

Anaerobe zuivering van bietsuikerafvalwater* 1

Anaerobe gisting wordt als directe zuiveringsmethode voor afvalwater nog maar zelden toegepast, maar wordt voor dit doel op diverse plaatsen wel bestudeerd. Een overzicht van onderzoek op dit gebied hebben wij onlangs in dit tijdschrift gepubliceerd [1]. Op het laboratorium van waterzuivering van de Landbouwhogeschool wordt het anaerobe gistingsproces ondermeer bestudeerd als zuiveringsmethode voor industrieel afvalwater. De resultaten verkregen met afvalwater van de aardappelmeel- en zuivelindustrie hebben uitgewezen



DR. IR. G. LETTINGA
Landbouw Hogeschool
Wageningen



IR. A. G. N. JANSEN
Landbouw Hogeschool
Wageningen



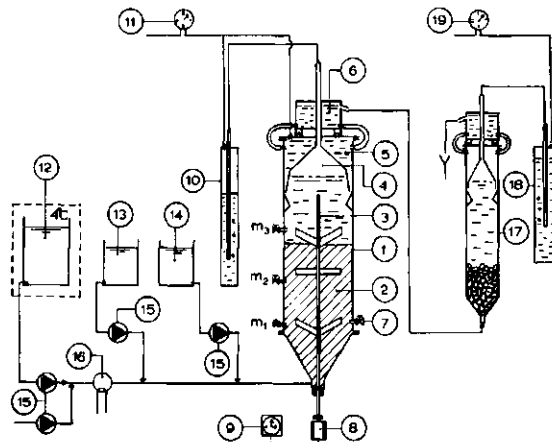
IR. P. TERPSTRA
Landbouw Hogeschool
Wageningen

dat anaerobe gisting als directe zuiveringsmethode gunstige perspectieven biedt [1, 2]. In dit artikel zullen de resultaten worden besproken van een onderzoek uitgevoerd met *niet verzuurde oplossingen van biet-suikerextract*.

Anaerobe gisting wordt voor de zuivering van bietsuikerafvalwater nog maar zelden toegepast en dan nog uitsluitend als voorbehandelingsmethode voor de aerobe zuivering.

Bij een onderzoek uitgevoerd bij een suikervabrik in Sehnde [3], waar het afvalwater eerst door een anaerobe vijver (900 m³) werd geleid en vervolgens werd onderworpen aan aerobe zuivering, is geconstateerd dat dankzij de anaerobe voorbehandeling minder problemen optreden bij de aerobe zuivering, met name m.b.t. de bezinking van het slib. De belasting van de anaerobe vijver bedroeg 0,5 kg BZV/m³/d bij een verblijftijd van het water in de vijver van 1,5 dag. De temperatuur van het water in de vijver bedroeg ca. 20 - 25 °C. In de vijver werd een zuiveringseffekt van ca. 30 % op BZV-basis bereikt.

* Het onderzoek werd uitgevoerd in samenwerking met ir. R. de Vletter en E. Wind van de Centrale Suiker Maatschappij.



Afb. 1 - De gebruikte proefopstelling.

Ook W. J. Oswald e.c. [4] onderzochten de toepassing van een anaerobe vijver als voorzuiveringsmethode. Zij vonden dat een BZV-redukatie van 80 % mogelijk was tot een belasting van 900 kg BZV/ha/d (overeenkomend met ca. 0,018 BZV/m³/d). Daarboven neemt het zuiveringseffekt af en neemt de kans op stankoverlast toe. De onderzochte proefvijver was 5 m diep en had een oppervlakte van 0,4 ha. De temperatuur van het binnenkomende afvalwater varieerde van 34 °C in de zomer tot 28 °C in de winter; de temperatuur van het water in de vijver bedroeg gemiddeld 22 °C in de zomer en 11 °C in de winter.

T. R. Bhaskaran en R. N. Chakrabarty [5] vonden met suikerbietafvalwater in een open niet-verwarmde vijver bij een verblijftijd van 7 dagen een BZV-redukatie van ongeveer 60 %. De gemiddelde BZV-belasting van de vijver bedroeg 0,23 kg BZV/m³/d. Bij toepassing van een verwarmde (37 °C) afgedekte vijver werd bij ca. 2 dagen verblijftijd (belasting ca. 0,6 kg BZV/m³/d) 65 - 68 % van de BZV verwijderd.

G. J. Stander e.c. [6] voerden experimenten uit met melasse houdend afvalwater in een semi-technische installatie bestaande uit een geroerde reaktor voorzien van een bezinkinstallatie en een slibretoursysteem. Bij een toegepaste belasting van 8,75 kg org. stof/m³/d en een temperatuur van 33 °C bleek een zuiveringseffekt van 70 % te kunnen worden bereikt.

Met het oog op de principiële voordelen die anaerobe gisting als zuiveringsmethode biedt boven het actief-slibproces, zoals de lage netto slibproductie, het geringe energieverbruik, de hoge maximaal toepasbare belastingen e.a., alsmede gezien de zeer gunstige resultaten die zijn verkregen met zuivel- en aardappelafvalwater, werd op onze afdeling in 1972 een onderzoek

gestart naar de toepassingsmogelijkheden van anaerobe gisting voor de zuivering van suikerafvalwater. Bij dit onderzoek is behalve aan de meer praktische aspecten, zoals de te bereiken zuivering bij verschillende organische en hydraulische belastingen, slibaanwas e.d., in het bijzonder ook getracht een beter inzicht te verkrijgen in de factoren die van belang zijn bij het op gang komen van de gisting bij niet geïmpacteerd slib.

Experimenteel

Proefopstelling

De bij de experimenten gebruikte proefopstelling is schematisch weergegeven in afb. 1. De anaerobe reaktor (1) is wat betreft vorm en uitvoering ongeveer gelijk aan de reaktor gebruikt bij de experimenten met zuivelafvalwater [1]; de inhoud van de reaktor is echter groter nl. 61 liter tegen 17,7 liter in de experimenten met zuivelafvalwater. De inhoud van de gistingsruimte (2) bedraagt 43 liter en van de bezinkruimte (5) ongeveer 12 liter. De hoogte van het cilindrische deel van de reaktor (d_i: 288 mm) bedraagt 850 mm en van de conisch toelopende bodem 205 mm. De roeras is voorzien van drie schoepen, zoals aangegeven in de afbeelding. Het bleek bij dit afvalwater — in tegenstelling tot zuivelafvalwater — niet nodig om ook op het scheidingsvlak gas/vloeistof in de gasklok (4) te roeren. De breedte van de spleet tussen de gasklok en de reaktorwand bedraagt 10 mm; het spleetoppervlak is derhalve 87 cm² d.w.z. 13,5 % van het dwarsoppervlak van de reaktor. Het effluent verlaat de reaktor via vier rondom in de reaktorwand aangebrachte afvoerbuisjes, die uitmonden in een op de reaktor geplaatst overstortvat (inhoud ca. 2 liter). De roermotor (8) is aangesloten op een tijdschakelaar (9) zodat de roertijd

