

Toepassing van methaangisting voor de behandeling van geconcentreerd afvalwater*)

Inleiding

Anaerobe gisting (methaangisting) wordt in rioolwaterzuiveringsinrichtingen op uitgebreide schaal toegepast voor de stabilisatie van primair en secundair slib.

Genoemd proces wordt echter nog weinig toegepast voor de behandeling (zuivering of voorzuivering) van afvalwater. Niettemin zijn er voor de anaerobe behandeling van bijv. industrieel afvalwater met een organisch stofgehalte van meer dan 0,1 gew. % een aantal principiële voordelen ten opzichte van aerobe zuivering met actief slib op te noemen, waarvan de belangrijkste zijn [1]:

- een aanzienlijk lagere netto slibproductie,
- een lagere minerale nutriëntbehoefte,
- geen energieverbruik doch daarentegen de vorming van energierijk methaangas.

Daarenboven is bekend dat onder bepaalde omstandigheden hoge organische belastingen kunnen worden verwerkt die tenminste gelijk of hoger liggen dan die van het actiefslibproces.

Dat de anaerobe vergisting van afvalwater zich nog niet in een grote populariteit mag verheugen, vindt zijn oorzaak voornamelijk in de betrekkelijk geringe stabiliteit van het proces in zijn gebruikelijke uitvoeringsvormen. Tot voor kort heeft men daarin, wegens gebrek aan voldoende kennis en inzicht in de kinetiek van de anaerobe omzettingen, nauwelijks verbeteringen kunnen brengen. Gelukkig is de situatie in dit opzicht de laatste tijd in belangrijke mate verbeterd.

Chemisme en microbiologie van de anaerobe gisting

[1, 2, 3, 4, 5, 6 en 7]

Bij de anaerobe stabilisatie worden organische stoffen uiteindelijk omgezet in methaan en koolzuur en voor een klein deel in nieuw celmateriaal. Deze omzetting verloopt via een uiterst ingewikkeld samenspel van een grote groep fakultatief en obligaat anaerobe micro-organismen. Bij een goed verlopende gisting zijn de verschillende plaatsvindende omzettingen dusdanig op elkaar afgestemd dat er geen ophoping van tussenprodukten plaatsvindt. Het proces verkeert dan in een stationaire toestand. Indien er wel een ophoping van tussenprodukten optreedt, vormt dit een indicatie voor het uit balans zijn van het proces. Hiervoor kunnen diverse oorzaken bestaan zoals overbelasting, aanwezigheid van toxische of remmende stoffen en temperatuurwisselingen.

Aangezien ophoping van tussenprodukten resulteert in een daling van het zuiveringseffekt en tevens in toenemende mate een remmende werking op de activiteit van bepaalde bacteriën kan hebben, is het zaak het proces zo te voeren dat een dergelijke ophoping niet plaatsvindt. Daartoe is het van essentieel belang inzicht te hebben in het chemisme en de kinetiek van het afbraakproces alsmede in de factoren die hierop van invloed zijn.

*) Samenvatting van een inleiding gehouden op het NVA-symposium „Onderzoek en zuivering afvalwater” op 18 november 1971 te Eindhoven.

Op dit gebied is de laatste jaren veel speurwerk verricht [8 en 9].

Bij de methaangisting onderscheidt men drie deelprocessen die achtereenvolgens verlopen:

1. Hydrolyse

Bij de hydrolyse worden onder invloed van exo-enzymen onoplosbare organische stoffen omgezet in minder complexe opgeloste stoffen, b.v. polysacchariden in eenvoudige suikers (glucose, fructose e.d.), eiwitten in aminozuren, vetten in glycerol en vetzuren.

2. Zuurvorming

De opgeloste organische stoffen worden door een groep obligaat en fakultatief anaerobe bacteriën in de cel opgenomen en hier met behulp van intra-cellulaire enzymen omgezet in eenvoudige verbindingen zoals vluchtige vetzuren, alcoholen en aldehyden. De gevormde eindprodukten kunnen sterk variëren al naar gelang het uitgangspunt en de aard van de werkzame micro-organismen. Bij een complex mengsel van organische stoffen als voorkomt in primair en secundair slib, verloopt $\pm 72\%$ van de uiteindelijke stabilisatie over azijnzuur [6]. Naast azijnzuur wordt ook propionzuur gevormd; de afbraak van propionzuur verloopt echter ook weer via azijnzuur. Het valt buiten het bestek van deze inleiding verder in te gaan op de talloze plaatsvindende en vaak nog maar ten dele opgehelderde reacties. Opgemerkt zij hier alleen nog dat bij de degradatie van organische N-verbindingen ammonium als eindproduct wordt vrijgemaakt; ammonium is van groot belang voor het handhaven van een optimale pH in het systeem, maar anderzijds heeft het bij hoge concentraties een remmende werking op de activiteit van bepaalde bacteriën.

Tenslotte is het wellicht nuttig er op te wijzen dat van stabilisatie van het organisch materiaal in deze stap nauwelijks sprake is. In feite vindt er slechts een verandering van de organische stof plaats.

3. De methaangisting

Bij de methaangisting worden de in de voorgaande trap gevormde produkten door een groep strikt anaerobe en substraatspecifieke bacteriën (methaanvormers) omgezet in CH_4 en CO_2 . Pas bij het ontwijken van methaan zal de zuurstofbehoefte van het gistende mengsel (b.v. gemeten aan de CZV) gaan afnemen en dus de stabilisatie intreden. Voor elk grammol. ontwikkelde CH_4 zal de CZV met $4 \times 16 = 64$ gram afnemen.

Zoals de term substraatspecifiek aangeeft, kan een bepaalde methaanbakterie in feite slechts een zeer beperkt aantal stoffen als substraat gebruiken. Tabel I geeft enkele voorbeelden.

