

Een valkuil bij OC-bepalingen

Reactie op het gelijknamige artikel van ir. H. v. d. Beld en drs. L. Lijklema in *H₂O* (3) 1970, no. 26, pag. 700-701

1. Inleiding

Reeds door meerdere onderzoekers is zowel een negatieve als een positieve invloed van actieve en inerte slibvlokken op de absorptiesnelheid van zuurstof in een beluchtingssysteem vastgesteld [2, 3 en 4].

Een verlaging van de absorptiesnelheid kan mogelijk worden verklaard door aan te nemen, dat een deel van het contactoppervlak lucht-water wordt bezet door inerte (of slechts zwak actieve) slibvlokken [2 en 3].

Indien de zuurstoftransportsnelheid ter plaatse van deze slibvlokken kan worden verwaarloosd, kan voor een homogene slib suspensie worden beredeneerd:

$$\frac{OC_D}{OC_O} = 1 - K_s \cdot D^{2/3} \quad (1)$$

Een voorbeeld van enkele metingen met betrekking tot formule 1 is gegeven in afb. 1, waarin het verband is gegeven tussen $OC_D : OC_O$ en de slibconcentratie D . De waarde van K_s kan variëren van 1 tot 2×10^{-1} , afhankelijk van het beluchtingssysteem en de aard van het slib. In het artikel van V. d. Beld en Lijklema [1] wordt eveneens gebruik gemaakt van een dergelijk model, om een direct transport van zuurstof uit de lucht naar actief slib vlokken te kunnen verklaren.

2. Actief slib

Aan de hand van enkele metingen wordt in de navolgen-

de beschouwing nagegaan, in welke mate de absorptiesnelheid door de ademingsactiviteit van actief slib kan worden beïnvloed.

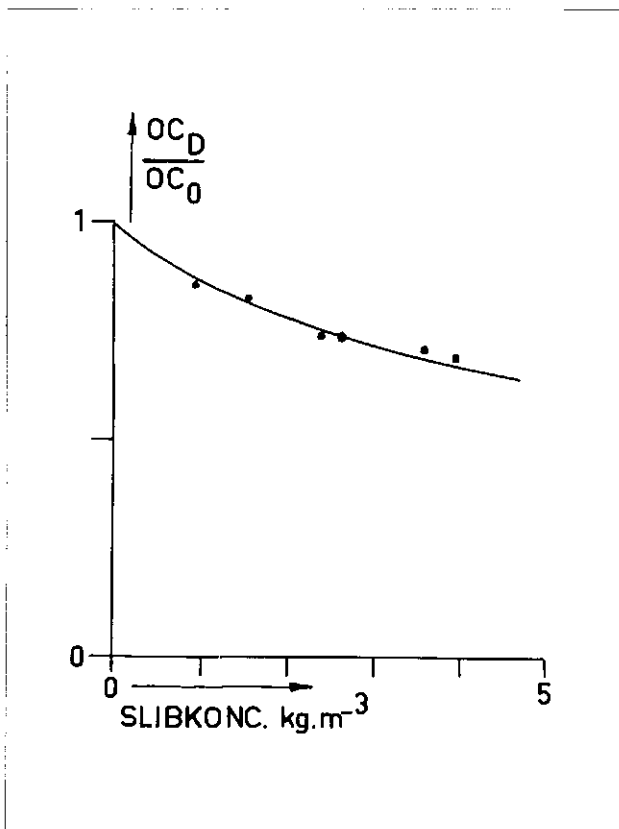
In afb. 2 zijn de resultaten weergegeven van twee reeksen zuurstofabsorptiemetingen, gedaan aan een aan natriumacetaat geadapteerd slib. De metingen zijn uitgevoerd in twee respirometers (A en B), met respectievelijk een hoge en een lage OC waarde van het beluchtingssysteem [5].

De onderbroken lijnen geven het verband tussen de OC van de respirometers en de slibconcentratie (formule 1, inert slib). Bij alle metingen is uitgegaan van volkomen identiek slib, dat belast is met een kleine overmaat natriumacetaat om een constante ademing te waarborgen (22°C). De potentiële ademing dient derhalve recht evenredig te zijn met de slibconcentratie. Met de potentiële ademing wordt hier bedoeld de ademing van het slib in belaste toestand, ingeval geen beperkende factoren in het meetsysteem aanwezig zijn (zoals OC, turbulentie en CO_2 absorptie).

