

# pH-berekeningen in actief slib

## Samenvatting

Tijdens de biologische zuivering van afvalwater treden vaak wijzigingen op in de pH. Deze worden veroorzaakt door verschuivingen in het koolzuur-evenwicht als gevolg van biochemische en fysische processen. Een analyse van deze processen levert, samen met het verband tussen pH en alkaliniteit, de basis voor een aantal rekenmodellen. Indien de condities variabel zijn kan de pH uitgerekend worden met een digitale rekenmachine waarvoor een dynamisch model gesimuleerd is. Bij statische condities kan de zich in het actief slib in te stellen pH eenvoudig met de hand worden uitgerekend.

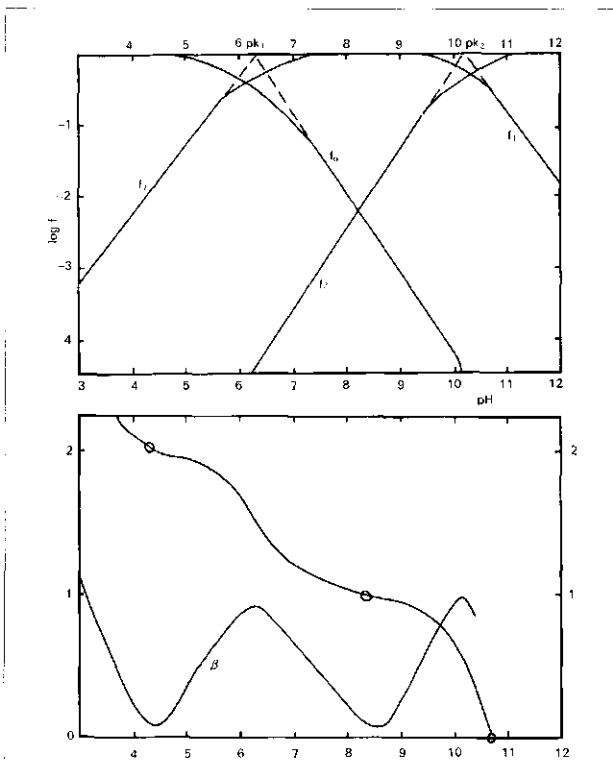
## I. Inleiding

In veel landen bestaan lozingsvergunningen waarin ook beperkingen ten aanzien van de pH van het afvalwater zijn opgenomen. Omdat zowel hoge als lage pH waarden schadelijk kunnen zijn voor o.a. levende organismen, wordt meestal zowel een bovengrens als een ondergrens aangegeven waarbinnen de pH van te lozen afvalwater moet blijven. In ons land wordt deze eis veelal door een waterschap gesteld en onverkort doorgegeven (b.v. via een gemeente) aan bedrijven en instellingen.

Omdat echter vooral alkalisch afvalwater bij biologische zuivering geheel of gedeeltelijk geneutraliseerd kan worden, is de normstelling vaak onvoldoende genuanceerd. Een formulering op basis van pH houdt geen rekening met het feit dat de capaciteits grootheden aciditeit en alkaliniteit van een influent veel belangrijker zijn voor de

Afb. 1a - Geïoniseerde fracties als functie van de pH voor het koolzure systeem.  $f_0 = \text{CO}_2$ ,  $f_1 = \text{HCO}_3^-$ ,  $f_2 = \text{CO}_3^{2-}$

Afb. 1b - Titratiekromme voor soda en buffercapaciteit  $\beta$  in het koolzure systeem.



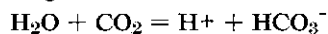
vraag hoe hoog de pH in het effluent zal zijn dan de pH van het influent. Zo hebben b.v. een NaOH oplossing van 1 mmol per L en een soda-oplossing van 10 mmol per L beide een pH van 11, maar voor neutralisatie van de laatste oplossing is 20 maal zoveel zuur nodig.

Hoewel verspreid in de literatuur wel een aantal gegevens te vinden zijn over afzonderlijke factoren die de pH in actief slib beïnvloeden, ontbrak tot op heden een meer complete en samenhangende studie. Onderstaande beschouwing probeert hierin enigszins te voorzien.

## II. Beschrijving van de pH

In rioolwater en dus ook in actief slib bevinden zich vele zouten van sterke en zwakke zuren. Van overwegend belang voor de pH is echter meestal wel het koolzure stelsel. Dit geldt ook voor het rioolwater van Enschede, waarop de hieronder vermelde experimentele resultaten betrekking hebben. Ondanks het hierin voorkomende fosfaatgehalte van soms meer dan 50 mg per L was meer dan 90 % van de alkaliniteit toe te schrijven aan carbonaten en/of bicarbonaten.

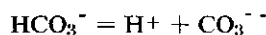
In afb. 1a wordt het verband aangegeven tussen de relatieve hoeveelheden  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$  en  $\text{CO}_3^{2-}$  in water als functie van de pH. Deze waarden zijn enigszins afhankelijk van de temperatuur en de ionensterkte (een maat voor het gehalte aan opgeloste zouten). Zowel een hogere temperatuur als een hogere ionensterkte veroorzaken een verdergaande ionisatie van zowel koolzuur:



met als evenwichtsvoorwaarde:

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]}$$

als van bicarbonaat:



met als evenwichtsvoorwaarde:

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

Daar de concentratie van  $\text{H}_2\text{CO}_3$  ongeveer 600 maal kleiner is dan die van opgelost  $\text{CO}_2$ , wordt in de evenwichtsformuleringen meestal  $[\text{CO}_2]$  geschreven.

In afb. 1b is de titratiecurve weergegeven van het koolzure systeem en ook de buffercapaciteit. De buffercapaciteit wordt gedefinieerd als de helling van de titratiecurve:

$$\beta = \frac{d(\text{alkaliniteit})}{d(\text{pH})}$$

en stelt de weerstand van het systeem tegen pH veranderingen als gevolg van het toevoegen van zuur of base voor. Deze buffercapaciteit is dus zeer belangrijk wanneer het om pH veranderingen gaat. Hoe hoger de totaal aanwezige hoeveelheid  $c_T$  van zowel vrij als gebonden kooldioxyde is, des te hoger is de buffercapaciteit. Afgeleid kan worden dat:

$$\beta = 2,3 ([\text{H}^+] + [\text{OH}^-] + c_T [f_1 (f_0 + f_2) + 4 f_0 \cdot f_2])$$

waarbij een maximum waarde optreedt bij de pH waarde waarbij  $f_0 = f_1$  en ook bij  $f_1 = f_2$ , dat wil zeggen wanneer de bicarbonaat-concentratie gelijk is aan de koolzuur-

concentratie resp. de carbonaat-concentratie. Anders uitgedrukt: bij  $pH = pK_1$  en bij  $pH = pK_2$ .  $pK$  stelt de negatieve logaritme van de evenwichtsconstante voor. Bij een temperatuur van 20 °C en een gebruikelijke ionensterkte liggen deze waarden bij  $pH = 6,3$  resp.  $pH = 10,1$ .

Een minimum heeft de buffercapaciteit bij  $pH = 8,2$ . Hierbij is  $f_0 = f_2$  wat betekent dat de oplossing „zuiver” bicarbonaat bevat.

Voor berekening van de  $pH$  kunnen nu de ionisatie-evenwichten van koolzuur als uitgangspunt dienen:

$pH = 6,3 + \log [HCO_3^-] - \log [CO_2]$  voor  $pH < 8,2$  en  
 $pH = 10,1 + \log [CO_3^{2-}] - \log [HCO_3^-]$  voor  $pH > 8,2$ .