De twee belangrijkste produkten waaruit methaan wordt gevormd, zijn koolzuur en azijnzuur:



Het CO_2 (fungerend als H-acceptor) wordt tot CH_4

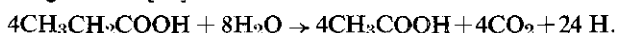
TABEL I [5]

micro-organisme	substraat
Methanobacterium formicum	mierezuur, CO, H ₂
Methanobacterium propionicum	propionzuur
Methanobacterium söhngeni	azijnzuur, boterzuur
Methanobacillus omelianskii	primaire en secundaire alkoholen, H
Methanococcus mazei	azijnzuur, boterzuur
Methanococcus vannielii	mierezuur, H ₂

gereduceerd met waterstof die enzymatisch uit organische molekulen is afgesplitst.

2. azijnzuurgisting: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$.

Zoals reeds opgemerkt kan ook propionzuur een zeer belangrijk tussenproduct bij de gisting van een complex mengsel van organisch afval zijn. Bij de vergisting van koolhydraten (hexosen) schijnt zelfs 58% van het gevormde methaan afkomstig te zijn van propionzuur [16]. Propionzuur wordt door een ander type bacterie vergist dan azijnzuur, waarbij het volgende reactieverloop wordt aangenomen [15]:



De methaangisting van propionzuur is voor de praktijk erg belangrijk daar het dikwijls in aanzienlijke concentraties in een gistend mengsel kan voorkomen, b.v. wanneer door één of andere oorzaak de gisting uit balans is geraakt [16, 17 en 18].

Optimale methaangisting vindt in de regel plaats in het pH-gebied 6,7 tot 7,4 en bij temperaturen tussen 32-37 °C (mesofiel gebied) en tussen 50-55 °C (thermofiel gebied). De activiteit van methaanbacteriën is optimaal in een betrekkelijk beperkt concentratie-gebied van anorganische ionen, zoals Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ en NH₄⁺. Een indruk van de invloed van verschillende ionen op de activiteit van methaanbacteriën geeft tabel II [1 en 19].

TABEL II - Invloed van een aantal ionen op de activiteit van methaanbacteriën

ion	stimulerend	matig remmend *)	sterk remmend
Na ⁺	100—200 ppm	3500—5500 ppm	8000 ppm
K ⁺	200—400 ppm	2500—4500 ppm	12000 ppm
Ca ²⁺	100—200 ppm	2500—4500 ppm	8000 ppm
Mg ²⁺	75—150 ppm	1000—1500 ppm	3000 ppm
NH ₄ ⁺	50—200 ppm	1500—3000 ppm	3000 ppm (toxisch)
S ²⁻		tot ca. 200 ppm	> 200 ppm

*) Mits niet stootsgewijs toegevoegd.

De remmende werking van verschillende ionen kan soms door toevoegen van een kleine hoeveelheid van een ander ion (b.v. K⁺ in geval van hoge Na⁺ concentratie) gedeeltelijk worden opgeheven.

Zouten van zware metalen, zoals van Cu, Ni, Cr etc. mogen in opgeloste toestand slechts in zeer kleine concentraties voorkomen.

Daar bij de methaangisting een gedeelte van de organische koolstof wordt omgezet in de volledig gereduceerde en energierijke vorm CH₄, kunnen de micro-organismen per gewichtshoeveelheid omgezet organisch materiaal slechts beschikken over een betrekkelijk geringe hoeveelheid energie ten behoeve van synthese van

nieuw celmateriaal. Dientengevolge is de spuislib productie slechts gering, hetgeen enerzijds een duidelijk voordeel vormt ten opzichte van aerobe processen, maar anderzijds betekent dat het zeer lang kan duren voordat zich een voldoende hoeveelheid aangepast bacteriemateriaal heeft gevormd. Het opstarten van het proces en het weer op gang komen na een storing kan derhalve problemen geven. Voorts kan al bij een betrekkelijk geringe uitspoeling van methaanbacteriën uit het systeem de bacteriemassa snel afnemen.

De snelheidsbepalende stap in de anaerobe afbraak ligt, naar thans algemeen wordt aanvaard, bij de laatste stap, de eigenlijke methaangisting, waarbij organische zuren, met name azijnzuur en propionzuur worden omgezet in CH₄ en CO₂. Het is dus van groot belang te beschikken over informatie aangaande de desbetreffende kinetische parameters.

Kinetiek van de anaerobe gisting

Het onderzoek op het gebied van anaerobe gisting is pas in de laatste helft van de zestiger jaren goed van de grond gekomen [5, 10, 11, 12, 13 en 14]. Eén der belangrijkste onderzoekers op dit terrein is McCarty.

Voor de beschrijving van de kinetiek van aerobe en anaerobe systemen gaat McCarty [12] uit van de volgende twee betrekkingen:

$$\frac{dM}{dt} = a \frac{dF}{dt} - bM \quad (1)$$

$$\frac{dF}{dt} = \frac{k \cdot M \cdot S}{K_s + S} \quad (2)$$

waarin:

M = concentratie aan micro-organismen (massa/vol.)

$\frac{dM}{dt}$ = slibaanwas snelheid per reactor volume eenheid (massa/vol., tijd)

a = groei-opbrengst faktor

$\frac{dF}{dt}$ = snelheid van substraatverbruik per reactor volume eenheid (massa/vol., tijd)

b = snelheid van afsterven van de micro-organismen (1/tijd)

k = maximale snelheid van substraatverbruik per gewichtseenheid micro-organismen (1/tijd)

S = substraat-concentratie (massa/vol.)

K_s = substraat-concentratie waarbij $\frac{dF}{dt} = \frac{1}{2} k$ (massa/vol.) (Michaelis konstante)

Combinatie van (1) en (2) geeft:

$$\mu = \frac{dM}{dt} / M = \frac{akS}{K_s + S} - b \quad (3)$$

waarin: μ = netto specifieke groeisnelheid (1/tijd)

Voor een goed geroerde reactor met continue voeding en effluentaflaat kan in stationaire toestand voor de gemiddelde vaste stof verblijftijd of slibleeftijd (Θ_c) worden geschreven:

$$\Theta_c = \left\{ M_T / \left(\frac{\Delta M}{\Delta T} \right)_T \right\}^{-1} = \frac{akS}{K_s + S} - b \quad (4)$$