en roerfrequentie kunnen worden ingesteld. Het gevormde gas gaat via een overdrukvat (10) naar een gasmeter (11). Gedurende het laatste gedeelte van de experimenten werd de grote upflow-reaktor vervangen door de 17,7 liter upflow-reaktor, gebruikt in de experimenten met zuivelafvalwater; vanaf dag 57 werd een tweede reaktor (17) met de eerste in serie geplaatst. De tweede reaktor bestaat uit een perspex cilinder ($d_i = 140$ en $h = 650$ mm) voorzien van een conisch toelopende bodem ($h = 100$ mm) en uitgerust met een gasafscheider. De reaktor was tot ongeveer 30 cm hoogte gevuld met cokesbrokjes (10 - 20 mm). De inhoud van de gistingsruimte bedraagt ca. 8,0 liter en van de nabezinkruimte ca. 1,6 liter. De breedte van de spleet tussen de gasafscheider en de reaktorwand bedraagt 8 mm, zodat het vrije doorstrooppervlak 33 cm² is. Het effluent verlaat de reaktor via vier rondom in de reaktorwand aangebrachte afvoerbuisjes die uitmonden in een overstortvaatje. Het gevormde gas wordt via een waterslot (18) naar een gasmeter (19) geleid.

De gebruikte voeding

De experimenten zijn uitgevoerd met een verdunde suikerbietextraktoplossing als voeding. Een geconcentreerde suikerextraktoplossing met een CZV variërend van 130.000 tot 160.000 mg/l, opgeslagen bij 4 °C in een koelkast (12), werd hiertoe m.b.v. doseerpompen met de vereiste hoeveelheid leidingwater verdund tot een CZV van 5000 - 6000 mg/l. Voorts werden uit voorraadvat (13) voedingszouten (NH₄⁺-N en PO₄³⁻) toegevoegd; gesuppleerd werd 150 mg/l NH₄⁺-N en 40 mg/l PO₄³⁻-P * hetgeen voor celsynthese ruimschoots voldoende is. Uit voorraadvat (14) werd alkaliteit, meestal in de vorm van NaHCO₃, aan de voeding toegevoegd. De gesuppleerde hoeveelheid alkaliteit was niet steeds even groot; maximaal werd 57 meq/l toegevoegd, hetgeen voldoende is om ook in afwezigheid van methaangisting de pH > 6,5 te houden en minimaal 25 meq/l (periode 46 - 54).

Roerfrequentie

Gedurende de gehele duur van het onderzoek werd in de reaktor 10 seconden per 15 minuten geroerd (ca. 100 rpm). Het effect van roeren is bij dit onderzoek niet bestudeerd.

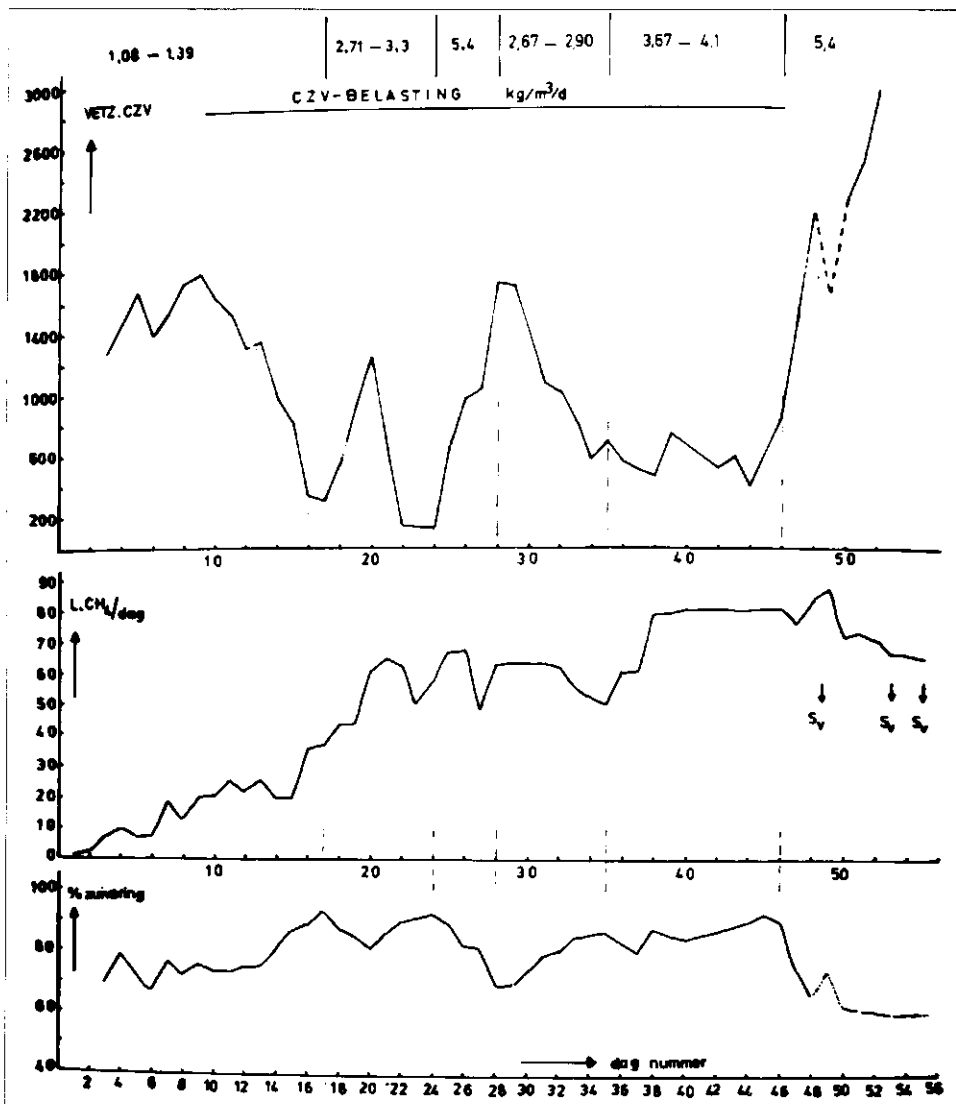
Entmateriaal

De experimenten werden gestart met niet geadapteerd slib afkomstig uit een slijk-

TABEL I - Uitgevoerde experimenten.

exp. no.	duur van het exp. dagen	hoeveelheid entslib gram	maximaal toegepaste belasting		influent CZV mg/l
			org. bel. kg CZV/m ³ /d	hydr. bel. m ³ /m ³ _r /d	
1	50	360	4,3	1	4500 - 5500
2	38	220	1,0	0,25	4500 - 5500
3	100	570	5,4 - 8,7 *	1,1 - 0,5 *	5400 - 6500

* Hoogste waarden in de 17,7 liter upflow reaktor.



