

Accumulatie van metalen in slib bij anaerobe zuivering van percolatiewater

Inleiding

In toenemende mate worden beheerders van zgn. gecontroleerde vuilstortplaatsen geconfronteerd met het probleem van verontreinigd percolatiewater. Dit percolatiewater ontstaat doordat het door de vuilstort sijpelende neerslagwater allerlei componenten opneemt uit het afval. De samenstelling en verontreinigingsgraad van het percolatiewater zijn afhankelijk van velerlei factoren, zoals: stort- en verdichtingsmethodiek, storthoogte, stortleeftijd, vochtgehalte en aard van het afval, etc. (tabel I).



H. M. C. KASPERS
Grontmij NV De Bilt



W. MOOLENAAR
SVA Amersfoort
Vanaf 31-7-1980
Grontmij NV De Bilt

Met name in de lage delen van Nederland en andere gebieden met een hoge grondwaterstand is besmetting van het grondwater en/of oppervlaktewater nabij de vuilstort niet denkbeeldig en zijn speciale voorzorgsmaatregelen noodzakelijk. Opvang en afvoer van percolatiewater naar een (bestaande) actiefslibinstallatie kan om de volgende redenen bezwaarlijk zijn:

1. Niet voldaan wordt aan de gestelde lozingsisen, met name ten aanzien van het zware metalengehalte.
2. Niet voorbehandeld percolatiewater stelt soms specifieke kwaliteitseisen aan het transportmateriaal.
3. Niet voorbehandeld percolatiewater kan door zijn samenstelling een nadelige invloed hebben op de aerobe biologische procesvoering (1, 2, 3) en/of de bestemmingsmogelijkheden van het zuiveringsslib.
4. Een vuilstort is veelal ver gelegen van

TABEL II - *Analysesresultaten van het toegevoerde influent in de adaptieperiode (duur 8 weken).*

Datum	Hoeveelheid l	pH	k20 $\mu\text{S/cm}$	COD mgO_2/l	TKN mg/l	Fe mg/l	Zn mg/l	Ni mg/l
30/3	10	5,4	11.900	30.800	1.200	700	15*	0,3*
13/4	10	5,7		22.600		600*	14*	0,25*
1/5	20	7,1	31.000	12.300	1.660	260	3,1	0,48
9/5	20	5,7	11.200	20.100	550	600	13,1	0,24
18/5	20	5,9	12.800	21.400	610	600	15,2	0,16
24/5	10	7,3	31.000	6.800	1.440	200	2,3	0,30

* Geschatte waarde.

de bestaande bebouwing waardoor in het algemeen hoge kosten voor een transportleiding noodzakelijk zijn.

5. Door de hoge vervuilingswaarde van het ruwe percolatiewater zijn de zuiveringslasten veelal hoog.

Een en ander is voor de SVA en Grontmij in de afgelopen jaren aanleiding geweest om een gezamenlijk onderzoek op laboratoriumschaal in te stellen naar de mogelijkheid van anaerobe zuivering van percolatiewater [4].

Uit dit onderzoek bleek een belangrijke COD-verwijdering en gasproductie, ook onder niet optimale temperatuurcondities (20 °C) mogelijk.

Tevens bleken ook metalen in belangrijke mate te worden verwijderd doordat deze via precipitatie en adsorptie in en aan de biomassa werden geaccumuleerd, waardoor in het effluent nog geringe concentraties aanwezig waren.

Door mechanische storingen in de proefperiode, met als gevolg sterke daling van zuiveringsrendement en gasproductie, kon de invloed van de metaalinhoud niet worden vastgesteld.

Hayes en Theis [5] stelden voor diverse metalen toxiciteitsgrenzen vast bij dosering van metaalsulfaten, terwijl De Walle et al. [6] bij de anaerobe zuivering van percolatiewater hoge metaalconcentraties konden verwijderen. Bij dit laatste onderzoek is echter de invloed op het zuiveringsrendement van het organische deel niet betrokken.