TABEL III - Kinetische parameters voor aerobe en anaerobe systemen

substraat	a mg/mg	b l/dag	k mg/mg.d.	K_s mg/l	berekend op basis van	$(\theta_c)_{\min.}$ dagen	temp. °C
aerobe systemen							
rioolwater	0,67	0,048	—	—	BOD ₅	—	20—21
ondermelk	0,48	0,045	5,1	100	BOD ₅	0,42	—
glucose	0,42	0,087	3,0	355	BOD ₅	0,85	—
glucose + pepton	0,49	—	10,3	—	BOD ₅	0,20	20
huishoudelijk afvalwater	0,67	0,07	5,6	22	COD	0,27	—
anaerobe systemen							
azijnzuur	0,04	0,015	3,6	2.130	—	7,8	20
propionzuur	0,04	0,015	—	3.860	—	—	20
stearine + palmitinezuur	0,04	0,015	3,85	4.620	—	7,2	20
azijnzuur	0,054	0,011	4,7	870	—	4,2	25
propionzuur	0,041	0,04	9,8	613	—	2,8	25
azijnzuur	0,058	0,037	4,8	333	—	4,2	30
dextrose, trypton	0,18	0,024	0,37	5.660	COD	—	38
zuivelafvalwater	0,37	0,07	0,38	24	COD	—	20—25

waarin:

M_T = totale hoeveelheid aan micro-organismen in de reactor (massa)

$\left(\frac{\Delta M}{\Delta T} \right)_T$ = totale hoeveelheid aan micro-organismen die per dag aan de reactor worden onttrokken (massa/dag)

Indien de substraatconcentratie in de reactor nu aanzienlijk groter is dan K_s , kan de vergelijking (4) worden vereenvoudigd tot:

$$(\theta_c)_{\min.} = ak - b \quad (5)$$

waarin: $(\theta_c)_{\min.}$ = de minimale vaste stofretentie tijd

Indien $\theta_c < (\theta_c)_{\min.}$ worden de micro-organismen sneller uitgespoeld dan ze worden aangemaakt, hetgeen dus zal resulteren in een volledig tot stilstand komen van het proces. Het spreekt vanzelf dat men pas tot een goed ontwerp en een optimale procesvoering van biologische zuiveringssystemen kan komen, indien de waarden van de coëfficiënten a, b, k en K_s bekend zijn. Helaas is de informatie dienaangaande nog betrekkelijk schaars. Een overzichtartikel omtrent de huidige stand van zaken op dit gebied is onlangs verschenen van A. W. Lawrence en P. L. McCarty [9]. Een aantal gegevens ontleend aan dit artikel zijn samengevat in tabel III.

Het blijkt dat $(\theta_c)_{\min.}$ -waarden voor anaerobe systemen aanzienlijk hoger liggen dan voor aerobe systemen. Dat is, zoals hiervoor reeds opgemerkt is, vooral toe te schrijven aan de lage groei-opbrengst bij anaerobe systemen.

Toepassing van methaangisting in de praktijk

In de praktijk werkt men bij anaerobe zuiveringssystemen met vaste stof retentie tijden die 3 à 10 maal $(\theta_c)_{\min.}$ bedragen. Dit is noodzakelijk met het oog op de stabiliteit van het proces (i.v.m. het optreden van stootbelastingen, temperatuurfluctuaties en de aanwezigheid van remmende stoffen in de voeding e.d.) en in verband met het feit dat het zuiveringsrendement gering is in de buurt van $(\theta_c)_{\min.}$. Het in stand houden van een voldoende lange vaste stof retentie blijkt nu in de praktijk het belangrijkste obstakel te zijn voor de toepassing van de methaangisting voor de behandeling van niet zeer ge-

concentreerde vormen van afvalwater, met ca. 0,1 tot 1 gew. % organische stof. Naarmate het afvalwater minder geconcentreerd is moet namelijk bij steeds kortere vloeistofverblijftijden worden gewerkt, wil men althans een aanvaardbare CZV-belasting verkrijgen. Dit betekent dat het bacteriemateriaal ofwel op een of andere wijze in de gistingruimte moet worden vastgehouden — de meest aantrekkelijke oplossing — of uit het effluent moet worden afgescheiden en in de gistingruimte teruggevoerd. Aanvankelijk heeft men het uitsluitend met externe afscheiding en slibretour geprobeerd („anaeroob actief slib proces”). De externe afscheiding door middel van bezinking is echter moeilijk te realiseren in verband met het gedeeltelijk kolloïdale karakter van het bacterieslib en het optreden van flotatie ten gevolge van de gasontwikkeling. Voorts is het van belang er voor te zorgen dat tijdens het bezinkproces geen contact met luchtzuurstof optreedt en de temperatuur niet te ver daalt. Voorafgaande vacuümontgassing [20, 21, 23 en 24], toevoeging van vlokmiddelen [22 en 24] en zelfs beluchting [24] zijn beproefd. Toepassing van centrifuges [23 en 24] is een andere, nog nauwelijks onderzochte mogelijkheid. Hoewel het anaeroob actiefslibproces in de praktijk al wordt toegepast en er bij hoge CZV-belastingen kan worden gewerkt, mag worden gesteld dat dit proces allerminst ideaal is.

Een voor de praktijk veel aantrekkelijker proces lijkt het zogenaamde *anaerobe filter*, waarbij het afvalwater opwaarts door een met vulmateriaal (b.v. kiezelsteentjes van 1-2 cm diameter) gepakte gistingruimte wordt geleid. Dank zij de coagulerende en filterende werking van het vulmateriaal wordt het bacterieslib dermate goed in de gistingruimte vastgehouden, dat zelfs bij vloeistof verblijftijden van minder dan 0,3 dag, een extern slibafscheidings- en retoursysteem overbodig is. Dit proces, oorspronkelijk ontwikkeld door Coulter [25] en onlangs opnieuw geïntroduceerd door McCarty [26], lijkt voor de praktijk zeer goede perspectieven te bieden. Volgens McCarty is het proces zeer geschikt voor de behandeling van afvalwater dat voornamelijk opgeloste stof bevat. Bovendien behoeft, vanwege de goede slibretentie, niet bij optimale temperaturen te worden gewerkt. Stootbelastingen, mits niet te extreem, worden bij dit proces goed verwerkt.