Afb. 2 - Verloop van het vetzuur-CZV in het effluent, de methaangasproductie en het percentage CZV-verwijdering gedurende de eerste 56 dagen van (S_v: storing in de voeding van de reaktor).

gistingstank van de rioolwaterzuiveringsinstallatie te Ede als entmateriaal.

Uitgevoerde analyses

Dagelijks werden de volgende metingen en analyses uitgevoerd: gasproductie en gas-samenstelling, pH_{effluent}, vetzuurconcentratie en samenstelling alsmede het CZV van het effluent. De analyses werden uitgevoerd op gecentrifugeerde monsters. De vetzuurbepalingen werden gaschromatografisch uitgevoerd [8], de overige analyses volgens NEN-voorschriften. De slibuitspoeling werd incidenteel gemeten. Gedurende de experi-

menten werden enige keren analyses over de hoogte van de reaktor uitgevoerd m.b.t. vluchtige zuren, CZV en slibgehalte. De betreffende monsters werden genomen m.b.v. de monsteraftapbuisjes m₁, m₂ en m₃ die op resp. 4, 23 en 43 cm vanaf de conisch toelopende onderkant zijn aangebracht. De monsters werden direct gecentrifugeerd en daarna zo snel mogelijk op CZV en vetzuren geanalyseerd.

Uitgevoerde experimenten

De experimenten met suikerextrakt, die in bovenbeschreven proefopstelling werden

* De suikerextraktoplossing bevat ca. 440 mg/l totaal-N en 680 mg/l PO₄³⁻, d.w.z. C : N : P = 205 : 1,7 : 1.

uitgevoerd, zijn vermeld in tabel I. Parallel met de experimenten in de proefopstelling werden een aantal experimenten in kleine opstellingen uitgevoerd met het doel nadere informatie over het verloop van de gisting in de grote upflow reaktor te verkrijgen. Voor zover relevant zullen de resultaten van deze experimenten hier eveneens worden besproken.

Resultaten

Experimenten met de 'upflow-reaktor'

Van de drie uitgevoerde experimenten zullen voornamelijk de resultaten van exp. 3 worden besproken. Bij dit experiment werd, evenals in de beide voorafgaande experimenten, gestart bij een CZV-volumebelasting van ca. 1,2 kg CZV/kg/d (slibbelasting 0,13 kg/kg/d). De belasting werd echter in tegenstelling tot exp. 1 (aanvangsslibbelasting 0,19 kg/kg/d) pas opgevoerd nadat een zuiveringseffekt van ca. 90 % was bereikt. Ook bij het verder opvoeren van de belasting werd gewacht tot een dergelijk zuiveringseffekt was bereikt. Als gevolg van een storing in de dosering van de suikerextraktoplossing heeft de reaktorinhoud op dag 55 gedurende één dag blootgestaan aan een pH van 4,8. Als gevolg hiervan is de methaangistings-activiteit van het systeem zeer sterk gedaald. Het experiment is niettemin bij dezelfde belasting (5,5 kg CZV/m³/d) voortgezet om vast te stellen in hoeverre het systeem zich van deze storing zou herstellen. Tevens werd het effluent van de

TABEL II - Concentraties aan verschillende vluchtige vetzuren in het effluent.

dag nr.	totaal vetzuur CZV			
	C-2	C-3	C-4 *	C-5 *
als mg CZV/l				
4	657	604	291	20
9	159	1329	164	25
13	65	1072	109	196
17	70	113	27	84
19	90	513	125	184
24	39	75	10	0
26	78	480	109	306
28	143	785	187	608
32	84	641	91	202
35	65	377	55	194
38	33	347	36	71
46	86	332	164	265
48	265	725	455	734
53	673	966	673	734
57	1024	483	783	377
63	960	544	1092	469
67	885	574	601	346
69	996	664	655	368
73	970	456	691	364
77	1280	755	546	242
80	1440	1057	437	366
82	1367	1087	437	350
91	1123	1540	400	288
93	853	1535	260	181
95	848	1530	187	120
97	672	1525	127	242

* Inclusief isozuren.

TABEL III - Zuivering over de hoogte van de reaktor. (dag 26: belasting 5,4 kg CZV/m³/d; influent CZV: 6150 mg/l)

hoogte van het monster vanaf invoer	concentratie zuren (als mg CZV/l)					totaal vetzuur CZV	gemeten CZV
	C-2	C-3	iC-4	C-4	iC-5		
20 cm	346	580	91	328	48	440	1833
40 cm	150	600	73	182	—	395	1400
60 cm	117	527	49	128	—	387	1207
effluent	78	480	36	72	—	306	973
(dag 31: belasting 3,55 kg CZV/m ³ /d; influent CZV: 5850 mg/l)							
20 cm	186	620	85	138	68	242	1339
40 cm	41	686	57	57	76	138	1055
60 cm	24	587	57	30	46	122	912
effluent	41	620	57	15	46	86	865

reaktor vanaf dag 57 door de tweede reaktor geleid.

Het verloop van de zuivering, berekend uit het influent-CZV en het CZV van gecentrifugeerde effluentmonsters, de methaangasproductie en het berekend vetzuur-CZV in het effluent zijn in afb. 2 grafisch gepresenteerd. Uit deze resultaten blijkt dat met het gebruikte, niet geadapteerde, uitgangsslib bij een belasting van 1,4 kg CZV/m³/d reeds na 14 dagen een zuiveringseffekt van 90 % wordt bereikt. Bij de daarop (dag 17) toegepaste belastingverhoging tot 2,7 - 3,3 kg CZV/m³/d treedt weliswaar tijdelijk een merkbare daling van de zuivering op, maar reeds na 5 dagen wordt ook bij deze belasting 90 % van het CZV verwijderd. De vervolgens (dag 24) toegepaste belasting (5,4 kg CZV/m³/d) is te hoog, althans op dat moment, hetgeen ondermeer kan worden afgeleid uit de relatief zeer geringe stijging van de CH₄-productie.

Een CZV-belasting van 4,1 kg CZV/m³/d (vanaf dag 37) kan door het systeem goed worden verwerkt. Op dag 44 wordt reeds een zuiveringseffekt van ca. 90 % bereikt. Een belasting van 5,4 kg CZV/m³/d is ook na 46 dagen continu bedrijf nog steeds te hoog, getuige de sterke daling van de zuivering en — veelzeggender — het feit dat de CH₄-productie niet toeneemt. Opgemerkt dient hierbij overigens te worden dat sinds dag 46 de pH van de reaktorinhoud voor een goed verlopende methaangisting aan de lage kant was (5,8 - 6,0). De oorzaak hiervan was een lagere dosering van NaHCO₃ aan het influent sinds dag 46, nl. 2,4 g/l in plaats van 3,6 g/l zoals voordien (28 meq/l i.p.v. 42 meq/l). Na de verzuring op dag 55 daalt de methaangasproductie tot 5 - 10 l/dag en de CZV-verwijdering tot minder dan 50 %. De methaangisting herstelt zich langzaam (21 l CH₄ op dag 64, 30 l op dag 68 en 35 l op dag 73). Het zuiveringseffekt stijgt geleidelijk weer tot ca. 60%. Na dag 73 treedt weer een plotselinge daling van de methaanproductie op tot ca. 15 l/dag. Het zuiveringseffekt daalt tot 40 - 45 %. De oorzaak hiervan is onduidelijk. De enige verandering die op dag 73 werd aangebracht was dat in plaats

van 57 meq/l NaHCO₃ een mengsel van Na₂CO₃ (60 meq/l) en NaHCO₃ (6,2 meq/l) aan het influent werd toegevoegd. De pH onderin de reaktor kwam hierdoor op een iets hoger niveau (6,8) te liggen dan in de periode daarvoor (6,0 - 5,8). Na dag 80 werd het experiment voortgezet in een kleinere upflow-reaktor (17,7 liter) bij een belasting van 9,2 kg CZV/m³/d. Het zuiveringseffekt blijft hierbij aanvankelijk tussen 40 - 50 % schommelen maar stijgt na dag 91 tot 50 - 55 %.