Omdat de alkaliniteit in rioolwater in hoofdzaak bepaald wordt door het gehalte aan (bi-)carbonaat kan men omgekeerd de gehalten aan carbonaat en bicarbonaat bij benadering bepalen door de  $p$ - en  $m$ -waarden te meten. Weliswaar introduceert men dan fouten doordat met name ook fosfaten meebepaald worden, maar gezien de graad van nauwkeurigheid die men kan verwachten voor  $pH$  berekeningen in rioolwater lijkt dit bezwaar niet onoverkomelijk. In het algemeen zal ook geen hoge nauwkeurigheid gewenst worden. Het grote voordeel van correlatie met alkaliniteten is dat men zo aansluit bij in de praktijk bekende en veel gebruikte grootheden.

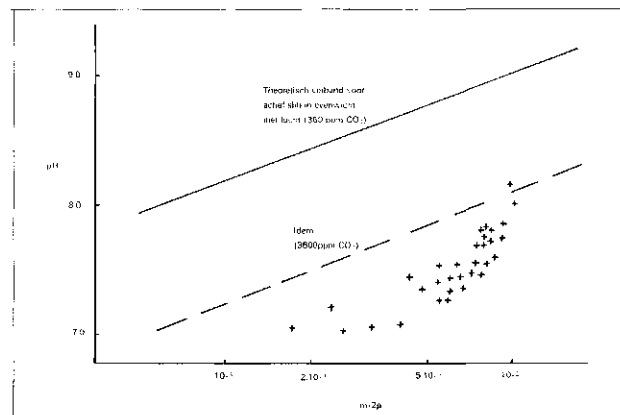
Door, zoals ook in de Standard Methods is aangegeven, de  $p$ -alkaliniteit aan  $OH^-$  en  $CO_3^{2-}$  toe te schrijven en de  $m$ -alkaliniteit aan  $OH^- + 2 CO_3^{2-} + HCO_3^-$  komt men tot het volgende rekenschema:

Uitkomst titratie	$OH^-$ alkal. maeq./l	$CO_3^{2-}$ alkal. maeq./l	$HCO_3^-$ alkal. mval./l
$p = 0$	0	0	$m$
$p < 0,5 m$	0	$2p$	$m - 2p$
$p = 0,5 m$	0	$2p$	0
$p > 0,5 m$	$2p - m$	$2(m - p)$	0
$p = m$	$m$	0	0

$p$  is het aantal maequivalenten zuur dat per liter rioolwater nodig is om de  $pH$  tot 8,3 terug te brengen;  $m$  het aantal maequivalenten om de  $pH$  tot 4,5 terug te brengen. Het gebruik van een analysevoorschrift om een concentratie te definiëren veroorzaakt ook fouten doordat tijdens de titratie de ionensterkte van de oplossing verandert, maar deze fouten zijn i.h.a. klein.

Een grondige analyse geeft Hömig (1957), terwijl ook een goede behandeling van de theorie te vinden is bij Stumm en Morgan (1970).

Afb. 2 -  $pH$  in actief slib als functie van  $m$ -alkaliniteit en  $CO_2$  concentratie.  $p = 0$  als  $pH < 8,3$ .



Met behulp van het bovenstaande schema worden uit de evenwichtsvoorwaarden voor het koolzure systeem de volgende vergelijkingen afgeleid:

$$pH = 6,30 + \log (m - 2p) - \log [CO_2] \text{ en}$$

$$pH = 10,1 + \log (p) - \log (m - 2p)$$

wanneer alle concentraties in mmol of maeq per liter worden uitgedrukt.

Wanneer men nu de  $pH$  zoals die in een semi-technische actief slibtank is gemeten uitzet tegen  $\log(m - 2p)$  voor het gebied beneden  $pH = 8,3$ , dan blijkt dat dit actieve slib sterk oververzadigd is met koolzuurgas. Het zal duidelijk zijn dat daarom in dit  $pH$  gebied de zuurgraad in sterke mate zal worden bepaald door de  $CO_2$ -desorptie, en dus door de wijze van beluchting (afb. 2).

Bij hogere  $pH$  waarden bleek een redelijke overeenstemming te bestaan met de voorgestelde formule indien de constante 10,1 wordt vervangen door 9,9. De hogere ionensterkte die een sterker alkalisch afvalwater met zich meebrengt kan deze wijziging gedeels verantwoord (afb. 3).

Wanneer men met een rekenmachine de  $pH$  veranderingen in actief slib wil simuleren is het afwisselend gebruik van 2 formules nogal gecompliceerd. In gevallen waarbij wisselende condities tot schommelingen in de  $pH$  leiden, is het dan ook beter gebruik te maken van een wijze van  $pH$  beschrijving die discontinuïteiten in het  $pH$  gebied bij 8,3 uitsluit.

Dit kan worden bereikt door het koolzure systeem op te vatten als bestaand uit slechts twee componenten:  $CO_2$  en  $OH^-$  in water. Hierbij bestaat  $HCO_3^-$  dus uit  $CO_2$  en  $OH^-$  en  $CO_3^{2-}$  uit  $CO_2$  en 2  $OH^-$  (minus een molecuul totaal aanwezig  $CO_2$  water). De verhouding  $\frac{\text{totaal aanwezig } CO_2}{\text{totaal aanwezig } OH^-}$  bepaalt nu

— bij gegeven temperatuur en ionensterkte — eenduidig de  $pH$ . Dit verband, dat met behulp van de evenwichtsvergelijkingen is uitgerekend, is in afb. 4 weergegeven. Het vlakke gedeelte in deze curve weerspiegelt opnieuw de lage buffercapaciteit in het gebied rond  $pH = 8,3$ .

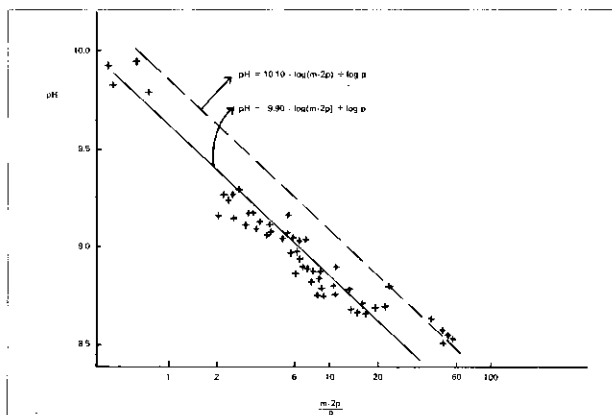
### III. Relevante fysische en biochemische processen

#### a. Hydrolyse reacties

##### 1. Polyfosfaten

De hydrolyse van polyfosfaten, die voornamelijk van wasmiddelen afkomstig zijn (in hoofdzaak  $Na_5P_3O_{10}$  en  $Na_4P_2O_7$ ), doet de alkaliniteit van het water toenemen (Van Wazer, 1961). De hydrolyse van deze fosfaten in

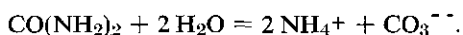
Afb. 3 -  $pH$  in actief slib als functie van  $m$ - en  $p$ -alkaliniteit.



actief slib is onvolledig (Finstein c.s., 1967). Hun betekenis kan in de praktijk verwaarloosd worden waar het om pH veranderingen gaat.