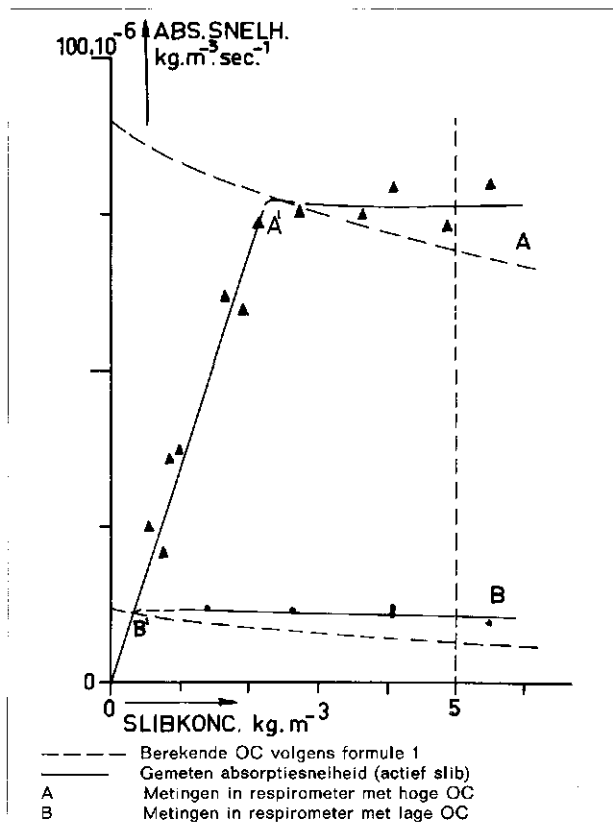
Het verband tussen de slibconcentratie en de absorptiesnelheid is lineair, totdat de OC waarde van de betreffende respirometer wordt bereikt (zie $O-A'$ en $O-B'$ in afb. 2). Daarboven neemt de absorptiesnelheid nog maar nauwelijks toe ($A'-A$ en $B'-B$).

Als het specifieke oppervlak van de slibvlokken gelijk is

Afb. 1 - De invloed van (inert) slib op de OC.



Afb. 2 - De invloed van actief slib op de zuurstofoverdracht.



aan $A_v^* \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$, dan geldt voor de specifieke potentiële ademing:

$$R_p^* = \frac{R_p}{A_v^*} \quad (2)$$

Aangenomen wordt verder, dat het zuurstoftransport door het contactoppervlak lucht-slibvlokken alleen voor het actieve deel van het slib onbelemmerd kan gebeuren. Voor de totale zuurstofabsorptiesnelheid kan dan de volgende stofbalans worden opgesteld:

$$\Phi_m''' = \Phi_m''' G \rightarrow L + \Phi_m''' G \rightarrow S, \text{ waarin} \quad (3)$$

$$\Phi_m''' G \rightarrow L = \frac{A_D \cdot k_L \cdot C_s}{V_L} = OC_D \quad (4)$$

$$\Phi_m''' G \rightarrow S = \frac{A_s}{V_L} \cdot \frac{R_p}{A_v^*} = \frac{A_s}{V_L} \cdot R_p^* \quad (5)$$

De contactoppervlakken lucht-water (A_D) en lucht-slib (A_s) kunnen worden berekend uit:

$$A_D = \frac{OC_D \cdot V_L}{k_L \cdot C_s} \text{ en } A_s = A_O - A_D \quad (6)$$

Indien OC_O (slibvrij water) en k_L [6 en 7] bekend zijn, kan A_O worden berekend uit:

$$A_O = \frac{OC_O \cdot V_L}{k_L \cdot C_s} \quad (7)$$

Met behulp van deze formules is voor afb. 2 een berekening uitgevoerd. De k_L waarde voor respirometer A is (door interpolatie) geschat uit vroegere meetgegevens [6 en 8]. Van respirometer B is het contactoppervlak lucht-water geschat uit de geometrie van het meetsysteem (geen luchtbellens, alleen oppervlaktebeluchting). Alle verder benodigde gegevens zijn vermeld in tabel I. De resultaten van de berekeningen zijn gegeven in tabel II. De uitkomsten voor A_v^* zijn in orde van grootte redelijk met elkaar in overeenstemming. Specifieke oppervlakken van enkele honderden $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ voor actief slib worden ook wel vermeld in de literatuur. De uitkomsten van de berekeningen zijn echter sterk afhankelijk van de nauwkeurigheid, waarmee k_L , A_O en A_D kunnen worden bepaald.