Gehalten aan vluchtige vetzuren in het effluent

De belangrijkste in het effluent aanwezige vluchtige vetzuren zijn C₂, C₃, C₄ en C₅. De concentraties waarin de isozuren van C₄ en C₅ voorkomen zijn nooit hoger dan 40 - 70 mg/l. De resultaten van de metingen zijn in tabel II * samengevat. *Zuivering over de hoogte van de reaktor* Om een indruk te krijgen van de zuivering over de hoogte van de reaktor werden tijdens het onderzoek (dag 26 en 31) tweemaal analyses over de hoogte van de reaktor uitgevoerd. De resultaten van deze analyses zijn vermeld in tabel III *.

Hoeveelheid slib in de reaktor

De experimenten werden gestart met 570 g entslib, d.w.z. bij een gemiddelde aanvangsslibconcentratie over de gistingsruimte van de reaktor van ca. 13 g/l. Bij het op gang komen van de gisting bleek het slibbed, dat aanvankelijk een volume innam van ca. 20 l, te expanderen tot ongeveer het dubbele volume. Het slib is echter niet homogeen over het slibbed verdeeld. Dit blijkt uit de resultaten van een

TABEL IV - Droge stof analyse over de hoogte van de reaktor (dag 26).

hoogte vanaf de invoer	D.S. gehalte g/l
20 cm	15
40 cm	5
60 cm	3,8
effluent	0,3

* De concentraties zijn hierin uitgedrukt in mg CZV/l!

D.S. analyse uitgevoerd over de hoogte van de reaktor op dag 26 (zie tabel IV). Als gevolg van de expansie van het slibbed, de optredende slibaanwas en de omstandigheid dat boven in de gistingruimte het slib volumineuzer is dan onderin moest tijdens het onderzoek regelmatig slib worden afgelaten. Tot het spuien van slib werd overgegaan wanneer het slibniveau tot in de bezinkruimte reikte. Aanvankelijk werd slib afgelaten uit het onderste aftappunt, later voornamelijk boven uit de gistingruimte met het oog op het volumineuze karakter van het daar aanwezige slib. Dit slib, hoewel op zich zelf ook goed bezinkend (slibindex ca. 50), was draderig van hoedanigheid. Het slib onder uit de reaktor bestond uit min of meer compacte geleachtige vlokken. De kleur van het slib veranderde in de loop van het experiment van zwart in grijs-geel.

Slibuitspoeling

De slibuitspoeling was vooral gedurende de eerste dagen van het experiment aanzienlijk, t.w. 0,5 - 1 g/l. Wij hebben getracht deze uitspoeling te beperken door aan het influent een hoeveelheid CaCl₂ (5 meq/l) toe te voegen. Uit eerder in ons laboratorium uitgevoerde vlokings- en filtratie-experimenten [6] met uitgestigt slib was namelijk gebleken dat in aanwezigheid van Ca²⁺-ionen de vlokkingstoestand van het slib aanzienlijk verbeterde. Sinds de dosering van CaCl₂ liep de slibuitspoeling inderdaad terug tot ca. 300 mg/l na 10 dagen. In hoeverre de verbeterde slibretentie toegeschreven moet worden aan de Ca²⁺-dosering kon bij gebrek aan een referentie experiment uiteraard niet worden vastgesteld. Na dag 24 werd met de dosering van CaCl₂ gestopt. De slibuitspoeling schommelde sindsdien tussen 100 - 300 mg/l, waarbij de grootste uitspoeling optrad direct na een belastingverhoging.

Resultaten van de tweede reaktor

De resultaten verkregen met de tweede reaktor zullen hier slechts kort worden besproken, daar het experiment een oriënterend karakter had. De reaktor

TABEL V - Hoeveelheid spuilslib.

dag nummer	aantal liters afgelaten	D.S. %	totaal D.S. afgelaten
13	1	2,8	28
17	13	2,44	317
24	5	1,09	54,5
28	13	0,42	55
32	6	0,55	33
	1	1,7	17
35	5	0,55	28
41	14	0,55	77
45	8	1,19	95,2
48	16	0,875	140
51	10	1,8	180

TABEL VI - Vetzuurconcentraties in het effluent en het effluent en het verkregen zuiveringspercentage voor de verschillende vetzuren (kleine reaktor).

dag. no.	influent				effluent				% verwijdering			
	C-2	C-3	C-4	C-5	C-2	C-3	C-4	C-5	C-2	C-3	C-4	C-5
63	900	360	600	230	720	330	530	230	20	8	12	0
69	940	440	360	180	620	395	270	180	33	10	25	0
77	1200	500	300	140	720	280	90	100	40	44	70	28
82	1290	720	240	170	400	840	20	60	69	-17	75	64
91	1060	1020	220	140	310	570	30	30	71	44	86	78,5
95	800	1020	100	90	150	120	0	0	81	88	100	100
97	630	1010	70	120	210	155	0	0	67	79	100	100

TABEL VII - Zuivering op CZV-basis in de kleine reaktor (10,35 liter).

dag	influent CZV	effluent CZV	% zuivering
62	3065	2695	13,4
69	2684	2112	21,5
73	2432	1950 *	20
77	2835	1553	45
82	3241	1851	43
84	3200 *	1720	46,5
91	3341	1301	61
95	2690	339	87,5
97	2566	455	83,3

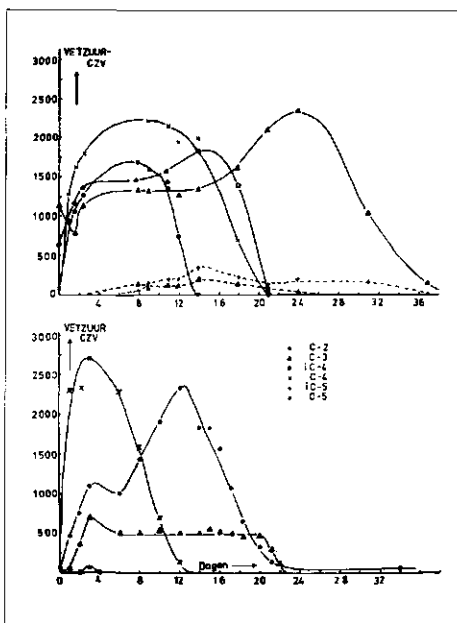
* vetzuur-CZV i.p.v. totaal CZV

TABEL VIII - CZV-belasting en CH₄-productie van de kleine reaktor (10,35 liter).

dag nummer	CH ₄ -CZV gevormd per dag (gram)	toegepaste belasting kg/m ³ /d
63	18,2	9,2
69	16,4	8,0
73	19,7	7,3
77	34,2	8,5
82	39,4	9,7
84	49,3	9,6
91	53,3	10,2
95	60,6	8,7
97	65,6	7,7

Afb. 3 - Ladingsgewijs experiment met entslib (4 g/l).

