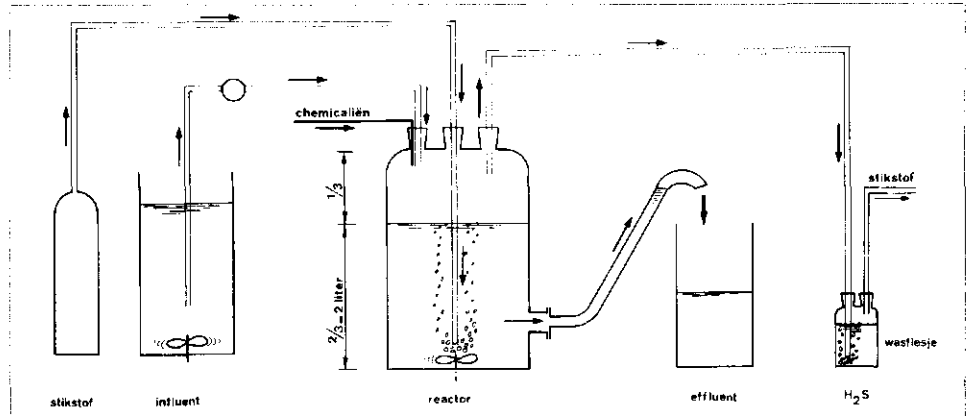


Deel 2: Onderzoek op laboratoriumschaal naar de sulfideontwikkeling in afvalwater en de bestrijding daarvan

1. Inleiding

Naar aanleiding van de stankproblemen bij zuiveringsinstallaties, zoals behandeld in het eerste artikel (1) over stankbestrijding, is door de afdeling laboratorium van de technische dienst eind 1974 gestart met een onderzoek op laboratoriumschaal naar de sulfide-ontwikkeling in aanrottend afvalwater en de bestrijding daarvan. In dit artikel zullen de resultaten van het uitgevoerde laboratoriumonderzoek worden besproken. Voor de literatuur en de achtergronden van de sulfide-ontwikkeling in



Afb. 1 - Anaerobe reactor (principe schema).



IR. A. E. VAN GIFFEN
Hoogheemraadschap van de
Uitwaterende Sluizen in
Kennemerland en Westfriesland

afvalwater wordt hier verwezen naar het eerste artikel.

2. Doel en opzet

Binnen het bereik van de praktische mogelijkheden was de opzet van het laboratoriumonderzoek:

- de nabootsing van de tot stankontwikkeling aanleiding gevende anaerobe processen in afvalwater;
- het vaststellen van de invloed van de variabelen verblijftijd en afvalwaterconcentratie op de omvang van de sulfide-ontwikkeling;
- het beproeven van een aantal van de meest veelbelovende stankbestrijdingsmaatregelen.

Daartoe zijn in een continu bedreven (volledig) gemengde anaerobe reactor sulfideproducties uit afvalwater gemeten bij de volgende behandelingsvariabelen:

- afvalwaterconcentratie (als CZV);
- verblijftijd;
- dosering van waterstofperoxide (H_2O_2);
- dosering van tweewaardige ijzerzouten (in de vorm van beitszuur);
- dosering van chloor (in de vorm van NaOCl).

3. Materiaal en methodes

In afb. 1 is het principeschema van de anaerobe reactor, bestaande uit een Wouffse fles van 3 l inhoud, gegeven. Afvalwater- en chemicaliën-doseringen vonden plaats door middel van slangpompjes.

De dosering van chemicaliën vond plaats, zodanig dat het volume van de chemicaliën-oplossing in mindering werd gebracht op het

afvalwatervolume, zodat de verblijftijd constant bleef. De door de chemicaliën-oplossing veroorzaakte vermindering van het afvalwatervolume werd gecompenseerd door een evenredige verhoging van de CZV-concentratie van het afvalwater. De voeding bestond uit ruw, overwegend huishoudelijk afvalwater dat vooraf zo goed mogelijk op de gewenste CZV-concentratie werd gebracht; in een aantal experimenten werd de CZV-concentratie kunstmatig verhoogd door opmengen met hoog geconcentreerd industrieel afvalwater.