## 2. Ureum

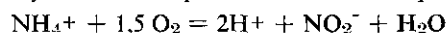
Bij de hydrolyse van ureum ontstaat ammoniumcarbonaat:



Door deze reactie nemen de p- en de m-alkaliniteit met 1 resp. 2 maeq per mmol gehydrolyseerd ureum toe. Volgens Rich c.s. wordt per persoon per dag ongeveer 14 g N in de vorm van ureum uitgescheiden, zodat het een aanzienlijke bijdrage aan de alkaliniteit kan leveren. Omdat vooral in de winter vaak niet alle ureum gehydrolyseerd is voor aankomst van het rioolwater bij de zuiveringsinstallatie moet het ureumgehalte bepaald worden om de invloed daarvan op de pH in rekening te kunnen brengen. Daar deze invloed betrekking heeft op de bijdrage van ureum aan de alkaliniteit is het eenvoudiger om het uit ureum ontstane carbonaat direct mee te bepalen. Dit kan door met een weinig urease de hydrolyse te bevorderen. Deze procedure is verantwoord omdat tijdens het actief slibproces ureum volledig hydroliseert.

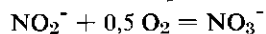
### b. (De-)nitrificatie

Bij de eerste trap van het nitrificatie proces



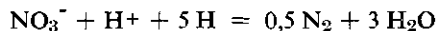
wordt voor elke mmol geproduceerd nitriet zowel de p- als m-alkaliniteit met 2 maeq verlaagd.

De tweede trap:



heeft geen gevolgen voor de alkaliniteit.

Bij denitrificatie



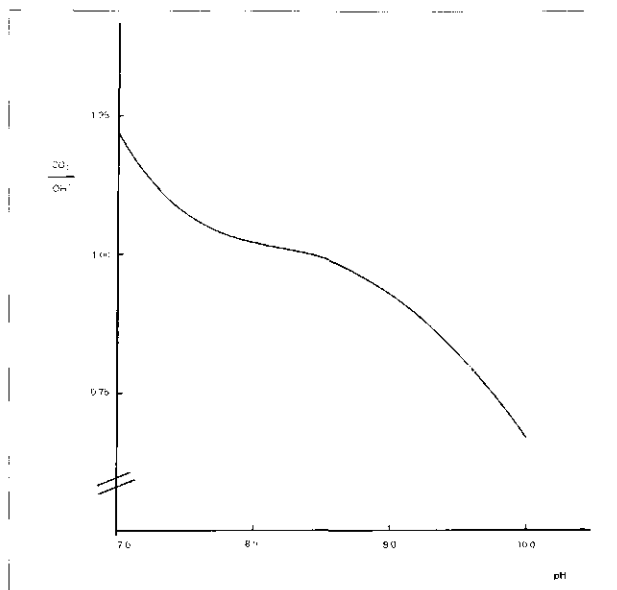
stijgen zowel de p- als de m-waarde met 1 maeq per mmol nitraat.

Hoewel het nog niet eenvoudig is te voorspellen of en in welke mate nitrificatie zal optreden, is o.a. door Downing c.s. (1964) een bruikbaar model aangereikt. Wanneer de relatieve groeisnelheid van de nitrificerende bacteriën gelijk aan (of hoger dan) die van de overige bacteriën is, zal een actieve nitrificerende flora zich in het slib kunnen handhaven. Indien niet, dan worden de nitrificerende bacteriën overgroeid door de heterotrofe organismen. Dit betekent dat vooral een combinatie van hoge temperatuur en lage slibbelasting tot volledige nitrificatie zal kunnen leiden.

Toch behoeft dit model nog enige aanvulling. Het is niet altijd zo dat een afnemende slibbelasting altijd ook tot een toenemende nitrificatie leidt.

Het toenemende gehalte aan zich met bacteriën voedende protozoën bij lagere belasting veroorzaakt een vermindering van het aantal bacteriën. Ondanks de langere contacttijd kan hierdoor toch de nitrificerende flora onderdrukt worden. De verhouding van de generatietijden van protozoën en nitrificeerders, de verhouding van hun celopbrengsten en de slibbelasting zijn enkele van de factoren die hierbij een rol spelen.

Ten aanzien van de invloed van de pH op de nitrificatie — van speciale betekenis voor het onderhavige onderwerp — zijn nogal verschillende gegevens in de literatuur te vinden. Hoewel de gangbare opvatting is dat in het pH gebied van 7 tot 9 een goede nitrificatie mogelijk is (Engel, Alexander 1958, Boon 1962, Hofman en Lees



Afb. 4 - pH als functie van de relatieve hoeveelheden  $\text{CO}_2$  en  $\text{OH}^-$ .

1952, Wild c.s. 1970, Rimer 1970), zijn er toch ook andere waarnemingen. Speece (1968) vond een optimum bij pH 6, terwijl Meek en Lipmann reeds lang geleden organismen isoleerden die bij pH 4,1 actief waren. Ook uit het overzicht van Likens (1970) blijkt dat nitrificatie bij een pH van 4 tot 4,5 voorkomt; misschien betreft het weinig bekende organismen die aan een lage pH zijn aangepast.

Hoewel het inzicht duidelijk nog beperkt is, kan toch in het algemeen wel op grond van modellen en/of literatuurgegevens aangegeven worden of er al dan niet nitrificatie zal kunnen optreden. Het is dan van belang het ammoniumgehalte van het rioolwater te kennen.

Soms treedt in actief slib naast nitrificatie ook denitrificatie op; hetzij door tijdelijke of plaatselijke anaerobie, hetzij binnen in de vlok (Rüffer). Algemeen is dit verschijnsel echter niet. Een bijzondere toepassing heeft dit verschijnsel gevonden in de behandeling van het afvalwater van een nitrocellulosefabriek (Mudrack). De nitraatzuurstof wordt aangewend voor biologische oxidatie van cellulose resten. De daarbij verbruikte  $\text{H}^+$ -ionen zorgen tevens voor een gedeeltelijke neutralisatie van het sterk zure afvalwater.

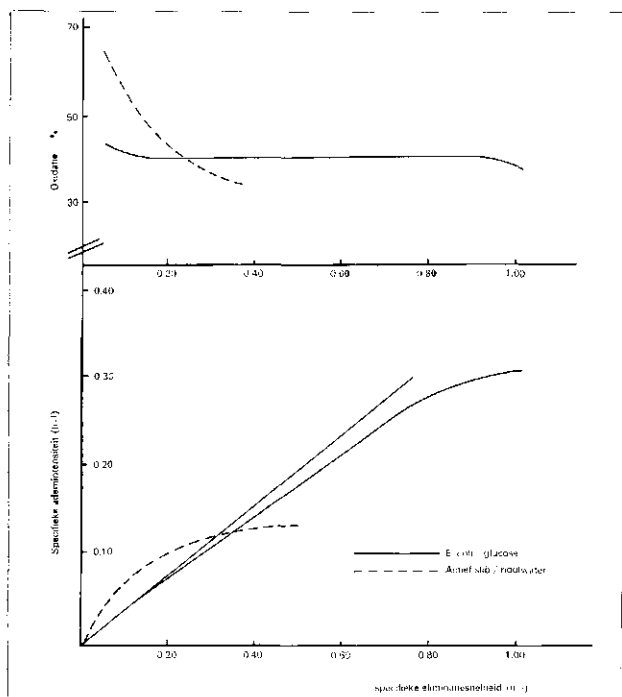
Tenslotte zij nog opgemerkt dat de hoeveelheid  $\text{CO}_2$  die door nitrificerende bacteriën in celmateriaal wordt vastgelegd in het algemeen verwaarloosbaar klein zal zijn.

### c. $\text{CO}_2$ -productie

De produktie van  $\text{CO}_2$  als gevolg van oxidatie van organische verbindingen door heterotrofe micro-organismen wordt beheerst door de energie- en massa-balans (stoichiometrie) van de stofwisselingsprocessen.