1e voeding 9340 mg CZV/l als suikerextract
2e voeding 7230 mg CZV/l als suikerextract



werd op dag 57 geïnstalleerd. Het gebruikte entmateriaal (ca. 50 g) was geadapteerd aan vluchtige vetzuren.

Op dag 85 werd nog eens 50 g spuilslib uit de grote reaktor toegevoegd. De influent-CZV, voor min. 90 % bestaande uit vetzuren, varieerde tussen 2500 - 3500 mg/l. De hydraulische belasting bedroeg tijdens de gehele duur van het experiment 3 m³/m³/d, de CZV-belasting varieerde tussen 7,5 - 10,5 kg CZV/m³/d. De resultaten van dit experiment zijn samengevat in tabel VI, tabel VII en tabel VIII.

Tabel VI geeft de gemeten vetzuurconcentraties in het influent en in het effluent, alsmede de hieruit berekende verwijderingspercentages voor de verschillende vluchtige vetzuren. De CZV-waarden voor het influent en effluent en de hieruit berekende zuiveringspercentages zijn vermeld in tabel VII.

In tabel VIII zijn de op een aantal dagen gemeten waarden voor de CH₄-productie (opgegeven als g CH₄-CZV/dag) en de op die dagen toegepaste CZV belasting vermeld. De slibuitspoeling was aanvankelijk hoog (ca. 400 mg/l), maar nam later (na de eerste week) af tot 100 - 200 mg/l.

Resultaten van ladingsgewijze experimenten

Tijdens de experimenten met de grote proefopstelling werden een aantal aanvullende ladingsgewijze experimenten uitgevoerd. Het doel van deze experimenten was nadere informatie te verkrijgen over de activiteit van het uitgangsslib en van het in de reaktor aanwezige slib op een aantal verschillende stadia tijdens het experiment, alsmede over een eventuele onderlinge beïnvloeding van de verschillende vetzuren op elkaars afbraak. De resultaten van het experiment met entslib, waaraan met een tijdsinterval van 4 weken tweemaal een dosis suikerextract is toegevoegd, zijn weergegeven in afb. 3. Het entslib werd — vóór de eerste voeding met suikerextract — gesuspenseerd in effluent van de upflow-reaktor. Als gevolg hiervan is de aanvangsconcentratie van de verschillende vluchtige vetzuren op t = 0 (moment van voeden) tamelijk hoog. Uit de resultaten in afb. 3 blijkt dat de vorming van de verschillende

vetzuren uit suikerextract snel verloopt en dat zowel wat betreft vorming als afbraak van de vetzuren tussen de eerste en de tweede voeding aanzienlijke verschillen bestaan.

Wij komen hierop in het volgende hoofdstuk terug.

Bij ladingsgewijze experimenten met slib uit de reaktor werd een mengsel van C-2 (1000 mg/l) en C-3 (2200 mg/l) als voeding gebruikt. Deze experimenten werden uitgevoerd met slibmonsters genomen op dag 38, 50 en 63, boven en onder uit de reaktor.

De verkregen resultaten zijn samengevat in tabel IX. Het valt op dat de afbraak van C-2 direct begint, terwijl de afbraak van C-3 pas opgang komt, uitgezonderd bij het monster genomen op dag 38 boven uit de reaktor, nadat het C-2 vrijwel uit de oplossing is verdwenen.

De slibmonsters werden nog tweemaal gevoed met achtereenvolgens C-3 (2200 mg/l) en een mengsel C-2 en C-3 (identiek als in de eerste voeding). De resultaten met het slibmonster van dag 50 boven uit de reaktor zijn weergegeven in afb. 4.

In tegenstelling tot de eerste voeding blijkt bij de tweede en derde voeding de afbraak van C-2 te zijn vertraagd. Met de andere slibmonsters uit de reaktor werd dit eveneens geconstateerd.

Resultaten van een aanvullend experiment in een upflow-reaktor

In aansluiting op de ladingsgewijze experimenten is nog een experiment in een kleine (1 liter) upflow-reaktor uitgevoerd. Het doel hiervan was een indruk te verkrijgen van de invloed van C-4 op de afbraak van C-2 en C-3. De reaktor werd aanvankelijk (periode 0-30) gevoed met een mengsel van C-2 (1000 mg/l) en C-3 (1000 mg/l).

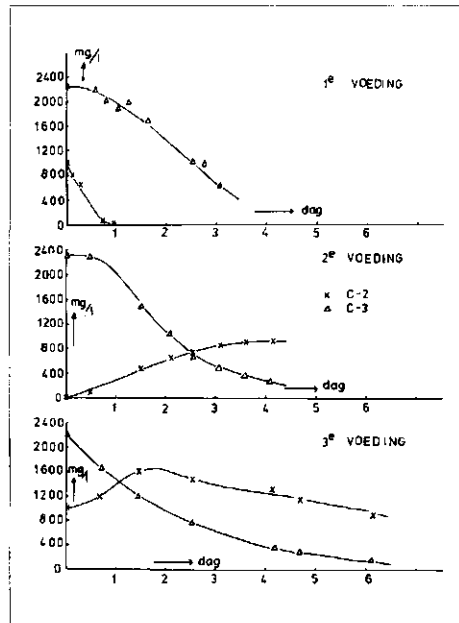
Vervolgens werd gedurende 14 dagen (30-44) tevens 200 mg/l C-4 toegevoegd, daarna gedurende 7 dagen 100 mg/l C-4, en tenslotte werd weer alleen met C-2 en C-3 gevoed (51-62). De reaktor was geënt met 19,8 gram niet geadapteerd, slecht gistend slib.

De resultaten van dit experiment (zie tabel X) geven aan dat C-4 een zeer nadelig effect heeft op de afbraak van C-3. Weliswaar loopt ogenschijnlijk ook de afbraak van C-2 iets terug, maar rekening houdend met de vorming van 2 molekulen C-2 uit één molekuul C-4, is er nauwelijks sprake van een remmende werking van C-4 op de afbraak van C-2.