Uiteindelijk is een hoge accumulatie van metalen in de biomassa te verwachten. Doel van een gezamenlijke vervolgstudie op laboratoriumschaal van SVA en Grontmij is daarom geweest om vast te

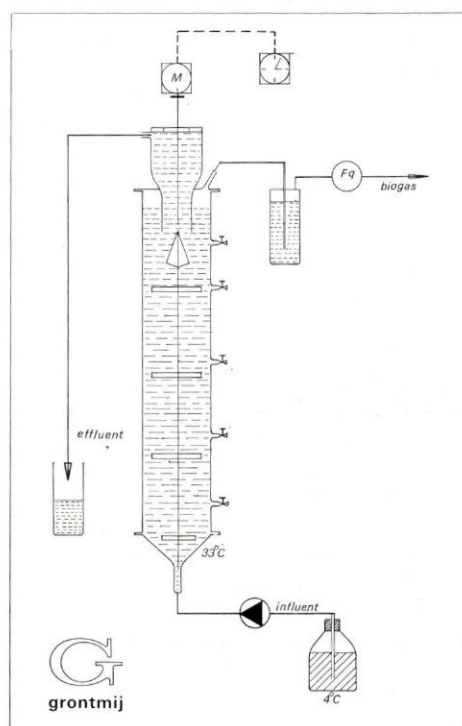
stellen, of de aanwezigheid van geaccumuleerde metalen een nadelige invloed heeft op het zuiveringsrendement bij anaerobe zuivering.

Uitvoerig onderzoek

In de adaptatieperiode (duur 8 weken) is slib gekweekt, uitgaande van slib afkomstig uit de slibgistingstanks van de rioolwaterzuiveringsinstallatie te Zeist. Dit slib is geadapteerd in een 181 Upflow Anaerobic Sludge Blanket (UASB) reactor bij 30 °C aan percolatiewater van het SVA-proefveld 2 op de vuilstort te Ambt-Delden.

Hierbij werd in een tijdsbestek van 41 dagen de verblijftijd teruggebracht tot 6 dagen. De hoeveelheid en samenstelling van het influent staan vermeld in tabel II. Vervolgens is een evenredig deel van het slib overgebracht in een 2,51 UASB reactor (zie flowsheet, afb. 1). Deze reactor was opgesteld in een broedstuf, zodat gedurende de gehele volgende proefperiode (duur 102 dagen) de temperatuur constant gehouden kon worden op 33 °C.

Afb. 1 - Proefopstelling proefperiode.



TABEL I - *Samenstelling percolatiewater (Bron SVA/2030).*

Locatie-leeftijd		Delden (I+II) 1 jr	Delden (I+II) 4 jr	Delden (III) 1 jr	Delden (III) 4 jr
Amm.-NH ₄	mg/l	37.600	26.200	63.000	74.000
CZV	mg/l	492	580	1.460	2.180
Cl ⁻	mg/l	2.160	1.080	3.730	8.190
SO ₄ ⁼	mg/l	850	—	1.020	1.750
Fe	mg/l	—	1.250	2.750	1.520
EC	$\mu\text{S/cm}$	21.500	11.000	41.000	57.000
pH		5,6	5,9	6,1	5,9

TABEL III - Analyseresultaten van influent en effluent in de proefperiode 1 juni - 10 september 1979 (duur 102 dagen).

	Nr. aantal dagen	1 12	2 14	3 9	4 7	5 14	6 14	7 14	8 18	Gemiddeld
	infl. x									
pH	effl. x	5,6 7,3	5,8 7,4	5,8 7,5	5,8 7,5	5,7 7,9	5,7 7,9	5,7 7,7	5,8 7,9	
k20 μ S/cm	x		13.600 10.500	12.000 ,	12.000 10.600	12.400 9.980	13.000 9.620	13.000 10.400	13.600 10.400	
COD mg O/l	x	23.900 2.210	23.300 2.460	25.200 1.870	25.200 1.730	25.500 1.340	26.200 1.580	26.200 2.180	25.400 2.200	25.100 1.980
Kjeldahl-N mg/l	x	630 130	830 590	700 600	700 600	690 560	660 560	660 610	710 630	700 540
Vetzuren meq/l	x	139 28	212 15	223 4	223 13	143 5	188 5	188 8	180* 8	190 11
Alkaliteit meq/l	x		68	72	72	75	129	130 83	82	
Fe mg/l	x	670 11,5	550 8,7	790 9,5	790 9,3	790 10,5*	870 11,8	870 13,5	780 11,2	760 10,9
Zn mg/l	x	11,5 0,36	14,5 0,82	16,1 0,71	16,1 0,31	16,1 0,90*	23,2 2,5**	23,2 0,24	8,4 0,22	16,1
Ni mg/l	x	0,2 0,15	0,2 0,07	1,6 1,45	1,6 0,87	1,6 0,93*	1,0 0,97	1,0 1,92	2,7 1,95	1,3 1,09

* Geschatte waarde.

** Mogelijke fout in monstername.

Het influent was opgeslagen in een koelkast bij 4 °C en werd door middel van een slangenpomp naar de reactor overgebracht. De doseersnelheid bedroeg ongeveer 400 ml/24 h.

