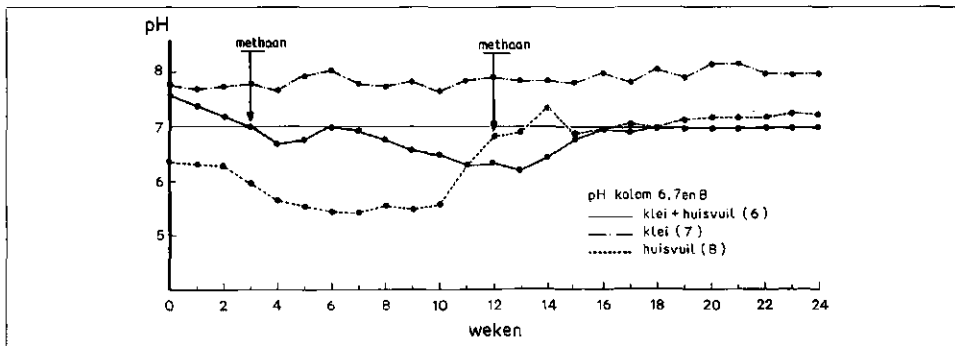


Afb. 1B - pH van de kolommen 1, 2 en 3. Geen methaanproductie.

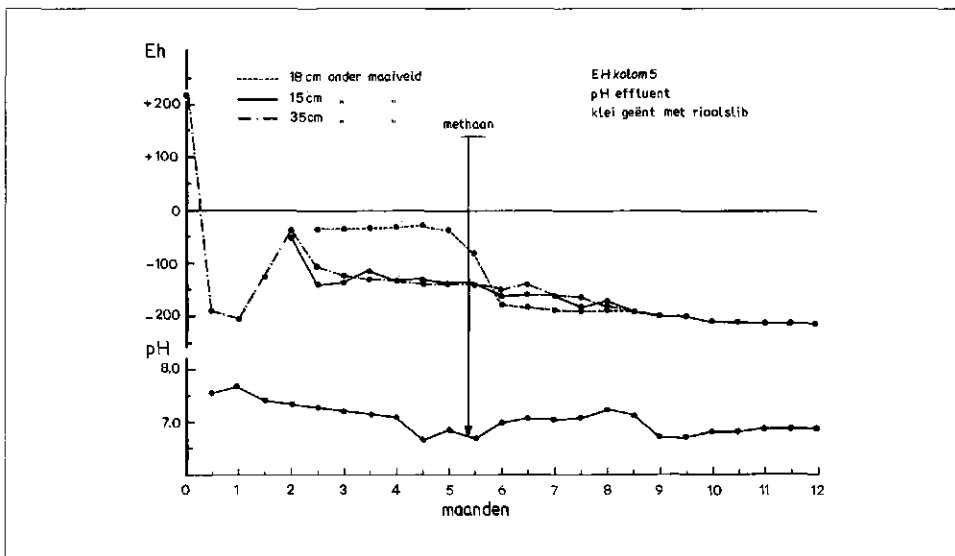




Afb. 2A - De redoxpotentiaal van de kolommen 6 klei/vuil, 7 klei, 8 vuil. De pijl geeft begin van gasproductie aan.



Afb. 2B - De pH van het effluent van de kolommen 6, 7 en 8. De pijl geeft begin van gasproductie aan.



Afb. 3 - De redoxpotentiaal van kolom 4 en de pH van het effluent.

voor kolom 6 191 meq/l en voor kolom 8 235 meq/l.