EIGEN ONDERZOEK

Doelstelling

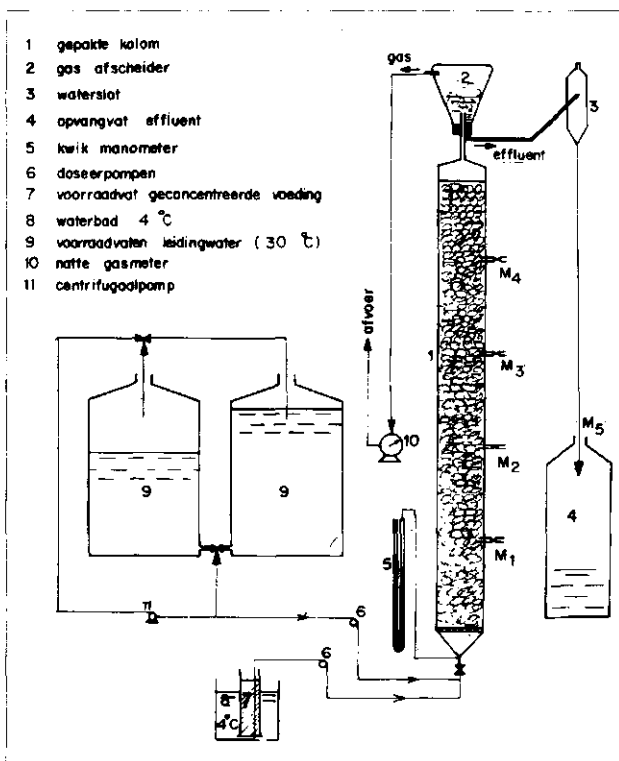
Het zou van groot praktisch belang zijn indien een doelmatige methode voor de zuivering van meer geconcentreerd afvalwater zou kunnen worden ontwikkeld. Afgaande op de gunstige resultaten van McCarty lijkt met name het anaerobe filtratieproces hiervoor in aanmerking te komen. Een en ander was voor ons aanleiding om dit proces in ons laboratorium nader op zijn merites te gaan bekijken. Het onderzoek aan dit proces hebben we min of meer toegespitst op de behandeling van het afvalwater van de aardappelmeelindustrie. De behandeling van dit afvalwater vormt, zoals bekend, een concreet probleem.

Het onderzoek is primair gericht op de bestudering van de invloed van de belangrijkste factoren die het zuiveringseffekt bepalen, zoals: organische belasting, slijleef tijd, schokbelastingen, hydraulische belasting en de aanwezigheid van storende bestanddelen in het afvalwater. Daarnaast staan ook op het programma: adaptatie van uitgestort rioolslib aan dit afvalwater en, in verband met het seizoenkarakter van de aardappelmeelindustrie, de conservering van geadaptieerd bacteriemateriaal.

Apparatuur en werkwijze

De experimenten met het anaerobe filter zijn uitgevoerd in perspex kolommen (150 cm hoog en 14 cm in diameter), die zijn gepakt met cokesbrokjes van 1 - 2 cm groot. Onder de geperforeerde steunplaat, waarop de cokes rust, bevindt zich een conisch gevormde ruimte van 0,6 l inhoud. Het volume van de kolommen bedraagt 24 l zonder pakking; de vrije ruimte in de gepakte kolom bedraagt 12 l. De kolom is voorzien van vier monster-aftappunten, die respectievelijk 30, 60, 90 en 120 cm boven de steunplaat zijn aangebracht. Een schema van

Afb. 1 - Proefopstelling anaerobe filtratie.



TABEL IV - Gemiddelde samenstelling van AVW

droogrest	totaal-N	PO ₄ ³⁻	K ₂ O	CZV	BZV
45-60 g/l	ca. 4,5 g/l	ca. 1,2 g/l	ca. 10 g/l	45-55 g/l	35-40 g/l

de gebruikte proefopstelling is weergegeven in afb. 1. De geconcentreerde voeding, bestaande uit onverdund aardappelvruchtwater (AVW), bevindt zich in een maatcilinder (7), die in een gekoeld waterbad (4 °C) is geplaatst. Het AVW wordt met behulp van een doseerpomp onder in de kolom gepompt; vlak voordat het de kolom binnenkomt, wordt het verdund met leidingwater (30 °C) dat met behulp van een doseerpomp vanuit de voorraadvaten (9) wordt aangevoerd. Door middel van de instelbare debieten van de doseerpompen kan de gewenste CZV- en hydraulische belasting worden ingesteld. Boven de kolom worden gas en effluent van elkaar gescheiden in de gasafscheider (2). De geproduceerde hoeveelheid gas wordt gemeten met een natte gasmeter. De proefopstelling, bestaande uit twee parallel bedreven kolommen, is geplaatst in een 30 °C kamer.

Voeding

Het afvalwater van de aardappelmeelindustrie ontleent zijn vervuilingkracht voornamelijk aan het bij de zetmeelproductie vrijkomende vruchtwater. Dit vruchtwater wordt in de praktijk in verdunde vorm (verdunningsfactor ca. 6) in het oppervlaktewater geloosd. In onverdunde vorm bevat het vruchtwater ca. 12 g/l opgeloste eiwitten, een ongeveer gelijke hoeveelheid aminozuren en voorts opgeloste suikers en zouten. Een aantal analysegegevens is vermeld in tabel IV.

Het aardappelvruchtwater werd met behulp van een Braun sapcentrifuge 2 à 3 maal per week aangemaakt. Na bereiding werd het AVW gedurende een nacht in de ijskast geplaatst om gesuspendeerde stof, voornamelijk bestaande uit zetmeel, de gelegenheid te geven te bezinken.