De samenstelling van het influent en het effluent is 8 maal bepaald als gemiddelde per tijdsinterval.

Het effluent is daarbij telkenmale volledig opgevangen. Na homogeniseren is een steekmonster genomen ter bepaling van de samenstelling. De resultaten staan vermeld in tabel III.

Gedurende de proefperiode is achtmaal slib afgetapt. De eerste driemaal via het onderste aftappunt, uitsluitend met de bedoeling het surplusslib te spuien. De samenstelling van het slib staat vermeld in tabel IV.

Het ontwikkelde gas is niet op samenstelling onderzocht, doch theoretisch bepaald. Zie hiervoor hoofdstuk 4 van deze rapportage. Na beëindiging van de proef is de verdeling van de metaalconcentraties



TABEL V - Analyseresultaten van het slib op verschillende hoogte in de reactor na afloop van de proefperiode.

Plaats	Afgetapt ml	Droge stof g/l	Fe mg/kg	Zn mg/kg	Ni mg/kg
A	790	7,3	22.400	450	947
B	650	8,7	43.900	770	280
C	560	26,5	107.000	1.770	227
D	435	319	118.000	2.180	214
Mix	totaal	67,8	106.000	1.830	203

TABEL VI - Overzicht resultaten anaerobe zuivering in de proefperiode.

	Debiet ml	Debiet ml/dag	Gaspro- duktie l	Vol. bel. kg COD/m ³ . dag	% Zuiveringsrendement					Gas m ³ /kg Δ COD
					COD	TKN	Fe	Zn	Ni	
1	4.390	366	26,3	3,5	91	79	98	97	32	0,28
2	5.970	426	59,7	4,0	89	27	98	94	65	0,48
3	3.260	362	43,5	3,7	93	14	99	96	28	0,57
4	2.780	397	39,6	4,0	93	14	99	98	46	0,61
5	5.625	402	77,8	4,1	95	19	99	94	42	0,57
6	5.360	383	76,2	4,0	94	15	99	89	5	0,58
7	6.180	441	78,9	4,6	92	8	98	99	0	0,53
8	6.860	381	89,6	3,9	91	11	99	97	27	0,51
Σ	40.400	$\bar{x}$ 396	Σ 492	$\bar{x}$ 4,0	$\bar{x}$ 92	$\bar{x}$ 23	$\bar{x}$ 99	$\bar{x}$ 96	$\bar{x}$ 31	$\bar{x}$ 0,52

Gemiddelde verblijftijd 6,3 dagen bij 33 °C.

over de hoogte van de reactor bepaald, door per aftappunt het slib te analyseren. De resultaten staan vermeld in tabel V.

Resultaten en discussie

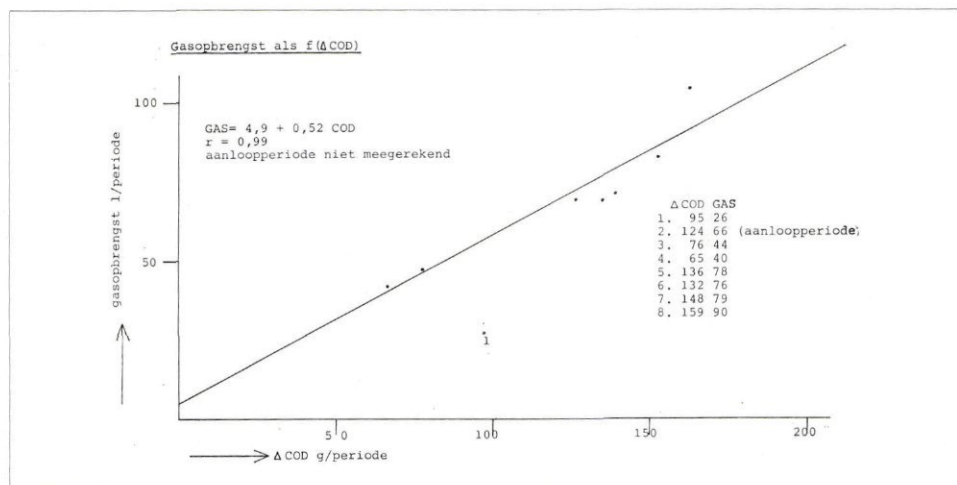
In tabel VI is een overzicht gegeven van de in de proefperiode bepaalde rendementen. Hieruit is te zien, dat na een korte aanlooptijd het COD-zuiveringsrendement ruim boven 90 % ligt bij een gasopbrengst van 0,5 - 0,6 m³ per kg verwijderd COD (Δ COD).