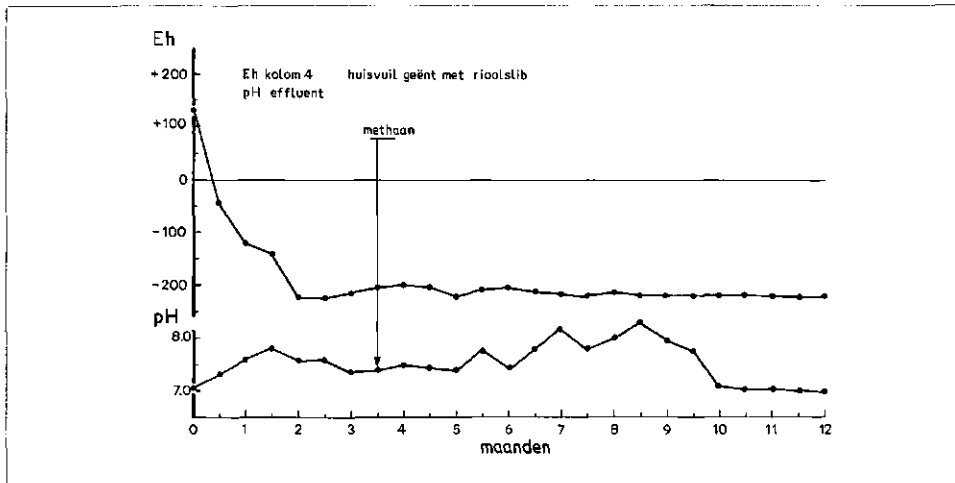
Afb. 3 geeft de Eh in een kolom huisvuil geënt met anaeroob slib (kolom 4) en de pH-waarden van het effluent van de kolom. De beregeningssnelheid was 2,5 mm per etmaal. De positie van de Eh elektrode was 25 cm onder de bovenkant van de kolom. De gasproductie begon na 3½ maand beregenen met een gemiddelde samenstelling van 10 % N₂, 60 % CH₄ en 29 % CO₂ en een gasvolume van 82 ml per etmaal. Na 5 maanden beregenen was de concentratie aan organische zuren in het effluent 7 meq/l, na 8 maanden 3 meq/l.

Afb. 4 geeft de Eh gemeten in een kolom met uitsluitend klei, eveneens geënt met anaeroob slib (kolom 5), gemeten op 3 plaatsen in de kolom en wel 15, 18 en 35 cm onder de bovenkant. Tevens is de



na begin experiment. Beide kolommen bereiken direct de gemiddelde dagproductie. Voor kolom 6 (klei/vuil) was dit 703 ml per etmaal met een gemiddelde samenstelling van 5,5 % N₂, 56 % CH₄ en 38,5 %

CO₂ en voor de vuil kolom (kolom 8) 1135 ml per etmaal met een gemiddelde samenstelling van 36 % N₂, 27 % CH₄ en 37 % CO₂. Het gemiddelde gehalte aan organische zuren in het effluent bedraagt



Afb. 4 - De redoxpotentiaal van kolom 5 en de pH van het effluent.

pH van het effluent aangegeven. Beregeningssnelheid gemiddeld 2 mm per dag. De gasproductie begon na ruim 5 maanden beregenen met een gemiddelde samenstelling van 5 % N_2 , 68 % methaan en 27 % CO_2 . Het totaal gasvolume was gemiddeld 770 ml/d. Na 5 maanden beregenen was de concentratie van organische zuren 112 meq/l, na 8 maanden 3,5 meq/l.

Discussie en conclusie

Als belangrijk punt in de experimenten komt naar voren, dat de zuurvormende bacteriën altijd aanwezig zijn en daardoor het verkrijgen van een lage Eh en anaërobie, indien organische stof aanwezig is, zeer gemakkelijk te realiseren is.

Voorts blijkt dat de pH een zeer belangrijke invloed heeft op de methaanvorming. De literatuur geeft een pH van 6,8 - 7,6 als optimaal aan. Dit wordt bevestigd door de waarnemingen.

Bij de experimenten met de zandkolommen (kolommen 1, 2 en 3) blijkt dat alle drie kolommen een snelle daling van de pH in het effluent te zien geven en dat bij de huisvuilkolommen productie van organische zuren plaatsvindt, terwijl methaanvorming achterwege blijft. Als oorzaak hiervan kan aangenomen worden een zeer snelle daling van de pH met inactivatie van eventueel aanwezige methaanvormende bacteriën. Bij de serie kleikolommen (kolommen 6, 7 en 8) is er eerst ook een daling van de pH in het effluent, maar daarna een snelle stijging en begin van gasproductie.

Opmerkelijk is het snelle begin van de gasproductie van kolom 6, het kleiprofiel met huisvuil. De reden hiervan is hoogst waarschijnlijk de pH bufferende werking van het kalkrijke kleiprofiel. Deze bufferwerking zou tevens verklaren dat de gasproductie begint bij het grensvlak tussen bodem en

vuil. Opmerkelijk is ook nog de aanwezigheid van organische zuren, gemiddeld 191 meq/l voor kolom 6 (klei/huisvuil) en 235 meq/l voor kolom 8 (huisvuil) in het effluent. Reden hiervan is hoogst waarschijnlijk de opeenvolging van diverse typen micro-organismen, d.w.z. wisselende verhoudingen van zuurafbrekende en methaanvormende bacteriën. Belangrijk is ook het verschil in kwaliteit en kwantiteit van het geproduceerde gas: in kolom 6, het kleiprofiel met huisvuil, 703 ml/per etmaal met gemiddeld 56 % methaan en alleen het vuilprofiel (kolom 8) 1135 ml met gemiddeld 27 % CH_4 .