Uitgevoerde analyses

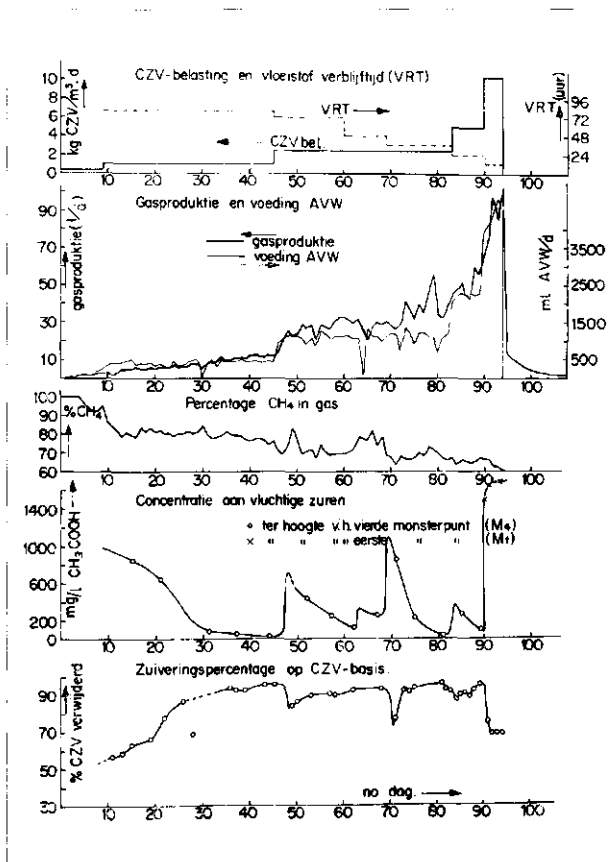
Effluent monsters en monsters afkomstig uit de monster-aftappunten M₁ t/m M₄ werden 2 à 3 maal per week geanalyseerd op gehalte aan vluchtige zuren, NH₄⁺, pH, CZV en alkaliteit. De analyses werden uitgevoerd in de gecentrifugeerde monsters. Tevens werd in de effluentmonsters regelmatig de uitgespoelde hoeveelheid slib bepaald. Meting van de gasproductie en de gassamenstelling vond dagelijks plaats.

Enten van de kolom

Beide kolommen werden geënt met 1,8 l slijkwatermengsel met een gehalte aan gesuspendeerde vaste stof van 10,18 g/l (gloeirest 23 %). Het entmateriaal, dat goed geadaptieerd is aan AVW, werd met behulp van een slangpomp in de kolom gebracht. De laag entslib reikte tot ca. 15 cm boven de geperforeerde steunplaat.

Resultaten

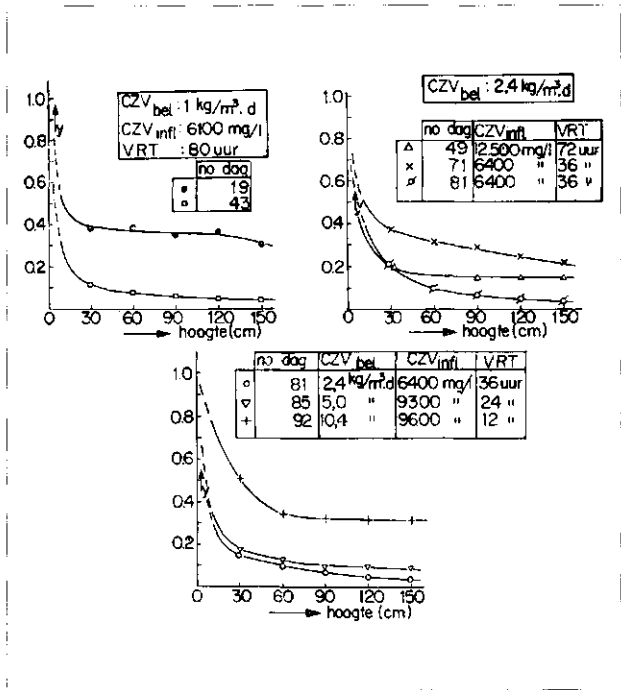
Hier zullen slechts de resultaten verkregen aan een van de opstellingen, t.w. de hoogst belaste, worden besproken. De resultaten zijn grafisch weergegeven in de afb. 2, 3 en 4 en verder samengevat in de tabellen 5, 6 en 7. De veranderingen welke in de loop van het onderzoek



Afb. 2.

werden aangebracht in CZV- en hydraulische belasting, zijn schematisch weergegeven boven in afb. 2. De in deze afbeelding aangegeven waarden voor de CZV-belasting en de vloeistofretentietijd (VRT) zijn betrokken op

Afb. 3 - De relatieve afname van het CZV (y) over de kolom.



respectievelijk het totaal kolomvolume en het netto volume van de gepakte kolom.

Het opstarten

Direkt na het enten van de kolommen werd met de voeding gestart; spoedig daarna kwam de gasontwikkeling op gang. Zoals uit de resultaten in afb. 2 kan worden afgeleid duurt het ongeveer 30 dagen voordat bij de toegepaste CZV-belasting (1 kg/m³.d) een zuiveringsrendement van 90 % wordt bereikt. Bij de parallel bedreven kolom, belast met 0,5 kg/m³.d, gaan hiermee 24 dagen heen.

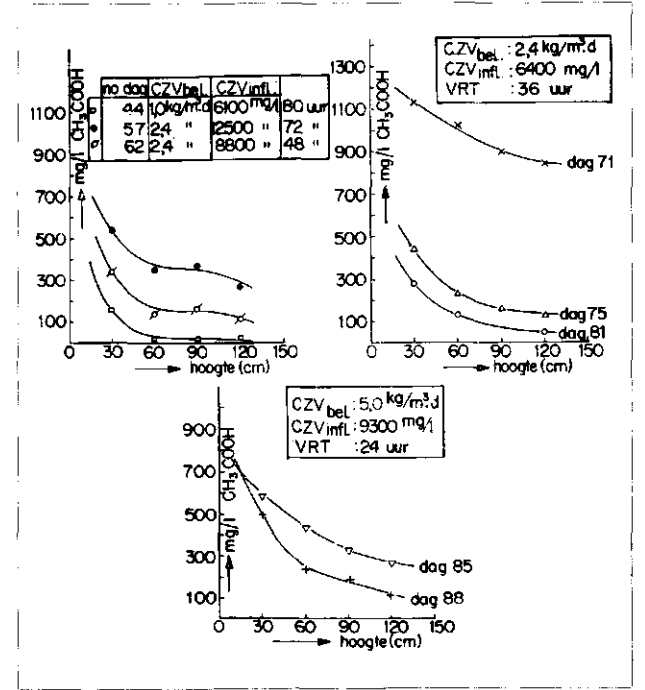
Effekt van veranderingen in CZV- en hydraulische belasting

Zoals uit afb. 2 blijkt worden stootsgewijs aangebrachte veranderingen in de CZV- en/of hydraulische belasting door het systeem zeer goed opgevangen. Weliswaar is er in de meeste gevallen sprake van enige daling in het zuiveringsrendement, maar deze is in de regel gering en kort van duur. De optredende terugval in zuivering gaat, zoals te verwachten, gepaard met een stijging van de concentratie aan vluchtige zuren. Dit is met name het geval nadat de CZV-belasting is verhoogd tot 10 kg/m³.d en de VRT slechts 12 uur bedroeg; het systeem is op dat moment dan ook duidelijk overbelast. Uit voortgezette onderzoeken is echter reeds gebleken dat een kortstondige overbelasting gedurende 4 - 5 dagen geen aantoonbare nadige invloed op het systeem heeft.