Een deel van de koolstofverbindingen wordt geoxideerd waarbij  $\text{CO}_2$  ontstaat en energie vrijkomt die voor het grootste gedeelte gebruikt wordt om van de overige koolstofverbindingen nieuw celmateriaal te maken. De verhouding tussen oxidatie en synthese wordt bepaald door de efficiëntie waarmee de vrijgekomen energie wordt gebruikt. De hoeveelheid  $\text{CO}_2$  die bij de oxidatie ontstaat wordt door de stoichiometrie bepaald.

De energetische aspecten van de stofwisseling zijn vrij gecompliceerd. Samenvattend kan hier gesteld worden dat de energie die vrij komt voor de bacteriën evenredig is



Afb. 5 - Specifieke ademintensiteit en % substraat-oxidatie als functie van de specifieke eliminatiesnelheid van het substraat.

met de gebruikte hoeveelheid  $O_2$  en dat deze energie met een betrekkelijk constant rendement via Adenosine Tri Phosphaat (ATP) voor de productie van nieuw celmateriaal wordt aangewend. Daar de totaal beschikbare energie in het rioolwater door de totale oxideerbaarheid — de COD — wordt bepaald, is het om theoretische en praktische redenen het meest aangewezen om de  $CO_2$  productie als volgt uit te drukken:

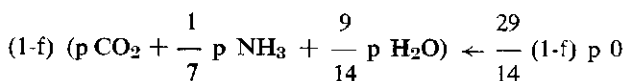
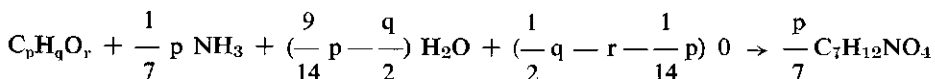
$$\alpha = \frac{\text{molen } CO_2 \text{ geproduceerd}}{\text{molen COD verwijderd}}$$

welk quotiënt ook geschreven kan worden als:

$$\alpha = \frac{\text{molen } O_2 \text{ gebruikt}}{\text{molen COD verwijderd}} \cdot \frac{\text{molen } CO_2 \text{ geproduceerd}}{\text{molen } O_2 \text{ verbruikt}}$$

Hierbij geeft de eerste term aan welk deel van de totale energie vrijgemaakt moet worden om de synthese reacties mogelijk te maken en is dus een maat voor de efficiëntie van het energiegebruik. De tweede term staat bekend als het respiratie-quotiënt (R.Q.).

In afb. 5 is uitgezet de specifieke ademintensiteit (mg  $O_2$  per mg COD slijb per uur) als functie van de specifieke eliminatiesnelheid (mg COD verwijderd per mg COD slijb per uur) voor zowel actief slijb/rioolwater als voor een reincultuur. Deze laatste gegevens zijn ontleend aan de literatuur (Schulze).



$$\text{Totaal } O_2 \text{ verbruik: } \left( 2p + \frac{1}{2} q - r - \frac{29}{14} p f \right) \text{ atoom } O.$$

$$\text{COD van het substraat: } \left( 2p + \frac{1}{2} q - r \right) \text{ atoom } O.$$

De eliminatiesnelheid is gekozen omdat de werkelijk verwijderde COD meer betekenis heeft voor de stofwisseling van de bacteriën dan de aangevoerde hoeveelheid COD. Het uitdrukken van de hoeveelheid slijb in COD eenheden — een maat voor het gehalte organische stof — is gebeurd omdat op deze wijze het slijbgehalte steeds gekarakteriseerd werd, maar heeft verder geen diepzinnige achtergrond. Om vergelijking met de meer gebruikelijke gewichtshoeveelheden te kunnen maken, kan gesteld worden dat 1 mg slijb ook ongeveer 1 mg COD geeft.

De helling aan de curve stelt nu steeds de fractie molen  $O_2$  verbruikt

voor, de eerste van de twee molen COD verwijderd

bovengenoemde termen. Deze fractie is in dezelfde afb. uitgezet.

Dat in tegenstelling tot de oplosbare enkelvoudige substraten met een enkele bacteriesoort bij slijb/rioolwater het percentage oxidatie toeneemt bij lagere belasting moet worden toegeschreven aan het bestaan van een voedselketen door de aanwezigheid van hogere organismen. De bacteriën worden weer geconsumeerd door protozoën, waarbij het oorspronkelijke voedsel van de bacteriën dus een nieuwe cyclus van oxidatie en synthese doormaakt. Rotiferen kunnen vervolgens andere protozoën consumeren. Ook is bij lage slijbelasting het relatieve belang van de „onderhoudsenergie” voor andere levensfuncties dan de biosynthese (beweging, handhaven osmotische spanning etc.) groter (Schulze 1964, Hetling c.s. 1965, Dawes en Ribbons 1962, Pirt 1957, Ramanatan 1966, Hobson en Summers 1967).

Voorts zullen er relatief veel oude cellen zijn die bij hun afsterven opnieuw organisch materiaal in de kringloop brengen (Moustafa en Collins 1968, Bucksteeg en Wolters 1967, Gaudy c.s. 1970, Hadjipetrou 1965).

De afnemende graad van oxidatie bij hogere specifieke eliminatie snelheid kan voorts o.a. verklaard worden doordat de grotere deeltjes onvolledig afgebroken worden en voor een deel geadsorbeerd aan surplusslijb worden afgevoerd.

De tweede term die geanalyseerd moet worden is het respiratie quotiënt R.Q. Hierbij kan een massabalans als uitgangspunt dienen.

Stel dat een substraat met samenstelling  $C_p H_q O_r$  wordt omgezet in celmateriaal met samenstelling  $C_7 H_{12} NO_4$ , een door Sawyer genoemde samenstelling ( $C_7 H_{10} NO_3 + H_2O$ ). Eenvoudigheidshalve wordt aangenomen dat eerst het gehele substraat in celmateriaal wordt omgezet en dat daarna een fractie (1-f) geoxideerd wordt tot  $CO_2$  en  $H_2O$  en  $NH_3$ . Voor de stoichiometrie maakt dit geen verschil. Men komt dan tot het volgende schema:

oxidatie	s
	y
	n
	t
	h
	e
	s
	e
	↓
	24,85 f p gram cellen
	of 33,14 f p gram COD.

Welk gedeelte (1-f) van het celmateriaal nu geoxideerd wordt, hangt af van de efficiëntie van de energie-overdracht, waarover hierboven werd geschreven, m.a.w.: hoeveel gram celmateriaal kan worden geproduceerd per gereduceerd atoom zuurstof. Door microbiologen wordt deze waarde met Y/O aangeduid: opbrengst in grammen celmateriaal per gramatoom zuurstof. Dit quotiënt is in nevenstaand rekenschema:

$$\frac{24,85 f p}{2p + \frac{1}{2}q - r - \frac{29}{14} f p}$$

Voor een bepaalde waarde van Y/O, b.v. 18, kan men nu uitrekenen welk gedeelte van de verwijderde COD geoxideerd wordt, dus het quotiënt

$$\frac{\text{O}_2}{\Delta \text{COD}} = \frac{2p + 0,5 q - r - \frac{29}{14} f p}{2p + 0,5 q - r}$$

Uit 18 ( $2p + 0,5 q - r - \frac{29}{14} f p$ ) = 24,85 f p

berekent men dat

f p = 0,289 ( $2p + 0,5 q - r$ ) zodat

$$\frac{\text{O}_2}{\Delta \text{COD}} = \frac{2p + 0,5 q - r - \frac{29}{14} f p}{2p + 0,5 q - r} = 0,40.$$

Op dezelfde wijze kan de celopbrengst berekend worden per mol verwijderde COD.