Dit verschil is misschien te wijten aan de waterverzadigingsstoestand van beide kolommen. Het kleiprofiel reguleert de vochtigheidsgraad in het vuilprofiel zeer soepel, het vuilprofiel zonder klei daarentegen spoelt zeer onregelmatig door en vertoont opeenhopingen van water. Bij de met anaëroob slib geënte kolommen (4 en 5) kan als belangrijk winstpunt opgemerkt worden de geringe hoeveelheid organische zuren in het effluent en het hoge methaan gehalte van het geproduceerde gas, in deze situatie kan dus gesproken worden van een stationair stelsel.

Uit het verloop der experimenten kunnen we concluderen:

1. Dat bij enting met actief anaëroob slib een verhoogde methaanproductie optreedt.
2. Dat na enting het gehalte aan organische zuren in het effluent is te verwaarlozen, hetgeen gunstig is voor het grondwater.
3. Door de minder lage pH van het effluent van de geënte kolommen wordt adsorptie van zware metalen aan de bodem bevorderd.
4. Commerciële exploitatie van de productie

van methaan op een vuilstort zal nog veel onderzoek vragen.

5. Verschillende vragen zijn nog onbeantwoord:

— Hoe belangrijk is de toevoeging van de buffer $(NH_4)(CO_3)_2$ die samen met de micro-organismen tijdens de enting wordt toegevoegd?

— Bij ongeënte kolommen vindt de (overigens zwakke) methaanvorming op het grensvlak bodem-vuil plaats. Is dat inderdaad een pH-effect?

Dank

De auteur spreekt zijn dank uit voor de hulp ontvangen van de Stichting Verwijdering Afvalstoffen te Amersfoort en de afdeling Waterzuivering van de LH te Wageningen.

Deels werd het project uitgevoerd onder contractno. 255-77-1 RNV N van de Commissie van de Europese Gemeenschap.



Aanwijzingen voor (potentiële) auteurs van artikelen in H₂O

1. Voor publikatie komen bij voorkeur in aanmerking artikelen die de lezers informatie geven over nieuwe ervaringen met en nieuwe ontwikkelingen op het gebied van watervoorziening, afvalwaterbehandeling en waterkwaliteitsbeheer. Over opname in H₂O beslist in laatste instantie de Raad van Advies voor de Redactie.
2. De kopij in machineschrift indienen op één zijde beschreven papier. Men gebruikte de voorkeurspelling.
3. Bij het typen regelafstand 1½ of 2 in acht nemen en aan de linkerzijde van de tekst een minstens vier cm brede marge aanhouden.
4. De kopij moet zijn vergezeld van een in de Engelse taal gestelde summary van ten hoogste 150 woorden, aanvangende met de naam van de auteur en de Engelse vertaling van de titel van het artikel.
5. Indien figuren (tekeningen — waaronder grafieken — en/of foto's) bij het artikel horen, hiernaar in de tekst verwijzen en in de marge aangeven, waar deze figuren ongeveer moeten worden geplaatst. De figuren niet in de tekst plaatsen, maar afzonderlijk bijvoegen. De figuren moeten doorlopend zijn genummerd en vergezeld zijn van een afzonderlijke lijst onderschriften. Tabellen die moeten worden gezet, moeten niet als figuur worden beschouwd; deze kunnen wél in de tekst worden verwerkt.
6. De figuren — bij voorkeur getekend op calque of wit papier; géén fotokopieën — zullen meestal moeten worden verkleind. Men houde hiermee rekening bij het tekenen; vooral in verband met de lijndikten. Men geve alle tekst, die niet noodzakelijkerwijze in de tekening hoort, apart aan als onderschrift.
7. Foto's dienen bij voorkeur zwart/wit glanzend en het liefst op formaat 13 x 18 of 18 x 24 te worden bijgeleverd.
8. Wanneer veel illustraties bijgeleverd worden, beperk men zich naar verhouding in de tekst.
9. Formules duidelijk schrijven, zodat de zetter machtsverheffingen e.d. gemakkelijk kan aflezen.
10. Beperk uw artikel tot maximaal 5.000 woorden. Hierdoor neemt het in de regel niet meer dan 5 pagina's in beslag. Korte artikelen bevorderen de leesbaarheid en het blad wint aan belangstelling door voldoende variatie.
11. De auteurs krijgen hun gezette artikel in de vorm van een drukproef vóór de publicatie ter correctie aangeboden.
12. Overdrukken van artikelen kunnen

tegen betaling van de kostprijs worden geleverd. Men bestelle gelijk met de indiening van het artikel, maar niet later dan met de terugzending van de gecorrigeerde drukproef. Een alternatief voor de — tamelijk dure — overdrukken vormen, bij kleinere aantallen, de zgn. binnendoordrukken. Deze bestaan uit de redactionele inhoud van het betreffende nummer van H₂O, zonder advertenties en zonder omslag.