Bespreking van de resultaten

Starten en belastingverhoging

Evenals bij de vroeger uitgevoerde experimenten met zuivelafvalwater [1] blijkt ook met verdund suikerextract (zie tabel II) de duur van de startperiode te worden bepaald



Afb. 4 - Resultaten van ladingsgewijs experiment met een slibmonster uit de reaktor (dag 50 boven uit de reaktor)

1e voeding 1000 mg/l C-2 + 2200 mg/l C-3
2e voeding 2200 mg/l C-3
3e voeding 1000 mg/l C-2 + 2200 mg/l C-3

door de afbraak van propionzuur en valeriaanzuur. Bij de experimenten met zuivelafvalwater, waar de aanvangsvolume-belasting 2,46 kg CZV/m³/d (slibbelasting: ± 0,35 kg/kg/d) bedoog tegen ca. 1,2 kg CZV/m³/d (slibbelasting: 0,12 kg/kg/d) bij de hier beschreven experimenten met suikerextract, kon de belasting daarna betrekkelijk snel tot ca. 7 kg CZV/m³/d worden opgevoerd. Iedere belastingverhoging ging hier echter wel gepaard met een tijdelijke verhoging van de concentratie aan C-3 en iC-5 in het effluent. Bij de eerste

belastingverdubbeling bij de experimenten met de suikerextractoplossing (dag 17) constateren wij eveneens een relatief sterke stijging van het C-3 en C-5 gehalte (iC-5 is slechts in geringe hoeveelheden aanwezig). Op dag 24 zijn beide zuren echter reeds weer in lage concentratie aanwezig. Bij de vervolgens toegepaste belastingverhoging (tot ca. 5,4 kg/m³/d) neemt het gehalte aan C-3 en C-5 sterk toe. De belasting lijkt duidelijk te snel te zijn opgevoerd (bij zuivelafvalwater werd pas na 50 dagen een dergelijke belasting toegepast!). Dit kan worden afgeleid uit het feit dat na terugbrengen van de belasting tot 2,7 kg/m³/d, waarbij eerder (dag 24) een zeer goede afbraak van C-3 en C-5 mogelijk bleek, de concentraties van deze beide zuren in het effluent nog geruime tijd op een relatief hoog niveau blijven. In het eerste experiment met suikerextract in de upflow-reaktor, waarbij met 320 g entslib (uit dezelfde slijkgistingstank) werd gestart, eveneens bij een belasting van 1,2 kg/m³/d (slibbelasting: 0,19 kg/kg/d), werd met het verhogen van de belasting niet gewacht tot een goede eliminatie van C-3 en C-5 was bereikt. De belasting werd hier na 4 weken verdubbeld, bij een zuiveringseffect van ca. 70%. Zowel voor als na de belastingverhoging bestond het effluent-CZV voor ruim 90% uit C-3 en C-5. Gedurende de gehele verdere duur van het experiment (ruim 20 dagen) kwam de afbraak van C-3 niet meer op gang. Valeriaanzuur, direct na de belastingverhoging ca. 20% van het effluent-CZV uitmakend, werd gaandeweg wel weer beter afgebroken. Beschouwen wij de resultaten van de ladingsgewijze experimenten met entslib en met slib uit de reaktor (eerste voeding), dan blijken deze een soortgelijk

TABEL IX - De afbraak van C-2 en C-3 door slib uit de upflow-reaktor (slibgehalte 5 g/l).

dag no. monster	plaats monster uit reaktor	afbraak van C-2		afbraak van C-3	
		uur t _b	(ΔC/Δt) _{max} mg/l/dag	t _b uur	(ΔC/Δt) _{max} mg/l/dag
38	boven	0	ca. 1500	0	700-300
38	onder	0	ca. 700	0-24	450 (na 48 uur)
50	boven	0	1250	12	600 (na 24 uur)
50	onder	0	1250	36	750 (na 36 uur)
63	boven	0	400	ca. 80	500 (na 150 uur)
63	onder	0	500	120	260 (na 200 uur)

t_b : tijdstip waarop de afbraak begint

(ΔC/Δt)_{max} : maximaal optredende afbraak van het betreffende zuur

TABEL X - Effect van C-4 op de afbraak van C-2 en C-3.

beschouwde periode	influent	CZV-belasting kg/m ³ /d	gemiddelde verwijdering (%)			CZV
			C2	C-3	C-4	
22-29	geen C-4	3,5	66	84	—	79
31-41	200 mg/l C-4	4,0	58	44	74	53
46-51	100 mg/l C-4	3,75	78	68	90	69
54-62	geen C-4	3,5	98	98	—	98

(1 liter upflow-reaktor gevoed met C-2 + C-3 (beide 1000 mg/l) en gedurende periode 30-44 en 44-51 met resp. 200 en 100 mg/l C-4)

beeld te geven; de afbraak van C-3 komt pas op gang nadat de andere zuren bijna geheel zijn verdwenen. Indien echter de afbraak van C-3 eenmaal is begonnen, wordt dit zuur betrekkelijk snel verwijderd. In het experiment met entslib (eerste voeding, afb. 3) worden achtereenvolgens C-2, C-4, C-5 en C-3 na elkaar afgebroken.

De isozuren van C-4 en C-5, die overigens slechts in kleine hoeveelheden aanwezig zijn, worden eveneens langzaam afgebroken. Tijdens de afbraak van C-5, aanvankelijk aanwezig in een concentratie van 18 meq/l, blijkt de C-3 concentratie sterk toe te nemen, uiteindelijk met 13,5 meq/l. C-5 wordt kennelijk grotendeels via het β -oxydatiemechanisme afgebroken. Uit de resultaten van de ladingsgewijze experimenten kan men afleiden dat het slib weliswaar in staat is C-3 af te breken, maar dat de afbraak van dit zuur (ondermeer) door C-2 wordt geremd. In alle gevallen, met uitzondering van het slib boven uit de reaktor op dag 38, begint de afbraak van C-3 pas nadat C-2 vrijwel is verdwenen.

In hoeverre dit voor het slib uit de reaktor óók geldt voor de andere vluchtige vetzuren is niet onderzocht. De resultaten van de tweede voeding van het entslib met suikerextract geven echter aan dat gedeeltelijk geadapteerd slib de hogere vluchtige vetzuren (C-4 en C-5) sneller afbreekt dan C-2. Betrekken we deze resultaten op de gisting in een upflow-reaktor, dan zou dit kunnen betekenen dat de afbraak van C-3, en in een eerder stadium van het opstart-proces ook van C-5 resp. C-4, in de reaktor begint ter plaatse waar de concentratie van o.a. C-2 laag is, d.w.z. dus in de bovenste lagen van het slibbed. De afbraak van C-3 blijkt met slib boven uit de reaktor, met name het slib van dag 38 waar de afbraak zelfs direkt op gang komt, sneller te beginnen dan met slib dat onder uit de reaktor is afgetapt. Ook de resultaten van de twee over de reaktorhoogte uitgevoerde analyses vormen een indicatie voor de juistheid van de gemaakte veronderstelling, nl. (zie tabel III):

a. op dag 26, twee dagen na de belastingverhoging tot 5,4 kg/m³/d, vindt er alleen boven in de reaktor (vanaf 40 cm van de invoer) nog een merkbare afbraak van C-3 plaats en in zekere mate ook van C-5.

b. op dag 31, dus drie dagen na de te hoge belasting, word ondanks de dan aanzienlijk lagere C-2 concentratie, nog slechts weinig C-3 afgebroken; C-5 wordt daarentegen reeds weer grotendeels verwijderd. Gezien de scherpe daling van het C-3 gehalte na dag 31 komt ook de afbraak van dit zuur spoedig weer op gang (zie tabel II). Helaas zijn op dag 32 en 33 geen analyses over de hoogte van de reaktor uitgevoerd.