Indien de samenstelling van het substraat (p, q en r) bekend is kan f uitgerekend worden en dus ook het quotiënt

$$\text{R.Q.} = \frac{\text{molen CO}_2 \text{ geproduceerd}}{\text{molen O}_2 \text{ verbruikt}}$$

In de tabel is het resultaat van zo'n berekening gegeven voor verschillende waarden van Y/O en voor verschillende substraten.

De eerste twee substraten geven de bruto samenstelling weer van de opgeloste en gesuspenderde fractie in rioolwater zoals Oldham (1968) die gevonden heeft. De overige drie zijn de formele samenstelling van het celmateriaal, capronzuur (een vetzuur) en asparaginezuur (een aminozuur).

Uit de tabel blijkt dat de R.Q. waarde weinig gevoelig is voor veranderingen in de Y/O waarde, waardoor het feit dat deze niet precies bekend is ook geringe gevolgen heeft voor deze modelvoorstelling. De samenstelling van het substraat blijkt wel in sterke mate de R.Q. waarde te bepalen. Voor een Y/O waarde van b.v. 18 kan men

TABEL 1

Y/O	18	20	22	25
Y/COD verwijderd	0,45	0,46	0,485	0,50
O <sub>2</sub> /COD verwijderd	0,40	0,38	0,35	0,325
substraat:	f R.Q.	f R.Q.	f R.Q.	f R.Q.
C <sub>89</sub> H <sub>107</sub> N <sub>5,8</sub> O <sub>65</sub>	0,62 0,98	0,64 0,98	0,67 0,99	0,69 0,99
C <sub>89</sub> H <sub>171</sub> N <sub>3,7</sub> O <sub>20</sub>	0,78 0,42	0,81 0,36	0,84 0,35	0,88 0,29
C <sub>7</sub> H <sub>12</sub> NO <sub>4</sub>	0,62 0,97	0,65 0,97	0,67 0,97	0,70 0,97
C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	0,77 0,425	0,82 0,37	0,83 0,36	0,87 0,29
C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub>	0,435 1,88	0,46 1,98	0,47 2,02	0,49 2,10

$$\text{uitrekenen dat R.Q.} = \frac{2,50 p}{\text{COD}} = 1,44$$

wanneer men de COD uitdrukt in molen O<sub>2</sub> per mol substraat. De verhouding p : COD is een maat voor het oxidatieniveau van het substraat.

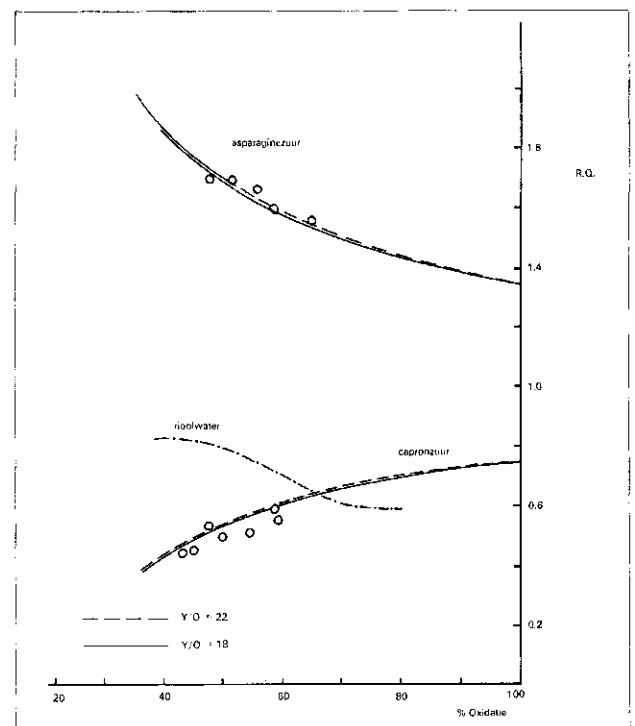
Sterk gereduceerde verbindingen zoals vetzuren geven een lage R.Q. waarde, sterk geoxideerde zoals asparaginezuur geven een hoge R.Q. waarde. Het opnemen in de tabel van de „formule” voor celmateriaal heeft de bedoeling om de R.Q. waarde van de endogene ademhaling te kunnen berekenen. Daar ongeveer 35 tot 40 % van de COD direct wordt geoxideerd in de substraatademhaling, is verdergaande oxidatie toe te schrijven aan oxidatie van eigen celmateriaal. Of bij deze oxidatie ook nieuw celmateriaal (van b.v. protozoen) wordt gevormd volgens het opgezette schema of dat volledige „verbranding” tot water, ammoniak en koolzuurgas plaats vindt doet niet ter zake omdat in beide gevallen de R.Q. waarde vrijwel gelijk is.

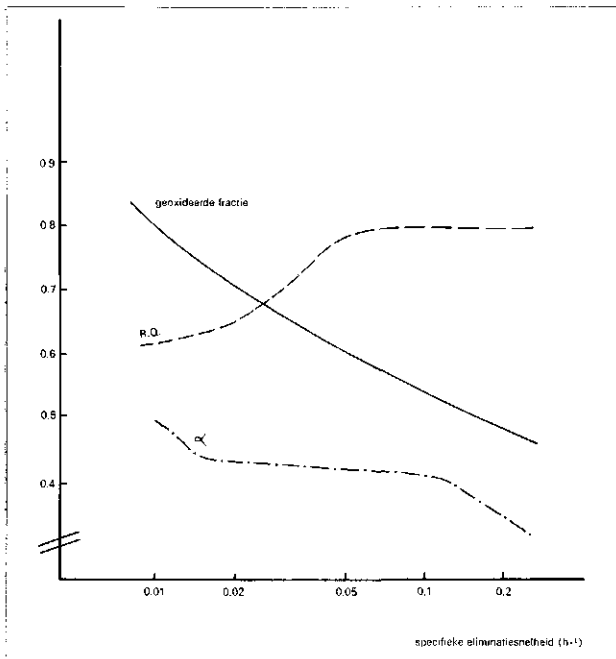
Zo kan men voor elke verhouding  $\frac{\text{molen O}_2 \text{ verbruikt}}{\text{molen COD verwijderd}}$  de bijbehorende R.Q. berekenen uit de afzonderlijke gewogen bijdragen van substraatademhaling en endogene ademhaling. Voor capronzuur en asparaginezuur is de zo berekende kromme experimenteel bevestigd (afb. 6). De invloed van Y/O is ook hier gering.

De voor rioolwater (van Enschede) gevonden kromme kan niet berekend worden. Wel is het aannemelijk dat de R.Q. waarde daalt met toenemende oxidatiegraad doordat dan een groter gedeelte van de gesuspenderde en colloïdale deeltjes volledig gemetaboliseerd worden. Deze deeltjes hebben, zoals uit hun geringere oplosbaarheid ook te verwachten is, blijkens de gegevens van Oldham een lager oxidatieniveau.

Wanneer men nu de R.Q. waarde en de fractie van de

Afb. 6 - Respiratie Quotiënt als functie van de procentuele substraatoxidatie.