13. Het honorarium voor auteurs is door het Stichtingsbestuur met ingang van 1 januari 1980 vastgesteld op f 50,— per redactionele pagina, tot een maximum van f 300,— per artikel.

14. De kopij dient vergezeld te gaan van een pasfoto.

Publikaties verkrijgbaar bij de STORA

Bij het secretariaat van de Stichting Toegestemd Onderzoek Reiniging Afvalwater (STORA), postbus 414, 2280 AK Rijswijk, te.l (070) 980287 zijn, zolang de voorraad strekt de volgende rapporten verkrijgbaar:

- Oriënterend onderzoek naar de optimalisering van puntbeluchtersystemen I. Samenvatting (f 15,—).
- Oriënterend onderzoek naar de optimalisering van puntbeluchtersystemen II. Werkrapport (f 40,—).
- Riolerings- en waterverontreiniging. Probleemstelling (f 15,—).
- Volumecorrectie I, Achtergrond en probleemstelling (f 10,—).
- Volumecorrectie II. Onderzoek (f 25,—).
- Volumecorrectie III. Samenvatting, conclusies en aanbevelingen (een gezamenlijke publicatie van STORA en CUWVO, uitverkocht) (f 10,—).
- Veiligheid op rioolwaterzuiveringsinrichtingen (zonder bijlagen, uitverkocht, eventueel in herdruk) (f 10,—).
- Veiligheid op rioolwaterzuiveringsinrichtingen (met bijlagen; hoofdstukken van de cursus Bedrijfsveiligheid van het Veiligheidsinstituut en P-bladen van de Arbeidsinspectie, uitverkocht, eventueel in herdruk) (f 50,—).

Vergaderschema NVA 1980

Datum	Plaats	Onderwerp	NVA Progr. groep
8 febr.	Utrecht	De betekenis van het IJsselmeer voor de waterhuishouding in Nederland	IV plus VWN
22 febr.	Arnhem	Energieoptimalisatie op afvalwaterzuiveringsinstallaties	III
22 mei	Utrecht	Betekenis van het IMP 1980 (tevens Voorjaarsvergadering)	I (Bestuur)
24 sept.	Utrecht	Rioolgemalen en transportleidingen	II
24 okt.	?	Afvalwaterzuiveringstechnisch onderwerp	III
20 nov.	Bilthoven	Bestrijdingsmiddelen in relatie met slib; bezoek aan het RIV (tevens Najaarsvergadering)	I (Bestuur)

- Slibindikking I. Literatuuronderzoek (f 30,—).
- Slibindikking door zwaartekracht. Grondslagen (f 20,—).
- Meten en bemonsteren van afvalwaterstromen II. Afvoerrelaties in meetputten met Thomson meetschotten. (f 7,50).
- Slibontwatering tot meer dan 40 % droge stof (f 15,—).
- Handleiding voor microscopisch slibonderzoek (f 30,—).
- Atlas van micro-organismen en vlokstructuren in actief-slib (f 15,—).
- Stank op rioolwaterzuiveringsinrichtingen. 1. Bestrijding in transportleidingen (f 10,—).
- Stank op rioolwaterzuiveringsinrichtingen. 2. Behandeling van procesgassen (inventarisatie) (f 15,—).
- Bedrijfsonderzoek rioolwaterzuiveringsinrichtingen. I. Nationaal standaardprogramma (f 10,—).
- Bedrijfsonderzoek rioolwaterzuiveringsinrichtingen. II. Onderzoek (f 15,—).

Prijzen zijn inclusief BTW.

Binnenkort verschijnen:

- Persfilterontwatering bij lage en hoge druk.
- Desinfectie van zuiveringsslib.
- Gistingsgas als energiebron.
- Riolerings- en waterverontreiniging. 1. Stochastische modelvorming.
- Kostenanalyse van rioolwaterzuiveringsinrichtingen.



Nederlandse Vereniging voor Afvalwaterbehandeling en Waterkwaliteitsbeheer

Inleiding in de techniek van de afvalwaterzuivering

De NVA organiseert sedert 1960 een cursus 'Techniek Afvalwaterzuivering', die