Onder continu doorleiden van stikstofgas (N_2) werd het afgas uit de reactor door wasflesjes met zinkacetaat ($ZnAc$) geleid, waarin het gevormde H_2S wordt vastgelegd als zinksulfide (ZnS); het gehalte aan gevormd sulfide kan vervolgens jodometrisch worden bepaald.

Bijna dagelijks werden bepaald:

- sulfidegehalte in afgas, influent en effluent van de reactor;

— CZV, pH en bezinksel in influent en effluent van de reactor.

Incidenteel werden sulfaatgehalten in influent en effluent bepaald ten behoeve van het opstellen van S-balansen.

Alle experimenten zijn uitgevoerd bij kamertemperatuur ($20 \pm 0,5$ °C).

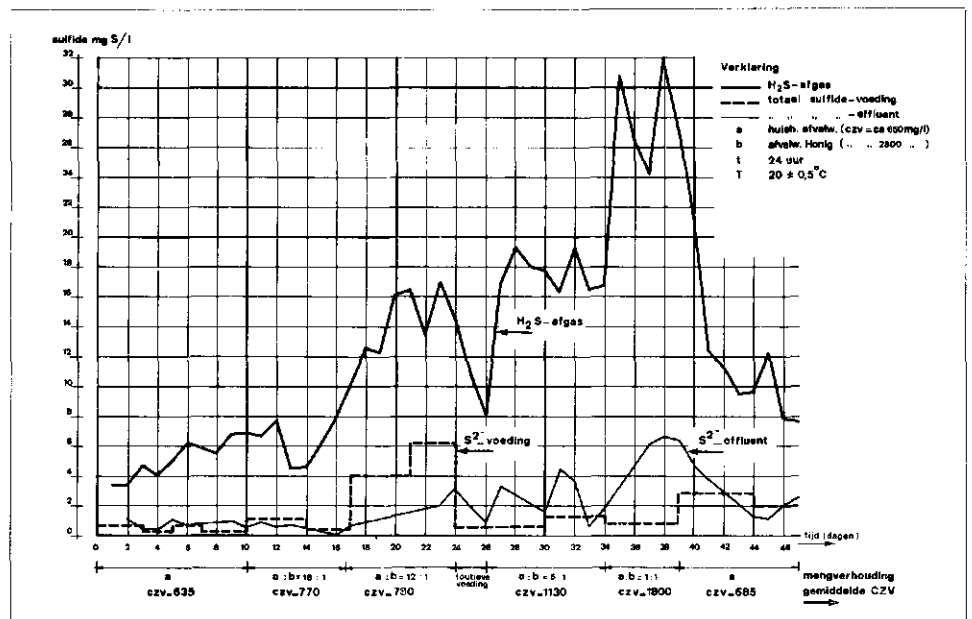
4. Resultaten

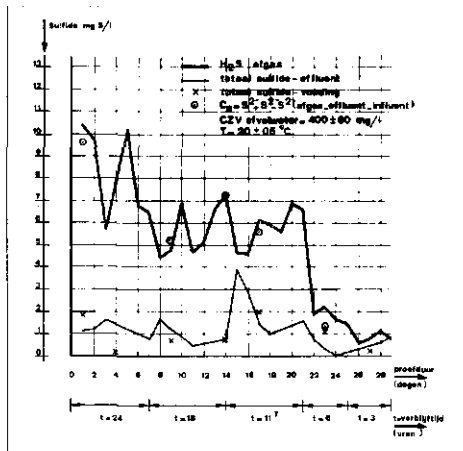
a. Algemeen

Het opstarten van de reactor verliep snel, binnen enkele dagen was reeds sprake van een behoorlijke H_2S -productie.

Dit wijst op een snelle ontwikkeling en de aanwezigheid in het afvalwater van een sulfaatreducerende bacterieflora. Spoedig ontwikkelde zich een zwartgraauwe slijmlaag op de wand en bodem van de reactor en na verloop van tijd zette zich een laagje slib op de bodem van de reactor af. Tijdens de proeven werd stelselmatig een pH-verhoging van het effluent ten opzichte

Afb. 2 - Sulfide ontwikkeling in afhankelijkheid van de CZV afvalwater.