Afb. 7 - Oxidatiegraad, respiratie quotiënt en hun produkt als functie van de specifieke substraatverwijderingssnelheid.

verwijderde COD die geoxideerd wordt in een grafiek als functie van de belasting uitzet (afb. 7), ziet men hoe molen  $\text{CO}_2$  geproduceerd

$$\text{het produkt: } \alpha = \frac{\text{molen } \text{CO}_2 \text{ geproduceerd}}{\text{molen COD verwijderd}}$$

over een vrij groot gebied tamelijk constant is. Dit komt dus doordat een hogere oxidatiegraad bij lagere belasting gepaard gaat met een lagere waarde voor R.Q.

In het gebied van gebruikelijke belastingen voor actief slib heeft  $\alpha$  een waarde van ongeveer 0,40 tot 0,45.

#### d. $\text{CO}_2$ -desorptie

Een deel van de in actief slibreactoren gevormde  $\text{CO}_2$  zal weer worden uitgewassen, tenzij de pH zeer hoge waarden bereikt. Een eerste orde vergelijking kan de fysische desorptie van  $\text{CO}_2$  beschrijven:

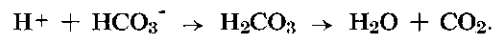
$$-\frac{d[\text{CO}_2]}{dt} = k_L A ([\text{CO}_2]_l - [\text{CO}_2]_g)$$

vergelijkbaar met bekende formules voor de absorptie van zuurstof.  $[\text{CO}_2]_g$  stelt de koolzuurconcentratie voor in water dat in evenwicht is met lucht waarin zich tegenwoordig gemiddeld ongeveer 360 ppm  $\text{CO}_2$  bevinden. Daar de werkelijke  $\text{CO}_2$  concentratie kan worden uitgedrukt in  $[\text{H}^+]$  en  $[\text{HCO}_3^-]$  en de toename van de  $\text{CO}_2$  concentratie in de gasstroom (lucht) evenredig zal zijn met de mate van oververzadiging van de vloeistof, kan men schrijven:

$$y_2 - y_1 = \text{constante} \cdot ([\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] \cdot K - [\text{CO}_2]_g)$$

waarin  $y_2$  en de  $\text{CO}_2$  concentratie in de aeratielucht is na het verlaten van de vloeistof. Wanneer de relatieve toename van de  $\text{CO}_2$  concentratie tijdens het opstijgen van de luchtbellen groot is, moet men over de hoogte van de reactor integreren. Omdat  $[\text{CO}_2]_g$  relatief klein is kan men bij benadering schrijven:  $y_2 = \text{constante} [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-]$ . In een laboratoriumreactor is inderdaad een ongeveer lineair verband tussen deze grootheden gevonden, waardoor dus tevens een verband gelegd kan worden met de alkaliniteit.

Het is nuttig hier op te merken dat de grotere oplosbaarheid van  $\text{CO}_2$  in water vergeleken met  $\text{O}_2$  terwijl de desorptie- resp. absorptie-coëfficiënten van gelijke grootte orde zijn, er toe leidt dat  $\text{CO}_2$  onvolledig gedesorbeerd wordt wanneer de luchttoevoer niet groot is in vergelijking met de watertoevoer. Dit is in actief slib meestal het geval, waar de beluchting gedimensioneerd wordt op voldoende  $\text{O}_2$  overdracht en de relatieve verandering in de  $\text{CO}_2$  concentratie van de lucht groot is vergeleken bij de vrijwel blijvende  $\text{O}_2$  concentratie. In trickling filters, waar het „achterland” van lucht veel groter is, is de desorptie vollediger hetgeen resulteert in een hogere pH. Het is denkbaar dat de fysische desorptie van  $\text{CO}_2$  door een chemische reactie in de grenslaag van de luchtbellen versneld wordt, namelijk:



Berekeningen tonen aan dat deze versnelling waarschijnlijk niet van overwegende betekenis kan zijn. Ook de aanwezigheid van actief slibvlokken beïnvloedt de desorptie, o.a. doordat een direct transport vlok  $\rightarrow$  gasbel kan optreden.

Het experimenteel gevonden verband maakt echter aanmerkelijk dat dit transport geen invloed van betekenis heeft voor zover het de lineariteit betreft van de relatie  $y_2 = \text{constante} [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-]$ .

Bovendien is het pH gebied waarin de desorptie een belangrijke rol speelt niet het meest interessante.

#### e. Bufferwerking van het slib

Zolang de pH in het actief slib constant is, zal het slib dezelfde pH hebben als de omringende vloeistof. Hierbij wordt afgezien van een klein verschil dat wellicht zal bestaan doordat in het inwendige van de vlok de  $\text{CO}_2$  spanning iets hoger zal zijn, vooral wanneer nitrificatie optreedt.

Wanneer de pH in de vloeistof echter door lozing van zuur of alkalisch afvalwater verandert, zal het slib door zijn amfotere karakter deze verandering tegengaan en met een zekere vertraging volgen. De mate van tegenwerking hangt af van de buffercapaciteit van het slib; de „snelheid van tegenwerking” van de snelheid waarmee  $\text{H}^+$  en of  $\text{OH}^-$  ionen naar of van het inwendige van de vlok en de bacteriecellen diffunderen. De buffercapaciteit blijkt een ongeveer logaritmisch verband met de  $[\text{H}^+]$  te hebben (afb. 8), hetgeen ongeveer in overeenstemming is met de titatiekrommen die men voor proteïnen vindt. In afb. 9 is een experimentele titatiekromme gegeven voor slib met tevens een berekende kromme die deze curve zo goed mogelijk benadert.

Deze berekende curve gaat uit van een modelvoorstelling waarbij aangenomen wordt dat het buitenste deel van de vlok (28 %) voortdurend in pH evenwicht is met de omringende vloeistof, maar dat het overige deel via een eerste orde diffusieproces  $\text{OH}^-$  ionen opneemt, waarbij als een maat voor het grensvlak waardoor de diffusie optreedt de slibconcentratie is genomen:

$$\text{diffusiestroom} = \text{const.} ([\text{OH}^-]_{\text{vloeistof}} - [\text{OH}^-]_{\text{slib}}) \cdot \text{slibconcentratie.}$$

De  $\text{OH}^-$  concentratie in de vlok uitgerekend met de in afb. 8 weergegeven relatie. De berekening vond plaats op een digitale rekenmachine; de constanten werden door een curve-fitting procedure gevonden.

#### IV. Rekenschema's, experimentele resultaten

Wanneer men de pH wil berekenen die zich instelt in

actief slib dat met een constante voeding, zowel qua volume als samenstelling, wordt belast zijn de formules  $pH = 6,30 + \log(m-2p) - \log[CO_2]$  en  $pH = 9,90 + \log(p) - \log(m-2p)$  bruikbaar. De berekening is dan eenvoudig. Wanneer men echter steeds wisselende condities heeft, is men op het gebruik van een rekenmachine aangewezen.

### Statische condities

#### a. pH beneden 8,3

Een massabalans over  $CO_2$  dient als uitgangspunt.

$CO_2$  in influent:  $Q \cdot (m_i - p_i)$  mmol/uur als  $Q$  het aantal liters per uur is en  $m$  en  $p$  de alkaliteiten voorstellen.  $CO_2$  in effluent:  $Q \cdot m_e$  in mmol per uur.

$CO_2$  productie:  $Q \cdot \alpha \cdot \Delta COD$  in mmol per uur als de COD in mmol per L wordt uitgedrukt.

Gedesorbeerde  $CO_2$ :  $\emptyset \cdot \text{constante} \cdot [H^+][HCO_3^-]$ , waarin  $\emptyset$  de gasstroom is en in een ideaal gemengde reactor  $[HCO_3^-]$  gelijk is aan  $m_e$ .