TABEL XI - Berekende slibaanwasfaktor over verschillende perioden van het onderzoek.

beschouwde periode	CZV omgezet	CH ₄ /CZV g/d	slib-CZV g/d	Y g slib CZV/g CZV
10-17	70,2	59	11,2	0,16
17-24	165	139	26	0,16
38-43	217,5	186	31,5	0,145
70-76	± 169	± 76	± 93	± 0,55

Het is overigens duidelijk, gezien de sterk verschillende uitkomsten van de tweede en derde voeding (zie afb. 3 en 4), dat aan de afbraak van vetzuren door niet of gedeeltelijk geadapteerd slib een bijzonder ingewikkeld mechanisme ten grondslag ligt. Bij de tweede voeding van entslib met suikerextract wordt C-4 het eerst afgebroken, hetgeen gepaard gaat met een sterke stijging van de concentratie van C-2. Bij de eerste voeding verdween eerst C-2; bovendien was er hier tijdens de afbraak van C-4 geen sprake van enig merkbare stijging van de C-2 concentratie. Opvallend is ook dat bij de tweede voeding C-5 slechts in zeer lage concentratie en gedurende korte tijd aanwezig is. De afbraak van C-3 komt in vergelijking met de eerste voeding aanzienlijk sneller op gang. De experimenten met reaktorslib (afb. 4) geven aan dat dit slib bij de tweede en derde voeding C-3 eerder afbreekt dan C-2, terwijl bij de eerste voeding juist het omgekeerde het geval was. Door welke factoren één en ander wordt bepaald zal in toekomstige onderzoeken moeten worden vastgesteld. Voor de praktijk is het voorlopig voldoende te weten dat bij gebruik van *niet geadapteerd* slib als entmateriaal de aanvangsslibbelasting niet te hoog moet zijn (lager dan 0,1 - 0,15 kg CZV/kg/dag) en dat de belasting van de reaktor pas kan worden opgevoerd — in kleine stappen (max. met 1 - 1,5 kg/m³/d) — nadat alle vluchtige vetzuren goed worden verwijderd.

Slibaanwas en slibretentie

De slibaanwasfaktor Y kan uit de materiaalbalans worden berekend met de betrekking:

$$Y = \frac{\text{omgezette CZV} - (\text{CH}_4 - \text{CZV})}{\text{omgezette CZV}}$$

Deze faktor is berekend over verschillende deelperioden van het onderzoek, waarin sprake was van een min of meer stationair verloopende gisting. Uit de resultaten, vermeld in tabel XI, blijkt dat bij een goed verloopende gisting de slibaanwasfaktor ca. 0,16 g slib-CZV/g verwijderde CZV bedraagt.

Over de eerste 55 dagen van het experiment bedroeg de slibaanwasfaktor 0,2 (nl. omgezette CZV = 8.800 g, CH₄-CZV = 7.150 g).

Het grootste deel van het gevormde slib

bestaat uit zuurvormers ($Y_{\text{methaanvormers}} =$ ca. 0,05). Zoals blijkt uit tabel XI wordt in periode 70-76, d.w.z. bij een vrijwel volledig verloopende verzuring maar slechte methaangisting, een slibaanwas van ca. 0,55 gevonden. In deze periode wordt dus per gram CZV door de reaktor gevoerd suikerextract 0,55 x 0,5 x 1000 = 275 mg slib-CZV gevormd (zuiveringseffekt 50 %). Bij een goed verloopende methaangisting en derhalve goede zuivering bedraagt de slibaanwas 0,16 en wordt dus per g doorgevoerd CZV aan slib gevormd: 0,16 x 0,09 x 1000 = 14,4 mg slib CZV gevormd (zuiveringseffekt 90 %).

Bij een slecht verloopende methaangisting gaat kennelijk aanzienlijk meer substraat in het slib zitten. Bij de experimenten met zuivel- en aardappelafvalwater hebben we eveneens kunnen constateren dat er onder bepaalde omstandigheden, zoals bij zeer hoge belasting en/of te lage pH, van een sterk verhoogde slibaanwas sprake is. Wij konden dit toen ondermeer toeschrijven aan een precipitatie van bepaalde bestanddelen (o.a. eiwitten) uit de voeding. Een dergelijke precipitatie is bij een substraat als suikerextract niet erg waarschijnlijk.

De hoge slibaanwas moet hier derhalve vooral worden gezocht in een sorptie van substraat in het bakteriemateriaal. Aangezien bij een goed verloopende methaangisting de slibaanwas bij een suikerextractoplossing van dezelfde orde van grootte is als bij aardappelafvalwater (AVW) en zuivelafvalwater, zou mogen worden verwacht dat de maximaal toepasbare belasting eveneens ongeveer even hoog kan zijn. Dit is echter niet het geval; met een suikerextractoplossing kan maximaal een belasting van 4,0 - 4,5 kg CZV/m³/d worden toegepast, terwijl met AVW en zuivelafvalwater ongeveer 7 kg CZV/m³/d kan worden bereikt. Hiervoor kunnen verschillende oorzaken worden aangevoerd.

1. Een lagere slibretentie van de reaktor bij vergisting van een suikerextractoplossing. In de reaktor kon — gemiddeld over het gehele volume (61 liter) — 10 g D.S./l worden gehandhaafd; de gemiddelde slibconcentratie in de gistingsruimte kon max. op 14 g D.S./l worden gehandhaafd. Bij zuivelafvalwater (upflow-reaktor met inhoud van 17,7 liter) kon max. 23 g D.S./l in de gistingsruimte worden gehandhaafd,

d.w.z. 15 g D.S./l over de gehele reaktorinhoud. Bij de experimenten met AVW, uitgevoerd in anaerobe filters (inhoud 24 liter) bedroeg de maximaal bereikte slibconcentratie 17,9 D.S./l gemiddeld over de gehele reaktorinhoud (ca. 36 g D.S./l over het niet gepakte volume).

Het blijkt dus dat de slibretentie bij de experimenten met suikerextract aanzienlijk lager is. De oorzaak hiervan moet vooral worden gezocht in de minder goede bezinkingseigenschappen van het 'suikerslib'. Het suikerslib — vooral het slib aanwezig boven in het slibbed — is duidelijk volumineuzer en vezeliger van hoedanigheid dan het 'AVW-slib' en het 'zuivelslib'.