Afb. 3 - Sulfide ontwikkeling in afhankelijkheid van de verblijftijd.

van het influent vastgesteld (0,3 - 1,6 pH-eenheden), het gevolg van

- het uitdrijven van het H₂S-gas;
- het uitdrijven van CO₂;
- de sulfaatreductie-reactie die een pH-verhoging tot gevolg heeft.

Tevens werd een behoorlijke CZV-reductie vastgesteld (ca. 30-40 % bij een verblijftijd t = 24 uur en ca. 25 % bij t = 3 uur), deels als gevolg van anaerobe omzettingprocessen, deels door een gedeeltelijke retentie van bezinkbare delen in de reactor.

b. Invloed van de afvalwaterconcentratie (CZV) op de sulfide-ontwikkeling (C_s)

Afb. 2 laat het verloop van de sulfide-ontwikkeling zien in afhankelijkheid van de geïnduceerde afvalwaterconcentratie (als CZV) bij constante verblijftijd (ca. 24 uur) en temperatuur (20 ± 0,5 °C). Het gevonden rechtlijnige verband laat zich mathematisch goed beschrijven met de vergelijking:

$$C_s = 0,019 CZV - 2,6 \text{ (St.afw.} = 3,5) \text{ (1)}$$

waarin:

$$C_s = S^{2-}_{\text{afgas}} + S^{2-}_{\text{effluent}} - S^{2-}_{\text{influent}}$$

= toename sulfideconcentratie (mg S/l).
CZV = CZV afvalwater (mg/l).

N.B. S²⁻_{afgas} is de absolute hoeveelheid gevormd H₂S (als S) gedeeld door het bijbehorende afvalwaterdebiet.

c. Invloed van de verblijftijd (t) op de sulfide-ontwikkeling (C_s)

Afb. 3 laat het verloop van de sulfide-ontwikkeling zien in afhankelijkheid van de verblijftijd t bij constante afvalwaterconcentratie (CZV = 400 ± 60 mg/l) en temperatuur (20 ± 0,5 °C). Het gevonden rechtlijnige verband is gegeven in afb. 4 en laat zich mathematisch goed beschrijven door de vergelijking:

$$C_s = 0,39 t - 0,1 \text{ (St.afw.} = 1,6) \text{ (2)}$$

waarin:

$$C_s = S^{2-}_{\text{afgas}} + S^{2-}_{\text{effluent}} - S^{2-}_{\text{influent}}$$

= toename sulfideconcentratie (mg S/l).
t = verblijftijd (uren).

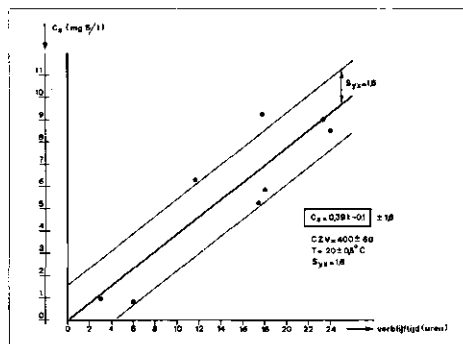
d. Invloed chemicaliën-dosering op de sulfide-ontwikkeling

Waterstof-peroxide

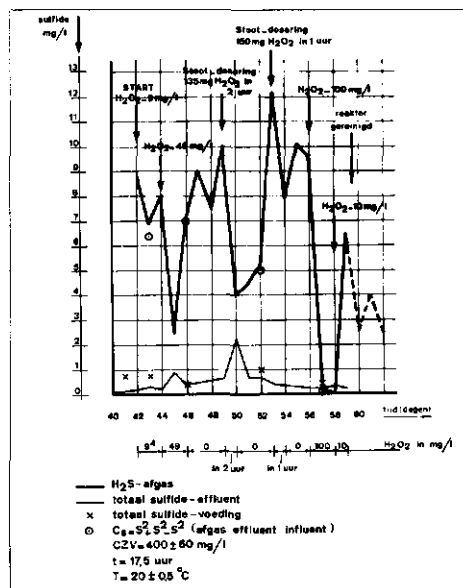
Uit afb. 5 blijkt dat eerst bij zeer hoge continue dosering van 100 mg H₂O₂/l afvalwater (ca. 10 mg H₂O₂/mg S²⁻ = ca. 10 x molecuair H₂O₂/S), overeenkomend met 47 mg O₂/l afvalwater, de sulfide-ontwikkeling geheel onderdrukt wordt bij de gegeven procescondities. Bij de daaropvolgende lagere dosering van 10 mg H₂O₂/l afvalwater nam de sulfide-ontwikkeling onmiddellijk weer toe, zodat niet gesproken kan worden van een lange-duur effect van de hoge dosering.