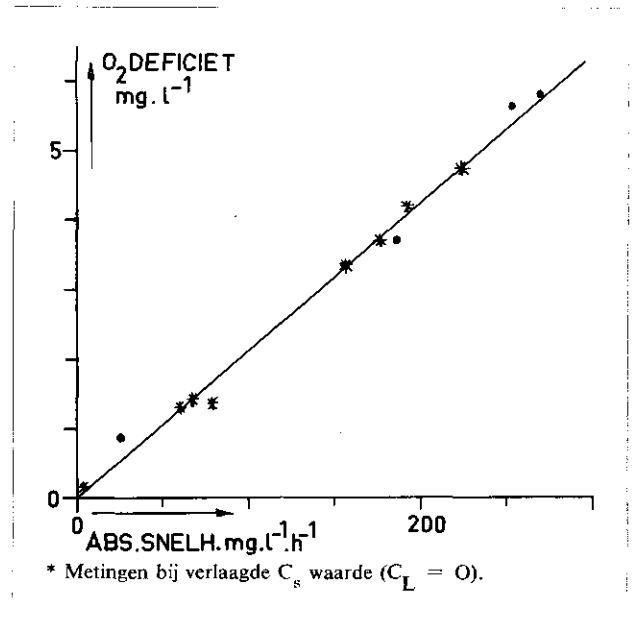
Een vergelijking van de totale sliboppervlakken met het contactoppervlak slibvlokken-lucht leert, dat gemiddeld slechts een klein deel van het totale sliboppervlak in direct contact staat met de lucht. De invloed van de ademing van het slib op het totale transport van zuurstof zal daarom in de meeste gevallen relatief gering zijn.

TABEL I - Meetgegevens van afb. 2

Slibconcentratie $5 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $V_L = 200 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$,
 $C_s = 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ (22° C).

	Respirometer A		Respirometer B	
	$\text{kg O}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$	$\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$	$\text{kg O}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$	$\text{mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$
OC_O	$90,4 \cdot 10^{-6}$	325	$11,7 \cdot 10^{-6}$	42
$OC_D = 5$	$69,5 \cdot 10^{-6}$	250	$6,1 \cdot 10^{-6}$	22
Φ_m'''	$76,7 \cdot 10^{-6}$	276	$11,1 \cdot 10^{-6}$	40
R_p^*	$171 \cdot 10^{-6}$	615	$171 \cdot 10^{-6}$	615

$1 \text{ kg O}_2 \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1} = 3,6 \cdot 10^6 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$.



Afb. 3 - Het verband tussen zuurstofabsorptiesnelheid en zuurstofdeficiet in actief slib.

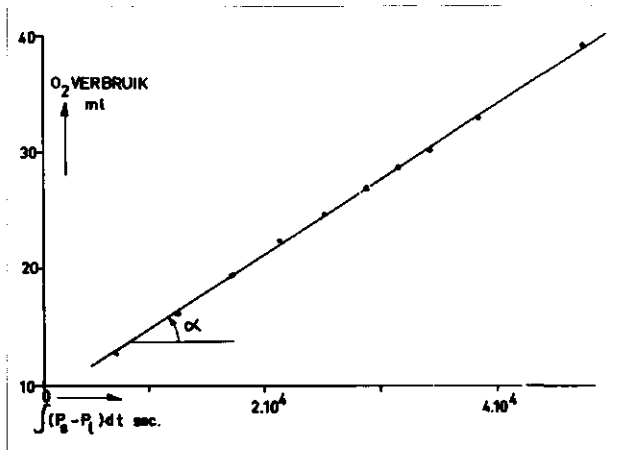
Dit laatste geldt nog in versterkte mate in de praktijk, waar ademingen in de orde van grootte van $100 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$ ($27,8 \times 10^{-6} \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$) of lager kunnen worden verwacht.

3. Het verband tussen zuurstofdeficiet en absorptiesnelheid

In afb. 3 is een voorbeeld gegeven van een serie metingen (gedaan in een respirometer van 3 liter) aan een aan natriumacetaat geadapteerd slib [2]. De metingen aangeduid met * zijn verricht aan identiek slib met een potentiële ademing van ca. $300 \text{ mg O}_2 \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$. Door het verlagen van de zuurstofspanning in de circulatielucht (inbrengen van stikstofgas) is de C_s waarde verlaagd. De

TABEL II - Resultaten van de berekeningen van afb. 2

	$\text{m} \cdot \text{sec}^{-1}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$ (gegeven)	$0,48 \cdot 10^{-4}$
A_O	m^2	$121 \cdot 10^{-4}$	$55 \cdot 10^{-4}$ (gegeven)
A_D	m^2	$93 \cdot 10^{-4}$	$28,9 \cdot 10^{-4}$
A_s	m^2	$28 \cdot 10^{-4}$	$26,1 \cdot 10^{-4}$
A_v^*	$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	333	446
A_s	$\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$	14	13
V_L			