Zuivering over de hoogte van het filter

De afbraak van het organische materiaal blijkt (zie afb. 3 en 4) grotendeels onder in de kolom plaats te vinden, d.w.z. beneden het eerste aftappunt. Op grond van de toegepaste procesvoering is dit verklaarbaar. Als gevolg van aanvoer en afvangst van slib vindt echter op den duur ook hoger in de kolom wel enige afbraak plaats;

Afb. 4 - Het verloop van de concentratie aan vluchtige zuren (mg/l CH₃COOH) over de kolom.



TABEL V - Gemeten en berekende waarden voor de NH_4^+ -concentratie

No. dag	VRT uren	CZV-belasting $\text{kg/m}^3 \cdot \text{d}$	gemeten waarden *) (mg/l)				berekende waarde (mg/l) $(\text{NH}_4^+)_{\text{max}}$
			$(\text{NH}_4^+)_1$	$(\text{NH}_4^+)_2$	$(\text{NH}_4^+)_3$	$(\text{NH}_4^+)_4$	
13	80	1	563	560	550	545	590
37	80	1	583	580	590	595	590
44	80	1	610	610	610	615	590
52	72	2,5	1040	1070	1050	1060	1140
57	72	2,5	1000	990	1000	990	1140
62	48	2,5	955	970	955	955	950
67	48	2,5	750	825	795	790	780
81	36	2,5	725	675	675	675	600
92	12	10	620	—	—	—	860

*) Indices refereren naar monsteraftappunten in de kolom.

dit is met name het geval bij zeer hoge CZV-belastingen. De hydrolyse van eiwitten schijnt over de gehele onderzoekperiode uitsluitend onder in de kolom plaats te vinden. Dit kan worden afgeleid uit tabel V, waarin naast de gemeten NH_4^+ -concentraties tevens waarden voor de maximaal mogelijke NH_4^+ -concentraties zijn opgenomen. Laatstgenoemde waarden zijn berekend uit het totaal-N-gehalte van AVW en de toegepaste verdunningsfaktor.

Een vergelijking van gemeten en berekende waarden leert:

1. Tijdens het opstarten en enige tijd na een verhoging van de CZV-belasting zijn de gemeten waarden lager dan de berekende.
2. Nadat het filter enige tijd op een constante belasting heeft gewerkt, worden gedurende kortere of langere tijd hogere waarden voor de NH_4^+ -concentratie gemeten dan op grond van berekening uit het totaal N-gehalte van het influent verwacht zou kunnen worden.

De oorzaak hiervoor moet waarschijnlijk worden gezocht in een precipitatie, gevolgd door afvangst, van een deel der eiwitten onder in de kolom en een tijdelijk onvoldoend snel plaats vindende hydrolyse. Nadat zich een adequate hoeveelheid bacteriemateriaal heeft ontwikkeld, worden de opgehoopte eiwitten uiteindelijk alsnog gehydrolyseerd, hetgeen dan resulteert in een tijdelijk verhoogde NH_4^+ -concentratie. Als gevolg van de vorming van nieuw bacteriemateriaal zal echter op den duur de gemeten NH_4^+ -concentratie weer dalen beneden de berekende waarde.

Uitspoeling van slib en de vaste stof retentie tijd

De hoeveelheid slib die met het effluent uit de kolom spoelt blijkt gering te zijn. Een indruk hiervan geeft tabel VI.

TABEL VI - Uitspoeling van slib

no. dag	VRT uren	CZV $\text{kg/m}^3 \cdot \text{d}$	dagen na verandering van de belasting	uitgespoelde droge stof	
				mg/l	mg/d
45	80	1	36	73	270
53	72	2,5	8	143	600
58	72	2,5	13	195	800
60	48	2,5	0	291	1570
64	48	2,5	4	96	420
67	48	2,5	7	54	380
74	36	2,5	5	60	500
82	36	2,5	13	6	50
84	24	5,0	1	57	600
86	24	5,0	3	54	650

De uitspoeling is het grootst onmiddellijk nadat een verandering in de organische of hydraulische belasting is aangebracht. Bij visuele waarneming van het gebeuren in de kolom blijkt dat de slibdeeltjes zich voornamelijk opwaarts verplaatsen door meesleping met omhoogschietende gasbellen. Door botsing met bovenliggende cokesdeeltjes en als gevolg van zij- en neerwaarts gerichte vloeistofstromingen, welke ontstaan bij het passeren van een gasbel, worden slibdeeltjes zelden verder meegevoerd dan de onderkant van een bovenliggend cokesdeeltje. Als gevolg van botsing onderling en met de cokes, groeien de slibdeeltjes aan tot steeds grotere, compactere en daardoor allengs sneller bezinkende vlokken. Het bacteriemateriaal blijkt zich vrijwel niet aan de pakking te hechten.