Ijzerdosering

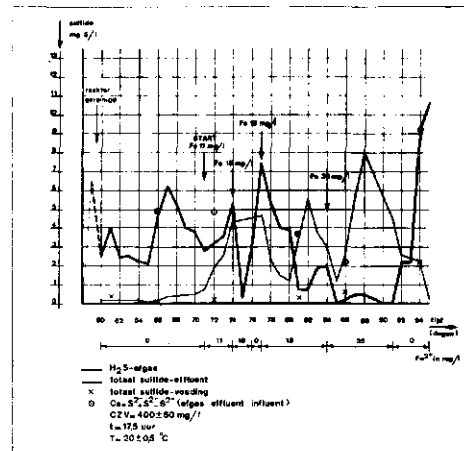
Afb. 6 laat zien dat de dosering van tweewaardige ijzertzouten (als 30 gew. % FeCl₂-beitszuur) zeer effectief is bij het onderdrukken van de H₂S-ontwikkeling uit afvalwater. Onder de gegeven proces-



Afb. 4 - Verband sulfideontwikkeling verblijftijd.



Afb. 5 - Invloed H₂O₂ dosering op de H₂S ontwikkeling.

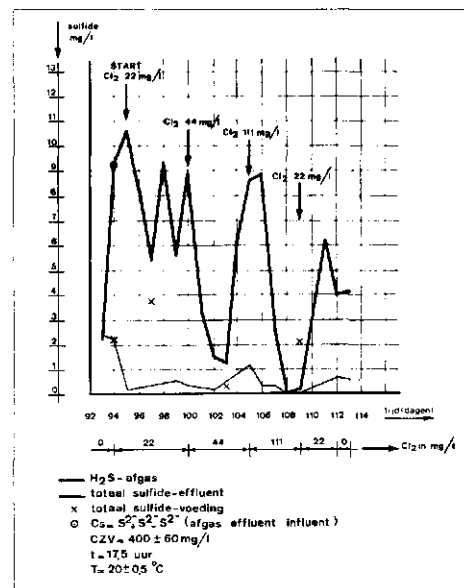


Afb. 6 - Invloed ijzerdosering op de H₂S ontwikkeling.

condities (CZV = ca. 400 mg/l, t = 17,8 uur, T = 20 ± 0,5 °C) werd bij een Fe²⁺-dosering van 35 mg Fe²⁺/l (dat is ca. 4,4 mg Fe²⁺/mg S²⁻ = ca. 2,5 x stoichiometrisch Fe/S) een vrijwel volledige terugdringing van H₂S uit het afgas bereikt. De afname van het H₂S-gehalte in het afgas ging logischerwijs gepaard met een doorgaans rechtevenredige toename van het gehalte aan (chemisch) gebonden sulfide in het effluent van de reactor. De in de reactor gevormde S²⁻-ionen worden kennelijk chemisch gebonden aan de ijzerionen tot het zeer slecht oplosbare FeS (oplosbaarheidsproduct: pS = 17,2), waardoor geen of weinig H₂S meer kan ontwijken uit de waterfase.

Chlorering

Uit afb. 7 blijkt dat eerst bij zeer hoge doseringen van 111 mg Cl₂/l afvalwater (ca. 11 mg Cl₂/mg S²⁻ = ca. 5 x molecuair



Afb. 7 - Invloed Cl₂ dosering op de H₂S ontwikkeling.

TABEL I - Sulfaatbalans anaerobe reactor.