Afb. 4 - Metingen met behulp van een zuurstofelektrode in een oplossing van natriumsulfiet in rioolwater; de overdrachtscoëfficiënt.

overige metingen zijn verkregen door het slib continu te belasten met een geconcentreerde acetaatoplossing. Een belastingsvariatie (en tevens ademingsvariatie) is verkregen door de doseersnelheid te wijzigen. De zuurstofconcentratie in de circulatielucht en in het actief slib is gemeten met behulp van zuurstofelektroden van het membraantype. De zuurstofabsorptiesnelheid is volumetrisch bepaald.

Zoals uit de afb. blijkt, is het verband tussen de absorptiesnelheid en het zuurstofdeficiet lineair. De punten in de afb. geven een normale spreiding te zien, welke is terug te voeren op de invloed van meetfouten (vooral bij kleine deficieten). Hierbij wordt ook gedacht aan eventuele fouten in de C_s waarde.

Een afwijking van het lineaire verband kan wijzen op de invloed van een direct transport van zuurstof van de lucht naar de slibvlokken. In overeenstemming met het beredeneerde in lid 2 kan bij onderhavige metingen een dergelijke invloed niet of nauwelijks worden geconstateerd.

4. Het gebruik van zuurstofelektroden in rioolwater en actief slib

De meeste moderne zuurstofelektroden zijn voorzien van een (teflon) membraan, dat de elektrode vloeistof (bv. KCl) scheidt van de te meten vloeistof. Bekend is, dat alleen opgeloste gassen zoals H_2S en Cl_2 de metingen beïnvloeden. Mogelijk kan echter ook een invloed worden verwacht van zuurstofverbruikende stoffen, die aan het membraan kunnen worden geadsorbeerd (bv. bacteriën in actief slib en rioolwater, sulfietionen), waardoor ter plaatse van het membraan de zuurstofspanning aanzienlijk lager kan zijn dan in de hoofdmassa van de vloeistof.

Dit verschijnsel zal toenemen naarmate de zuurstofverbruikssnelheid van het geadsorbeerde materiaal toeneemt. Bij metingen in actief slib en rioolwater (variabele ademing) kan hierdoor een lineairiteitsfout ontstaan.

Om na te gaan in hoeverre hiermee moet worden rekening gehouden, zijn een aantal metingen verricht, waarvan in afb. 4 een voorbeeld is gegeven.

In een respirometer is aan 3 liter rioolwater ($22^\circ C$) ca. 15 mg $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ (katalysator) en 900 mg Na_2SO_3 toegevoegd. Van dit mengsel is zowel de zuurstofcon-

centratie (membraan-elektrode) als de zuurstofabsorptiesnelheid (volumetrisch) gemeten.

Het rioolwater vertoont een vrij laag eigen zuurstofverbruik (ademing) door de aanwezige organismen. Het sulfiet veroorzaakt een hoog chemisch zuurstofverbruik, dat in snelheid varieert door veranderingen in de pH, katalysatorconcentratie (neerslaan van cobalt) en de concentratie van het sulfiet zelf [6 en 7].

Uitgaande van het lineaire verband tussen zuurstofdeficiet en absorptiesnelheid, kan voor het zuurstofverbruik worden afgeleid [8]:

$$V_{tG} = \frac{k_L \cdot A}{100 \text{ He}} \times \frac{p_{zg}}{p_{zb}} \times \int_{t_0}^t (P_s - P_L) dt \quad (8)$$

V_{tG} is direct volumetrisch bepaald met de respirometer. De integraal is voor een aantal tijdstippen bepaald, door het planimetreren van het oppervlak beneden de kromme, die het verband aangeeft tussen de zuurstofconcentratie en de tijd (registratiestrook).

De overdrachtscoëfficiënt volgt dan uit:

$$\frac{k_L \cdot A}{V_L} = \frac{100}{V_L} \times \text{He} \times \frac{p_{zb}}{p_{zg}} \times \text{tg } \alpha \quad (9)$$

Uit het lineaire verband tussen V_t en de integraal (afb. 4) blijkt, dat formule 8 goed voldoet. Er is dan ook geen reden om de betrouwbaarheid van de elektrode (zeker wat betreft snelheid en lineairiteit) in twijfel te gaan trekken.