De gemiddelde gasopbrengst bedraagt 0,52 m³/kg Δ COD. Aan de hand van de resultaten, behaald onder de geldende proefomstandigheden, blijkt er een lineair verband te bestaan tussen belasting en gasopbrengst (zie grafiek, afb. 2). Uit deze grafiek is te zien, dat het optimum nog niet is bereikt (de lijn buigt dan af). Dit houdt in, dat onder de gevoerde omstandigheden de volumebelasting van 4 kg COD/m³ . dag nog kan worden opgevoerd. Vanaf het derde tijdsinterval is het metaalgehalte in het slib (op droge stofbasis) ca.

TABEL IV - Analyseresultaten van het gespuide slib in de proefperiode.

Nr	Spui ml	Droge stof g/l	Fe mg/kg	Zn mg/kg	Ni mg/kg
0		31,5	22.000	110	50
1		43,9	58.000	3.300	110
2	112	54,5	87.000	2.900	90
3	449	66,1	98.000*	3.100	110*
4	300	64,2	105.000	3.200	220
5	720	60,6	102.000	4.900	90
6	607	38,6	101.000	2.400	60
7	616	22,5	89.000	1.800	210
8	794	17,4	95.000	1.600	220

* Geschatte waarde.



Afb. 2 - Gasopbrengst als f (Δ COD).

10 % gebleven door middel van spuien van surplusslib.

In de vervolgperiode van ca. 67 dagen is 27 l influent toegevoegd, overeenkomend met ca. 11 maal de reactorinhoud.

Gedurende dit tijdsbestek is geen nadelig effect van de aanwezige metalen aangetoond. Zie hiervoor zuiveringsrendement en gasopbrengst in tabel VI.

Eveneens vanaf het derde tijdsinterval is geconstateerd, dat het slib ongewoon snel uitzakt. Dit is te zien aan de droge stofcijfers van tabel V, bij verschillende hoogten in de reactor. Door het snelle uitzakken van het slib, gecombineerd met de hoge metaalconcentraties in de reactor lijkt het mogelijk door het spuien van surplusslib tevens de metaalconcentratie op een vaste waarde te houden.

Gemiddeld over de gehele proefperiode bedroeg de slibaanwas 0,269 kg/kg Δ COD. Gecorrigeerd voor het ijzerneerslag (als hydroxide) bedroeg de slibaanwas 0,204 kg/kg Δ COD.

In percolatiewater zijn veel metalen aanwezig, ijzer, zink en nikkel zijn geanalyseerd. IJzer wordt voor 99 % verwijderd. Zink voor 96 %. Nikkel blijkt onder de gevoerde proefomstandigheden nauwelijks tot niet te worden vastgelegd in het slib. De reden van dit verschijnsel dient nader te worden bestudeerd.

Schatting van de gassamenstelling op basis van de samenstelling aan lagere carbonzuren in het percolatiewater in relatie met de gasopbrengst

In een periode voorafgaande aan het bovenstaande onderzoek is maandelijks het gehalte aan lagere carbonzuren bepaald in identiek percolatiewater (afkomstig van proefveld 2). De bepaling heeft langs gaschromatische weg plaatsgevonden volgens een door de SVA ontwikkelde analytische

procedure, met behulp van een kolom:

Carbopack B/3 % Carbowax 20M/0,5 % H₃PO₄.

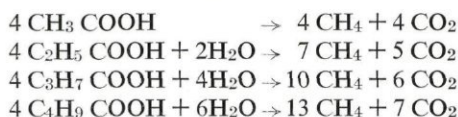
Alhoewel scheiding in isomeren mogelijk is, worden in tabel VII de resultaten samengevoegd naar onvertakte zuren weergegeven.

TABEL VII - Samenstelling percolatiewater naar onvertakte zuren (g/l).

Datum	C ₂	C ₃	C ₄	C ₅	COD mg/l	% aandeel zuren
jan. '78	5,6	2,7	4,7	1,4	36100	59
febr.	6,8	3,4	4,9	1,4	37100	66
maart	4,5	2,2	3,6	1,2	28000	61
april	5,4	3,0	4,9	1,6	36200	62
mei	5,4	3,0	4,9	1,5	31500	71
juni	5,6	3,1	5,1	1,6	35400	66
$\bar{x}$	6,5	2,9	4,7	1,5	34100	64
s	0,7	0,4	0,5	0,2	3600	7

Het gemiddelde aandeel van de zuren in de COD bedraagt 64 %. Aangezien het COD-zuiveringsrendement 92 % bedraagt, blijkt hieruit, dat het merendeel van de overige organische verbindingen anaeroob kunnen worden afgebroken.