2. Een lagere specifieke activiteit van het gevormde slib.

Uit ladingsgewijze experimenten uitgevoerd met o.a. AVW-slib en met suikerextract als voeding, die parallel met de experimenten met het entslib werden uitgevoerd en onder soortgelijke omstandigheden, is gebleken dat dit slib 0,5 g CZV/g slib/dag kan verwijderen (zowel in 1e als in 2e voeding). Met 'suikerslib' uit de reaktor werd nooit meer dan 0,35 g CZV/g/d verwijderd; in de ladingsgewijze experimenten met C-2 + C-3 werden steeds aanzienlijk lagere specifieke slibactiviteiten gevonden.

3. Selektieve uitspoeling van 'methaanvormend slib'.

De uitspoeling — max. 300 mg/l — is op zich zelf niet verontrustend. Bij een slibaanwasfaktor van 0,16 wordt bij een zuiveringseffekt van 90 % en bij een influent-CZV van 5500 mg/l immers 570 mg/l aan slib-CZV gevormd, d.w.z. ongeveer 410 mg/l slib*. Er is derhalve sprake van een netto slibaanwas. De situatie is echter minder rooskleurig indien het uitgespoelde slib voor een belangrijk deel uit methaanvormers zou bestaan, bijv. propionzuurafbrekers. De slibaanwas voor methaanvormers bedraagt ongeveer 0,05. Hierboven werd reeds opgemerkt dat de afbraak van C-3 waarschijnlijk zal beginnen boven in het slibbed. Pas nadat dit het geval is zal de retentie van de C-3 afbrekers in de reaktor verbeteren; deze bacteriën kunnen dan aangroeien in of zich hechten op reeds aanwezig slib. Daarvóór zal, voorzover althans van afbraak van C-3 in de reaktor sprake is, het gevormde bakteriemateriaal waarschijnlijk gedispergeerd voorkomen en derhalve de reaktor met het effluent verlaten.

De resultaten met de tweede, in serie geschakelde, reaktor (zie tabel VII) geven aan dat, ondanks de toegepaste hoge belasting, de afbraak van de verschillende vetzuren redelijk snel op gang komt.

* CZV per gram slib bedraagt ongeveer 1,4 g/g.

Het is zeer wel mogelijk dat er in de tweede reaktor een zekere afvangst optreedt van uitgespoeld gedispergeerd slib uit de eerste reaktor. Een aanwijzing hiervoor vormen ook de resultaten van een oriënterend experiment met een niet geënt — in serie met de upflow-reaktor geplaatst — anaerob filter (inhoud 10 liter, gepakt met cokes) tijdens exp. 2. In dit filter bleek na ca. 5 weken bij een belasting van 6 kg CZV/m³/d een redelijke afbraak van vluchtige vetzuren plaats te vinden, nl. C-2 16 %, C-3 46 %, C-4 65 % en C-5 50 %.

Invloed van pH

Indien door een of andere oorzaak de pH van de reaktorinhoud op een waarde van 5 of lager komt (exp. 2 na dag 1; exp. 3 dag 55) blijkt de gisting zich niet of slechts uiterst langzaam te herstellen. Uit tabel II blijkt dat pas 20 dagen na de verzuring (dag 75) weer een daling van het gehalte aan C-4 en C-5 optreedt, hetgeen gaat vergezeld met een sterke stijging van de concentraties aan C-2 en C-3 en een afname van de CH₄-productie. In hoeverre deze plotselinge veranderingen moeten worden toegeschreven aan de op dag 73 aangebrachte verandering in de dosering van alkaliteit aan het influent (Na₂CO₃ i.p.v. NaHCO₃) is onduidelijk.

Conclusies

1. Bij gebruik van *niet geadapteerd entmateriaal* kan met een *niet verzuurde* suikerextraktoplossing als voeding binnen 16 dagen een zuiveringseffekt van 90 % worden bereikt, indien de toegepaste aanvangsslibbelasting niet hoger is dan ca. 0,12 kg CZV/kg/d.

De afbraak van de verschillende vluchtige vetzuren vindt bij niet geadapteerd slib niet simultaan plaats; de volgorde van afbraak is azijnzuur, boterzuur, valeriaanzuur en propionzuur.

Indien de toegepaste aanvangsbelasting groter is dan ca. 0,18 kg CZV/kg/d, de belasting wordt opgevoerd in te grote stappen (> 1 - 1,5 kg CZV/m³/d) en/of voordat C-3 en C-5 goed worden afgebroken, komt de afbraak van C-3 en C-5 niet of slechts zeer langzaam op gang. De afbraak van deze zuren wordt ondermeer geremd door C-2.

2. Bij gebruik van *geadapteerd entmateriaal* kan bij een hoge aanvangsbelasting (tot 0,9 kg CZV/kg/d) wél een goed verloopende gisting worden verkregen; met *verzuurd* suikerextract als voeding kan aldus bij een toegepaste volume belasting van 8 - 10 kg CZV/m³/d uiteindelijk een zuiveringseffekt van minimaal 90 % worden bereikt. In tegenstelling tot niet geadapteerd slib,

is geadapteerd slib in staat vluchtige vetzuren simultaan af te breken.

3. Bij een goed verloopende gisting bedraagt de slibaanwas bij gebruik van *niet verzuurd* suikerextract 0,16 gram slib CZV/gram CZV, hetgeen van dezelfde orde van grootte is als bij aardappel- en zuivelafvalwater. De specifieke activiteit van het gevormde slib is echter lager dan van AVW-slib. Bij gebruik van verzuurd suikerextract wordt wel slib met een hoge specifieke activiteit gevormd.

4. De *maximaal toepasbare belasting met niet verzuurd* suikerextract als voeding bedraagt, bij 30 °C en min. 90 % zuivering, 4,0 - 4,5 kg CZV/m³/d. Deze in vergelijking met verzuurd suikerextract, aardappel- en zuivelafvalwater betrekkelijk lage maximaal toepasbare belasting, moet ondermeer worden toegeschreven aan de lagere specifieke activiteit, alsmede de iets minder goede bezinkeigenschappen (en dus slibretentie) van het gevormde slib.

Literatuur

- Lettinga, G., Velsen, A. F. M. van. H₂O 7, 281 (1974).
- Lettinga, G., Fohr, P. G. Janssen, G. G. W. H₂O, 5, 510 (1972).
- Kollatsch, D. Wasser, Luft und Betrieb, 12, 236 (1968).
- Oswald, W. J., Tsugita, R. A., Golucke, C. G., Cooper, R. C. M.S. Environmental Protection Agency, EPA-R2-73-025 (1973).
- Bhaskaran, T. R., Chakrabarty, R. N. JWPCF 38, 1160 (1966).
- Stander, G. J., Snijders, R. Proc. Inst. Sew. Purif. 4, 447 (1950).
- Wiechers-de Vries, M. Doktoraal onderzoek Wageningen (1972).
- Laan, J. B. R. van der. H₂O, 7, 397 (1974).