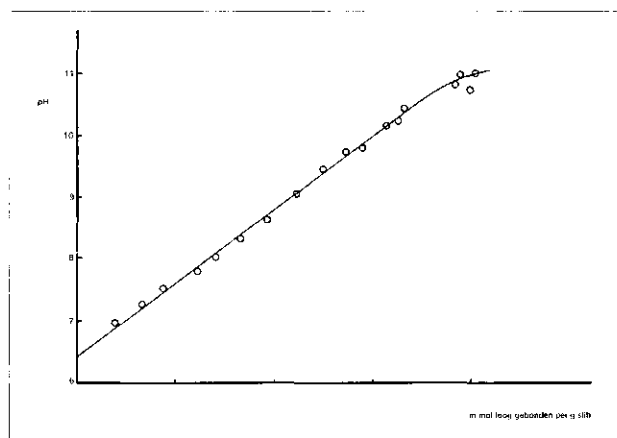
Wanneer men verder bedenkt dat  $m_i - m_e = 2[NO_3^-]_e$  wanneer de nitraatconcentratie ook in mmol per L wordt uitgedrukt, dan leidt een massabalans over  $CO_2$  tot:

$$pH = \text{Const.} + \log(m_i - 2[NO_3^-]) + \log \frac{\emptyset}{Q} - \log$$

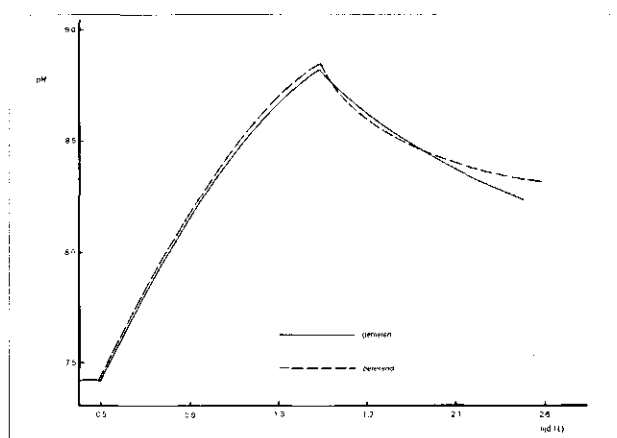
$$(2[NO_3^-] - p_i + \alpha \cdot \Delta COD).$$

De waarde van de constante hangt af van de temperatuur en de desorptiekarakteristiek. Uit de formule blijkt dat een verhoging van de gassnelheid t.o.v. het debiet van

Afb. 8 - De buffercapaciteit van actief slib.



Afb. 9 - Titratie van slib met alkali. Condities: 8,36 g slib in 800 ml water met 14,9 ml NaOH per uur gedurende 1,2 uur. NaOH = 0,0918 M.



het rioolwater de pH doet stijgen. Dit is aan de verbeterde desorptie toe te schrijven. Wanneer de term  $(2[NO_3^-] - p_i + \alpha \cdot \Delta COD)$  negatief wordt, betekent dit dat de p-alkaliteit van het influent niet meer door nitrificatie of  $CO_2$  productie wordt weggenomen. De pH zal dan boven 8,2 stijgen en de pH formule voor het alkalische gebied moet gebruikt worden.

De nauwkeurigheid van de hier weergegeven formule wordt gering zodra een van de beide termen  $m_i - 2[NO_3^-]$  of  $2[NO_3^-] - p_i + \alpha \cdot \Delta COD$  klein wordt. Dit komt overeen met de lage buffercapaciteit bij pH 4-5 respect. 8-8,5.

#### b. pH boven 8,3

De formule  $pH = 9,90 - \log(m - 2p) + \log(p)$  leidt met:

$$m_e = m_i - 2[NO_3^-] \text{ en } p_e = p_i - 2[NO_3^-] - \alpha \cdot \Delta COD$$

$$\text{tot: } pH = 9,90 + \log(p_i - 2[NO_3^-] - \alpha \cdot \Delta COD) - \log(m_i - 2p_i + 2[NO_3^-] + 2\alpha \cdot \Delta COD).$$

Een aantal experimentele waarnemingen is hieronder samengevat.

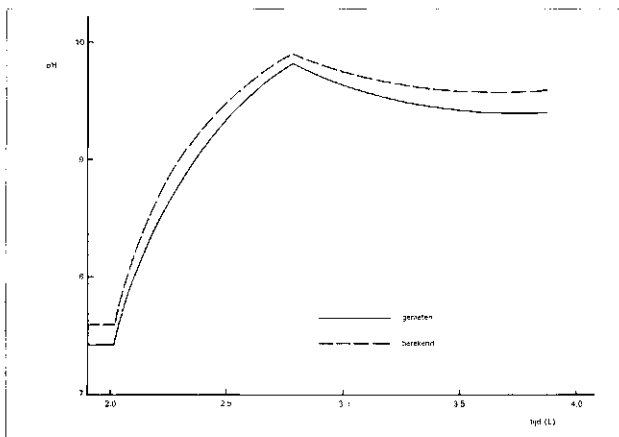
$m_i$	$p_i$	$COD_i$	$COD_e$	$[NO_3^-]$	pH	pH gemeten
16,90	5,49	550	159	0	8,27	8,53
16,76	5,48	494	126	0,10	8,36	8,41
14,18	7,85	368	157	1,31	9,47	9,33
14,31	7,76	377	123	0,98	9,42	9,30
15,33	8,03	403	173	1,30	9,38	9,30
15,68	8,16	378	177	0,34	9,86	9,56
12,33	4,48	415	224	0,42	9,00	8,88
12,24	4,23	430	202	0,38	8,56	8,68
11,60	4,88	377	198	0,55	9,17	9,28
11,55	4,86	378	203	0,55	9,18	9,32
11,59	4,89	486	236	0,32	8,94	9,10
11,45	5,65	431	156	0,56	8,93	8,95
11,60	7,11	435	184	0,71	9,55	9,47

### Dynamische condities

Basis voor het ontworpen rekenschema is afb. 4. Door de differentiaalvergelijkingen die de massabalansen voor  $CO_2$  en  $OH^-$  beschrijven wordt van beide componenten steeds de in de vloeistof aanwezige hoeveelheid uitgerekend. Voor  $CO_2$  komen in de massabalansen positieve termen voor van de met water en lucht aangevoerde hoeveelheden en van de productie, terwijl door desorptie en afvoer met het effluent de  $CO_2$  concentratie weer daalt. In de term voor koolzuur-productie wordt rekening gehouden met de afnemende COD reductie bij hogere pH.

Voor  $OH^-$  bevat de massabalansen behalve termen voor aan- en afvoer met het rioolwater een negatieve term voor zuurproductie ten gevolge van nitrificatie en een term voor diffusie en opslag in het slib. Om deze laatste term te kunnen berekenen is het echter nodig de pH in de vloeistof te kennen terwijl anderzijds deze pH pas berekend kan worden indien bekend is hoeveel  $OH^-$  in het slib is vastgelegd. De impliciete kringloop die hierdoor ontstaat kan door een iteratie-procedure in de rekenmachine doorbroken worden.