Indien wordt aangenomen, dat deze overige verbindingen welke zijn afgebroken na hydrolyse en verzuring ongeveer eenzelfde verdeling te zien geven over C₂-C₅ zuren, dan kan de totale theoretische gasopbrengst worden berekend uit:



Op basis van het gemiddelde gehalte aan carbonzuren in de COD-waarde en op basis van de gemiddelde samenstelling kan dan de gasopbrengst tijdens het anaerobe percolatiewateronderzoek worden berekend. Indien de aanlooperperiode buiten beschou-

wing wordt gelaten, betekent dit theoretisch:

121 l methaan
89 l koolzuur

totale
gashoeveelheid 210 l /l reactorinhoud
methaangehalte 57 %.

De feitelijke gasopbrengst bedroeg 193 l/l reactorinhoud, dat is 92 % van de theoretische waarde. Ofwel deze 8 %-afwijking valt binnen de waargenomen spreiding aan lagere carbonzuren (10,9 %).

Met een gedeelte van het in het onderzoek gebruikte slib is ook een andere vergistingsproef verricht aan percolatiewater. Bij deze proef bleek het methaangehalte in het gas te variëren tussen 56-59 %, hetgeen overeenkomt met de theoretisch berekende waarde.

Samenvatting en naschrift

De proeven zijn uitgevoerd in een 2,5 l UASB reactor. Als influent diende het percolatiewater van het SVA-proefveld 2 te Ambt-Delden. De duur van de proef was 102 dagen na adaptatie.

Reactorparameters:	$\bar{x}$	s
temperatuur	33	°C
verblijftijd	6,4	0,4 dagen
volumebelasting	4,0	0,3 kg COD/m ³ . dag
gasopbrengst	0,52	0,10 m ³ / kg Δ COD (ca. 57 % CH ₄)
zuiveringsrendement		
COD	92	2 %
TKN	23	23 %
Fe	99	0,5 %
Zn	96	3 %
Ni	31	21 %

Slibtoename gedurende de proefperiode: 0,269 kg/kg Δ COD. Indien wordt gecorrigeerd voor de toename veroorzaakt door het ijzerneerslag, dan bedraagt de slibtoename 0,204 kg/kg Δ COD.

Gedurende de proefperiode is ruim 16 maal de reactorinhoud aan influent toegevoerd. Het met metalen verrijkt slib zakt sneller dan gebruikelijk uit. Hierdoor wordt het spuien van surplusslib vereenvoudigd. Het spuien kan zodanig plaatsvinden, dat het gehalte aan Fe + Zn (op droge stofbasis) op ca. 10 % gehandhaafd blijft.

Gedurende de proefperiode is geen nadelige invloed aangetoond van de metaalaccumulatie. Dit komt tot uiting in het COD-zuiveringsrendement en in de gasopbrengst. Deze parameters vertonen slechts geringe schommelingen over de gehele proefperiode.

Gezien de veelbelovende resultaten van de laboratoriumonderzoeken en dankzij een subsidietoewijzing door het Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne, is Grontmij in maart 1980 een maximaal

3 jaar durende studie op semi-technische schaal gestart teneinde te komen tot een optimale procesontwerp en procesvoering bij wisselende hoeveelheden en kwaliteiten percolatiewater. Bij deze studie wordt gebruik gemaakt van een mobiele UASB reactor met een inhoud van 6 m³.

Literatuur

1. Mededelingen SVA.
2. Boyle C. C. en Ham, R. K. *Biological treatability of landfill leachate*. Journal WPCF, Vol. 46, no. 5 (1974) pp. 860-872.
3. Stegmann, R. und Ringeltaube, J. *Verregnen von biologisch gereinigtem Sickerwasser auf der Deponieoberfläche*. Müll und Abfall H IV (1978), pp. 103-109.
4. Kaspers, H. M. C. en Van Engers, L. E. *Anaerobe zuivering van percolatiewater*. Technisch Maandblad voor Gemeentereiniging C.A. (69) 1978, no. 10, blz. 147-153.
5. Hayes, T. D. en Theis, T. D. *The distribution of heavy metals in anaerobic digestion*. Journal WPCF, january 1978, p. 64-74.
6. De Walle, F. B., Chian, E. J. K. en Brush, J. *Heavy metal removal with completely mixed anaerobic filter*. Journal WPCF Vol. 51, no. 1 (1979) pp. 22-36.
7. Lawrence, A. W. en McCarty, P. L. *Kinetics of methane fermentation in anaerobic treatment*. Journal WPCF Vol. 41, no. 2 (1969).