Met de thans beschikbare gegevens is het niet goed mogelijk een juiste waarde op te geven van de vaste stofverbliftijd. Een ruwe schatting gemaakt op basis van de materiaalbalans geeft aan dat θ_c in geval van maximale uitspoeling toch zeker 50-75 dagen zal bedragen. Bij gelijkmatige belasting zal θ_c beduidend hoger liggen. McCarty vond voor θ_c een waarde van 100 dagen (bij een VRT van 36 uur), een en ander op basis van de achteraf in de kolom gemeten hoeveelheid slib.

pH en alkaliteit

Gedurende het grootste deel van de onderzoekperiode is aan het influent NaHCO_3 toegevoegd, variërend in hoeveelheid tussen 1-4 g/l. Dit is gedaan om een sterke daling in de pH bij een eventueel optredende sterke stijging van de concentratie aan vluchtige vetzuren te voorkomen. Achteraf is gebleken dat toevoeging van NaHCO_3 aan het influent achterwege kan blijven. Als gevolg van het hoge N-gehalte van AVW ontstaat bij snelle hydrolyse van eiwitten veel ammoniak. De gevormde ammoniumzouten verlenen de oplossing voldoende buffercapaciteit, zelfs indien het filter zwaar wordt overbelast.

Effluentkwaliteit

Een aantal analyseresultaten van het effluent, verzameld over verschillende perioden van het onderzoek, is vermeld in tabel VII.

Uit de resultaten, vermeld in deze tabel, kan worden afgeleid dat enige nabehandeling van het effluent voor wat betreft een verdere reductie van CZV en met name voor de verwijdering van PO_4^{3-} en NH_4^+ wel gewenst is.

Bespreking van de resultaten

De in dit onderzoek verkregen resultaten steunen de uitspraak van McCarty dat het anaerobe filtratieproces

TABEL VII - Kwaliteit van het effluent

No. dag	Aantal dagen na instellen van stationaire toestand	VRT uren	CZV infl. (mg/l)	CZV-belast. (kg/m ³ · d)	Zuivering %	Concentratie van componenten in het effluent (mg/l)				
						slib	vluchtige zuren	NH ₄ +N	PO ₄ ³⁻ *	CZV
44	~ 10	80	6400	1	96	73	30	615	120	250
57	4	72	12500	2,5	90,5	~ 180	260	1000	290	1200
67	4	48	8900	2,5	94	54	250	790	200	540
81	8	36	6400	2,5	96	~ 10	40	675	120	250
88	4	24	9300	5	93	~ 50	100	720	210	640
92	—	12	9600	10,4	67	?	~ 1700	610	220	3150

*) Berekend uit PO₄³⁻-gehalte van geconcentreerd AVW en verdunningsfaktor.

voor de behandeling van geconcentreerde vormen van afvalwater, t.w. met een CZV van ca. 1000 mg/l, voor de praktijk van groot belang kan worden. Na een zekere inlooptijd, waarvan de duur voornamelijk afhangt van de aard en de hoeveelheid entmateriaal, de toegepaste CZV-belasting en hydraulische belasting kan bij hoge organische en hydraulische belastingen met AVW als voeding een zuiveringsrendement van 90 - 95 % worden verkregen.

Voor de behandeling van het afvalwater van de aardappelmeelindustrie lijkt het proces dan ook bijzonder geschikt. Op grond van de verkregen resultaten mag worden verwacht dat de maximaal toe te passen CZV-belasting met dit afvalwater met een ingewerkt filter en bij 30 °C zal liggen tussen 5 - 10 kg/m³ · d bij een influent CZV variërend tussen 5000 en 9000 mg/l. Een zuiveringsrendement van ca. 90 % is hierbij bereikbaar. Uit voortgezette onderzoekingen, waarover in een volgende publikatie zal worden gerapporteerd, is gebleken dat bij een influent CZV van 1000 mg/l een CZV-belasting van 3 - 4 kg/m³ · d mogelijk is, eveneens bij een zuiveringsrendement van 90 % en meer.

Ten aanzien van de maximaal toelaatbare concentratie van het influent is waarschijnlijk het hoge N-gehalte van het afvalwater van de aardappelmeelindustrie de limiterende faktor. De mate waarin dit het geval is, wordt nader onderzocht. Met het oog op een eventuele toepassing van methaangisting voor de behandeling van dit afvalwater is voorts nader onderzoek noodzakelijk ten aanzien van de snelheid waarmee anaeroob slib kan worden geadapteerd en de wijze waarop en de mate waarin goed geadapteerd slib kan worden geconserveerd gedurende de maanden waarin geen afvalwater wordt geloosd.

De geconstateerde goede vaste stof retentie van het anaerobe filter moet ons inziens vooral worden toegeschreven aan een coalescerende werking van de kolom vulmateriaal. Onder invloed van de zij- en neerwaarts gerichte vloeistofstromingen, als gevolg van het passeren van opstijgende gasbellen door de vrije ruimten tussen de brokken van het vulmateriaal, vinden botsingen plaats van slibdeeltjes met elkaar en met het vulmateriaal. Daarbij laten kleine gasbelletjes, die zich aan de slibdeeltjes gehecht hebben, los en ontstaan door flokkulatie steeds grotere slibvlokken die gemakkelijk kunnen terugzinken.

De in het anaerobe filter optredende, weliswaar geringe uitspoeling van slib wordt voornamelijk veroorzaakt door meesleping van slibdeeltjes met omhoogschietende gasbellen. Dankzij de plaatsvindende gasontwikkeling is anderzijds de kans op het optreden van verstoppingen in het filter gering. Het optreden van kortsluitstromingen tengevolge van eventueel voorkomende plaatselijke ver-

stoppingen kan worden tegengegaan door het filter periodiek te spoelen. In ons onderzoek werd pas gespoeld — zonder dat dit overigens beslist nodig was — nadat een hoeveelheid organische stof overeenkomend met 400 kg CZV per m³ bruto reaktorinhoud was behandeld. Voor een goede werking van het proces is het essentieel dat het gevormde gas gemakkelijk uit het filter kan ontsnappen, dat wil zeggen op zo gelijkmatig mogelijke wijze en in niet te grote bellen (< ca. 5 mm). Het gebruik van een vulmateriaal waarbij een bed wordt verkregen met een hoge porositeit en met betrekkelijk grote vrije ruimten tussen de brokken — ongeveer ter grootte van die in de door ons gebruikte cokeskolommen — lijkt het meest geschikt.