1	2	3	4	5	6	7
Datum	Q (l/etm.)	T (uren)	influent SO ₄ -S (mg S/l)	effluent SO ₄ -S (mg S/l)	berekende SO ₄ -verw. (mg S/l)	gemeten sulfi- detoename C _s (mg S/l)
27-1	2,0	24	46,6	27,2	19,4	9,6
8-2	2,7	18	53,3	37,0	16,3	7,3
16-2	4,0	12	45,0	35,5	9,5	5,6
20-2	8,0	6	48,3	46,0	2,3	1,4
2-3	2,0	24	42,0	29,7	12,3	9,9

Cl₂/S), overeenkomend met 50 mg O₂/l afvalwater, de sulfide-ontwikkeling geheel onderdrukt kan worden. Bij de daaropvolgende lagere dosering van 22 mg Cl₂/l (1 x moleculair) nam de sulfide-ontwikkeling onmiddellijk weer toe, zodat niet gesproken kan worden van een lange-duur effect van de hoge dosering.

e. Sulfaatbalans

In tabel I zijn de resultaten van de periodiek opgestelde sulfaat-balansen van de anaerobe reactor gegeven.

Uit de opgestelde sulfaatbalansen blijkt dat de verwijderde hoeveelheid sulfaat, uitgedrukt als S (kolom 6) steeds groter is dan de gemeten sulfidetoename (kolom 7). Waarschijnlijk is er sprake van verliezen aan het vluchtige H₂S via het effluent en van de vorming van tussenproducten, zoals sulfiet (SO₃²⁻), thiosulfaat (S₂O₃²⁻) en elementaire zwavel (S), welke niet volledig meegenomen worden in de uitgevoerde sulfaat- en sulfidebepalingen.

Wel kan gevoegelijk worden aangenomen dat de gemeten sulfide-ontwikkeling vrijwel geheel toe te schrijven is aan de reductie van het anorganische sulfaat (SO₄²⁻).

5. Conclusies

Met enig voorbehoud ten aanzien van het reactortype (volledig gemengd), het schaal-effect (laboratoriumschaal) en de algemene proefopzet (kamertemperatuur, doorleiden van N₂-gas, constante afvalwaterconcentraties en/of doseringen e.d.) kunnen uit de uitgevoerde laboratoriumexperimenten de volgende verbanden worden afgeleid:

— een rechtlijnig verband tussen de afvalwaterconcentratie (als CZV) en de omvang van de sulfide-ontwikkeling uit dat afvalwater bij constant houden van de verblijftijd (24 uur) en temperatuur (20 °C);

— een rechtlijnig verband tussen de hydraulische verblijftijd en de omvang van de sulfide-ontwikkeling uit afvalwater bij constant houden van afvalwaterconcentratie (CZV = ca. 400 mg/l) en de temperatuur (20 °C).

De gevonden verbanden stemmen op deze

punten goed overeen met uit de literatuur bekende empirische formules die de toename van het sulfidegehalte tijdens het transport van afvalwater door een persleiding beschrijven.

Uit de opgestelde sulfaatbalansen is af te leiden dat de sulfide-ontwikkeling in de anaerobe reactor vrijwel geheel toe te schrijven is aan de reductie van het anorganische sulfaat (sulfaatreductie).

Met hetzelfde voorbehoud als boven kunnen uit de laboratorium-experimenten de volgende meest veelbelovende oplossingen voor het onderdrukken van H₂S-ontwikkeling uit aanrottend afvalwater worden afgeleid:

direct — de dosering van tweewaardige ijzertzouten, de verkorting van de verblijftijd en de verdunning van het afvalwater;

indirect (uit de experimenten met waterstofperoxide- en chloordoseringen) — het inbrengen van zuurstof.

Voor de zorgvuldige uitvoering van het onderzoek gaat mijn dank uit naar het personeel van het laboratorium te Edam en in het bijzonder naar de heren C. J. M. Brederode en P. H. Nordman.

Literatuur

1. Gast, M. K. H., Giffen, A. E. van. *Bestrijding stankbezwaaar op de RZ1 Beemster. Ervaringen, beproevingen, verwachtingen*. H₂O nr. 23, 1976. Blz. 469 t/m 478.