Op de verdere details van het programma, dat in de simulatietaal CSMP is geschreven, wordt hier niet ingegaan. Als een bewijs voor de bruikbaarheid mag het in afb. 10 weergegeven resultaat dienen. Hierin worden de experimenteel gevonden en gesimuleerde pH waarden



Afb. 10 - Simulatie van pH in actief slib. Condities: 0,292 L rioolwater per uur,  $m = 3,56$  maeq/L,  $pH = 6,50$ ,  $COD = 395$ , Volume = 2,665 L, Slibconcentratie 1,996 g/L, lucht: 14,9 L/juur. Loog: gedurende 0,79 uur 0,227 M NaOH met 70 ml/juur.

weergegeven voor een ideaal gemengde actief slibreactor die aan een stootgewijze belasting met alkali werd onderworpen. Deze experimentele reactor was zodanig gebouwd dat geen afzonderlijke slibtank nodig was, zodat het effect van recirculatie van slib niet hoefde te worden opgenomen.

Een analyse van de gevoeligheid van de pH voor het slibgehalte bij stootbelasting met alkali leert dat een hoger slibgehalte slechts een beperkt effect heeft op het pH verloop. Een hogere COD van het influent of een betere spreiding van de lozing van alkali in de tijd sorteert meer effect ten aanzien van de optredende piekwaarde in de pH.

## V. Conclusies

1. Lozingsvergunningen voor alkalisch afvalwater naar rioolwaterzuiveringsinstallaties dienen te worden gebaseerd op de p-alkaliniteit van het afvalwater en niet op de pH. Een hogere COD maakt een hogere p-waarde toelaatbaar.

### Toelichting:

Per definitie is de pH lager dan 8,3 wanneer de p-waarde 0 is. In het algemeen zal zo'n pH toelaatbaar zijn. Ingeval de pH hoger is, zal de buffercapaciteit de belangrijkste karakteristiek van het influent zijn om de mogelijke neutralisatie te kunnen beoordelen. Voor elke mmol toegevoerde COD kan bij een 70% reductie een  $CO_2$  productie van ongeveer  $0,70 \cdot 0,42 = 0,3$  mmol verwacht worden die vrijwel geheel beschikbaar is voor neutralisatie van p-alkaliniteit. Waar mogelijk moet men neutralisatie met minerale zuren vermijden om geen tijdelijke hardheid in blijvende om te zetten. Op het neutraliserend effect van nitrificatie zal men niet kunnen rekenen, in het bijzonder 's winters niet.

2. Voor zover het biologische zuivering betreft is zuur afvalwater slechts dan toelaatbaar indien het gemengd met het overige afvalwater een rest-alkaliniteit overlaat die meer dan tweemaal zo hoog is als de ammoniumconcentratie in het mengsel.
3. Het verloop van de pH in een actief slibinstallatie laat zich simuleren op een rekenmachine, waardoor in complexe situaties een goede systeemanalyse mogelijk is en de verwerking van zuur en alkalisch afvalwater geoptimaliseerd kan worden.

## VI. Literatuur

Voor een deel is dit artikel een samenvatting van de dissertatie van de auteur, die in Water Research is gepubliceerd in de vorm van artikelen. Zie hieronder.

- Boon, B. and Landelout, H. (1962) *Kinetics of nitrite oxidation by Nitrobacter winogradskyi*. Biochem. J. 85, 440-447.
- Bucksteeg, W. und Wolters, N. (1967) *Betrachtungen über Bildung und Abbaufunktion von Belebtschlamm und Tropfkörpern*. Gas und Wasserfach 108, 734-739.
- Dawes, E. A. and Ribbons, D. W. (1962) *The endogenous metabolism of microorganisms*. Ann. Rev. Microbiol. 16, 241-264.
- Downing, L. A., Painter, H. A. and Knowles, G. (1964) *Nitrification in the activated sludge process*. J. Inst. Sew. Purif. 2, 130-158.
- Engel, M. S. and Alexander, M. (1958) *Growth and autotrophic metabolism of Nitratosomonas europaea*. J. Bact. 76, 217-222.
- Finstein, M. S. and Hunter, J. V. (1967) *Hydrolysis of condensed phosphates during aerobic biological sewage treatment*. Water Research 1, 247-254.
- Gaudy, A. F., Ramanathan, M., Yang, R. Y. and DeGera, T. V. (1970) *Studies on the operational stability of the extended aeration process*. J. Water Poll. Control Fed. 42, 165-179.
- Hadjipetrou, L. P. (1965) *Relation between energy production and aerobic growth of bacteria*. Dissertatie, Utrecht.
- Hobson, P. N. and Summers, R. (1967) *The continuous culture of anaerobic bacteria*. J. gen. Microbiol. 47, 53-65.
- Hetting, L. J., Washington, D. R. and Rao, S. S. (1964) *Kinetics of the steady state bacterial culture — variation in synthesis*. Proceedings 19th industrial waste conference. Eng. Ext. Series No. 117, 687-715, Purdue University.
- Hofman, T. and Lees, H. (1952) *The biochemistry of the nitrifying organisms, part 4, the respiration and intermediary metabolism of Nitrosomonas*. Biochem. J. 54, 579-583.
- Hömig, H. E. (1957) *Ein Beitrag zur Theorie der p- und m-Werte*. Mitt. Verein. Grosskesselbesitzer 48, 170-177.
- Likens, G. E., Bormann, F. H., Johnson, N. M. and Fisher, D. W. (1970) *Effect of forest cutting and herbicide treatment on nutrient budgets in the Hubbard Brook watershed-ecosystem*. Ecological Monographs 40, 23.
- Lijklema, L. (1969, 1971) *Factors affecting pH change in alkaline waste water treatment*. I Water Research 3, 913-930, II Water Research 5, 123-142, III to be published.
- Meek, C. S. and Lipmann, C. B. (1922) *The relation of the reaction and of the salt content of the medium on nitrifying bacteria*. J. gen. Microbiol., 5, 195.
- Moustafa, H. M. and Collins, E. B. (1968) *Molar growth yields of certain lactic acid bacteria as influenced by autolysis*. J. Bact. 96, 117-125.
- Mudrack, K. I. (1970) *Untersuchungen über die Anwendung der mikrobiellen Denitrifikation zur biologischen Reinigung von Industrieabwasser*. Heft 36, Veröffentlichungen des Institutes für Siedlungswasserwirtschaft der Technischen Universität Hannover.
- Oldham, G. F. (1968) *Oxygen demand parameters*. Effluent Wat. Treatment, J. 8, 234-242.
- Pirt, S. J. (1957) *The oxygen requirements of growing cultures of an anaerobic species determined by means of the continuous culture technique*. J. gen. Microbiol. 16, 59-75.
- Ramanathan, M. (1966) *Kinetics of completely mixed activated sludge*. Thesis, Oklahoma State University.
- Rimer, A. E. and Woodward, R. L. (1970) *Two stage activated sludge pilot plant operations*. 43th annual conference of the Water Poll. Control Fed. Boston, Massachusetts, October 4-9.
- Rüffer, H. (1964) *Nitrifikation und Denitrifikation bei der Abwasserreinigung*. Vom Wasser 1964.
- Sawyer, C. N. (1956) *Bacterial nutrition and synthesis*. In: Biological treatment of sewage and industrial waste, Vol. 1, Reinhold.
- Schulze, K. (1964) *The activated sludge process*. Water sewage works, 111, 526-538.
- Speece, R. E. and Montgomery, R. G. *Nitrogen removal from natural waters*. Techn. report No. 48, New Mexico State University, Las Cruces (1968).
- Stumm, W. and Morgan, J. J. (1970) *Aquatic chemistry*. J. Wiley.
- Wazer, J. R. van (1961) *Phosphorus and its compounds*, Vol. I. Interscience, New York.
- Wild, H. E., Sawyer, C. N. and McMahon, T. C. (1970) *Factors affecting nitrification kinetics*. 43th annual conference of the water Poll. Control Fed., Boston, Massachusetts, October 4-9 (1970).