Op grond van de goede vaste stofretentie mag worden verwacht dat ook bij temperaturen tussen 15 en 20 °C met het anaerobe filter acceptabele organische belastingen mogelijk zijn en dat stootbelastingen, zowel in CZV als hydraulisch, goed door het proces zullen worden opgevangen. Een en ander zal nader worden bestudeerd. Het is anderszins duidelijk dat het in onze experimenten gebruikte laboratoriumapparaat wat betreft vormgeving, dimensionering en kolomvulling zeker voor verbetering vatbaar is. Zo zouden — daar de afbraak van het organische materiaal voornamelijk in de onderste 30 cm van de kolom plaatsvindt — wellicht aanzienlijk kortere kolommen worden gebruikt. Voorts kan men overwegen een relatief grote vrije ruimte onder in de kolom aan te brengen. Een dergelijke vrije ruimte, waarin een intensief contact van het afvalwater met het ter plaatse opgehoopte slib kan plaatsvinden, zou het spuien van surplus-slib sterk vereenvoudigen, terwijl de aanwezigheid van in bezinkbare vorm in het afvalwater voorkomende biologisch afbreekbare stoffen dan waarschijnlijk minder bezwaarlijk is. Men kan ook denken aan het gebruik van een kolomvulling bestaande uit kunststofmateriaal met een dichtheid die iets lager is dan van water. Een geperforeerde steunplaat onder in de kolom is dan overbodig, terwijl bovendien de kolomvulling wat betreft vorm en afmetingen gemakkelijker kan worden gewijzigd en de kolomhoogte ook op eenvoudige wijze is te veranderen. Door plaatsing van een voorziening waarmee halverwege de kolom het gas kan worden afgevoerd, zou de uitspoeling van slib, veroorzaakt door omhoogschietende gasbellen, kunnen worden voorkomen.

Wellicht kan dan boven de gasafvoervoorziening volstaan worden met een betrekkelijk dunne laag vulmateriaal. Een aldus gewijzigd apparaat wordt thans in ons laboratorium beproefd.

Conclusies

Uit de beschreven laboratoriumexperimenten kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

1. Met behulp van het anaerobe filtratieproces kan op betrekkelijk eenvoudige wijze bij hoge hydraulische belastingen een lange vaste stof retentie tijd in de gistingsruimte worden gehandhaafd. De goede vaste stof retentie is te danken aan de coalescerende en filtrerende werking van de gepakte kolom; hechting van bacteriemateriaal aan de pakking vindt nauwelijks plaats.
2. Als gevolg van de goede vaste stof retentie in het „filter” is het mogelijk ook minder geconcentreerde vormen van afvalwater (CZV > ca. 1000 mg/l) door middel van anaerobe gisting te zuiveren bij een, in vergelijking met aerobe zuiveringsprocessen, vergelijkbare of zelfs hogere organische belasting en met een zeker niet lager zuiveringsrendement.
3. De mate waarin het afvalwater van de aardappelmeelindustrie met behulp van anaerobe gisting kan worden gezuiverd, bedraagt 90 - 95 % bij een CZV-belasting van 2,5 - 7,5 kg/m³ . d en bij een vloeistof-verblijftijd van 12 - 24 uur bij 30 °C.

Literatuur

1. McCarty, P. L., Public Works, Sept. 107, Okt. 123, Nov. 91, Dec. 95, 1964.
2. Cillie, G. G., Renzen, M. R., Stander, G. J., Baillie, R. D., Water Research, 3, 623, 1969.
3. McCarty, P. L., in „Advances in Water Quality Improvement”, Gloyna, E. F., Eckenfelder, W. W., 1968, 336.
4. Stadtman, T. C., Annual Rev. Microbiol., 21, 121, 1967.
5. Andrews, J. F., Pearson, E. A., Int. J. Air Water Poll., 9, 439, 1965.
6. Pfeffer, J. F., Leiter, M., Worlund, J. R., J. Water Poll. Contr. Fed., 39, 1305, 1967.
7. Toerien, D. F., Siebert, M. L., Hattingh, W. H. J., Water Research., 1, 497, 1967.
8. Pretorius, W. A., Water Research, 3, 545, 1969.
9. McCarty, P. L., Lawrence, A. W., J. Sanitary Eng. Div., SA-3, Proc. ASCE, 757, 1970.
10. Shea, T. G., Pretorius, W. A., Cole, R. D., Pearson, E. A., Water Research, 2, 833, 1968.
11. Gates, W. E., Smith, J. H., Lin, S., Ris, C. H., J. Water Poll. Contr. Fed., 39, 1951, 1969.
12. Lawrence, A. W., McCarty, P. L., J. Water Poll. Contr. Fed., 41, R-1, 1969.
13. Andrews, J. F., Proc. 23rd Ind. Waste Conf., Purdue Univ., 285, 1968.
14. Novak, J. F., Carlson, D. A., J. Water Pol. Contr. Fed., 42, 1932, 1970.
15. Stadtman, T. C., Barker, H. A., J. Bacteriol., 61, 67, 1951.
16. McCarty, P. L., Jeris, J. S., Musdoch, W., Proc. 17th Ind. Waste Conf., Purdue Univ., 421, 1962.
17. Pohland, F. G., Bloodgood, D. E., J. Water Poll. Contr. Fed., 35, 11, 1963.
18. Mueller, L. E., Hindin, E., Dustan, G., Sew. Ind. Wastes, 31, 669, 1959.
19. Kugelman, I. J., McCarty, P. L., Proc. 19th Ind. Waste Conf., Purdue Univ., 667, 1964.
20. Fullen, W. J., Sew. Ind. Wastes, 25, 576, 1953.
21. Ling, U. T., Proc. 16th Ind. Waste Conf., Purdue Univ., 217, 1961.
22. Dague, R. A., McKinney, R. E., Pfeffer, J. F., J. Water Poll. Contr. Fed., 42, R 29, 1970.
23. Schroepfer, G. J., Ziemke, N. R., J. Water Poll. Contr. Fed., 31, 164, 1959.
24. Rands, M. R., Cooper, D. E., Proc. 21st Ind. Waste Conf., Purdue Univ., 613, 1966.
25. Coulter, J. B., Sew. Ind. Wastes, 29, 468, 1957.
26. McCarty, P. L., Young, J. C., J. Water Poll. Contr. Fed., 41, R 160, 1969.