Bij het meten van absolute waarden (zoals C_s) moet echter steeds worden bedacht, dat deze elektroden alleen op zuurstofspanningen reageren. Een betrouwbare ijking van deze elektroden in actief slib onder bedrijfsomstandigheden kan mogelijk met succes gebeuren, door een ademingsmeting met de elektrode te vergelijken met een volumetrische meting in een respirometer.

Conclusie

De beschreven berekeningsmethode voor het transport van zuurstof bij de beluchting van actief slib vormt mogelijk een uitgangspunt voor verder onderzoek. Met behulp hiervan kan worden beredeneerd, dat in normale praktijkgevallen slechts relatief kleine hoeveelheden zuurstof direct van de lucht naar het actief slib worden getransporteerd.

De toepassing van de gebruikelijke formules voor het bepalen van de OC dient van geval tot geval kritisch te worden bekeken (vooral bij suspensies, waarin zich zuurstofverbruikers bevinden).

Meting van de absolute waarde van zuurstofconcentraties met membraan-elektroden (bv. C_s waarde) is vaak alleen mogelijk als daartoe geëigende ijkmethoden ter beschikking staan.

Symbolenlijst

A	Contactoppervlak lucht-water	m^2
A_O	Idem bij slibconcentratie nul	m^2
A_D	Idem bij slibconcentratie D	m^2

A_s	Contactoppervlak lucht-slibvlokken	m^2
A_v^*	Specifiek oppervlak slibvlokken	$m^2 \cdot m^{-3}$
C_L	Concentratie van zuur- stof in de waterfase	$kg \cdot m^{-3}$
C_s	Verzadigingsconcentratie O_2 in de waterfase	$kg \cdot m^{-3}$
D	Slibconcentratie	$kg \cdot m^{-3}$
He	Henry constante	—
K_s	Constante in formule 1	—
k_L	Stofoverdrachts- coëfficiënt	$m \cdot sec^{-1}$
OC_D	OC bij slibconcentratie D	$kg \cdot m^{-3} \cdot sec^{-1}$
OC_O	OC in slibvrij water	$kg \cdot m^{-3} \cdot sec^{-1}$
P_{zh}	Partiële O_2 spanning gedoseerd zuurstofgas	atm.
P_{zg}	Partiële O_2 spanning in de gasfase (meetvat)	atm.
P_L	O_2 verzadigingspercen- tage in de waterfase	—
P_s	100 % O_2 verzadiging (= 100)	—
R_p	Potentiële ademing	$kg \cdot m^{-3} \cdot sec^{-1}$
R_p^*	Specifieke potentiële spanning	$kg \cdot m^{-2} \cdot sec^{-1}$
t	Tijd	sec.
V_L	Volume van de bulk (water en eventueel slib)	m^3

V_{tG}	Gasvolume op het tijdstip t	m^3
Φ_m'''	Massaflux per volume-eenheid	$kg \cdot m^{-3} \cdot sec^{-1}$
$\Phi_m''' G \rightarrow L$	Idem door contactopper- vlak lucht-water	$kg \cdot m^{-3} \cdot sec^{-1}$
$\Phi_m''' G \rightarrow S$	Idem door contactopper- vlak lucht-slibvlokken	$kg \cdot m^{-3} \cdot sec^{-1}$

Literatuur

1. Beld, H. v. d. en Lijklema, L. „Een valkuil bij OC-bepalingen”. TH Twente, Enschede. H_2O (3) 1970, nr. 26.
2. Kroon, G. T. M. v. d. en Corstjens, G. H. „Zuurstofoverdracht aan water en kunstmatige actiefslib-watermengsels door bellenbeluchting”. $Water$ 50 (1966) (17).
3. Tsao, G. T. „Simultaneous gas-liquid interfacial oxygen absorption and biochemical oxidation”. *Biotechnology and Bioengineering*, Vol X, p. 765-785 (1968).
4. Beek, W. J. „De fysisch technologische aspecten van de gasabsorptie in actief slib installaties, deel II. De stofoverdrachtsnelheid”. H_2O (2) 1969, nr. 21.
5. Corstjens, G. H. „Enkele facetten van de gasoverdracht in een respirometer”. H_2O (3) 1970, nr. 3.
6. Waal, K. J. A. de and Okeson, J. C. „The oxidation of aqueous sodium sulphite solutions”. *Chem. Engineering Science*, 1966, Vol 21, p. 559-572.
7. Kollegediktaat „Voordrachten over stofoverdracht met en zonder chemische reactie”. 1968, Lab. voor fysische technologie. TH Delft.
8. Corstjens, G. H. Intern rapport. „Enkele facetten van de gasoverdracht in een respirometer”. 1969, Lab. voor gezondheidstechniek, afd. W. en W., TH Delft.