

Een valkuil bij OC-bepalingen

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

Op de eerste plaats vermelden de auteurs in hun inleiding dat de weerstand tegen het transport van zuurstof vanuit de gasfase naar de slibdeeltjes, voornamelijk zetelt in de grenslagen rondom de bellen en de slibvlokken. Hiermee suggereren zij mijns inziens ten onrechte, dat slechts deze weerstanden maatgevend zouden zijn voor het transport van zuurstof naar de micro-organismen. Mueller, Boyle en Lightfoot [1] onder andere, hebben echter aangetoond, dat in de totale transport weerstandsketen de diffusie van zuurstof in de actief slib vlok naar de individuele cellen een zeer belangrijke rol speelt. Deze diffusie weerstand in de vlok is zelfs zo groot, dat de weerstand in de grenslaag rondom de vlok in vergelijking hiermee verwaarloosbaar klein is.

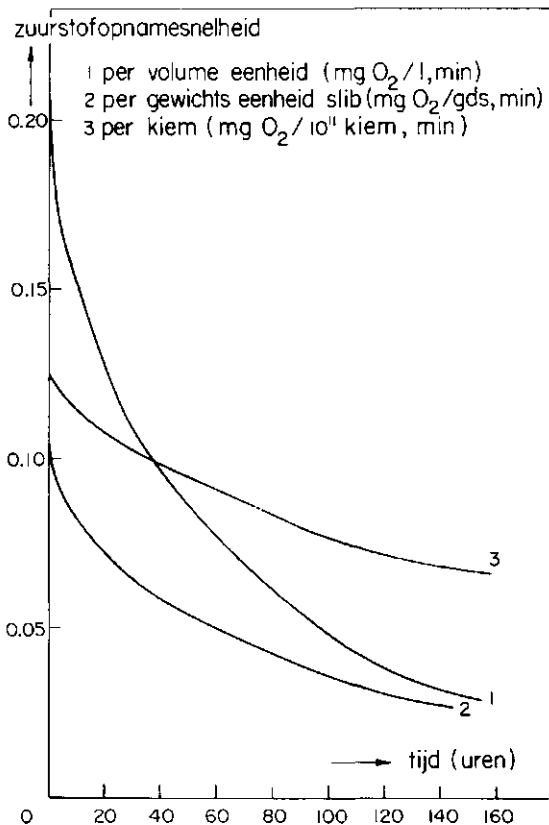
Op de tweede plaats maken de auteurs melding van een effect, dat deel uit maakt van een groep verschijnselen waarbij gelijktijdig naast overdracht van een component vanuit een gasfase naar een vloeistoffase een chemische of biologische reactie optreedt. Terecht wordt door de auteurs opgemerkt, dat bij het meten van de overdrachtsnelheid in een dergelijk systeem vaak geen rekening wordt gehouden met de reactie die zich afspeelt in het fase-grensvlak gas-vloeistof („direct” transport), hetgeen in sommige gevallen tot een foutieve interpretatie van de

meetresultaten kan leiden. Ik meen echter te moeten betwijfelen of de directe zuurstofopname door cellen van de actief slib vlok die zich in de grenslaag rondom de gasbellen bevinden, een dermate groot effect kan sorteren als door de proefnemingen van de auteurs wordt gesuggereerd.

In de regel immers speelt dit effect slechts een rol bij snelle reacties. Door Tsao [2] is een fysisch-mathematische studie aan dit verschijnsel gewijd, waaruit genoemd effect, theoretisch althans, blijkt te bestaan voor individueel gedispergeerde cellen met afmetingen in dezelfde orde van grootte als de dikte van de grenslaag rondom de gasbelletjes. In het door hem ter illustratie vermelde rekenvoorbeeld gebruikt Tsao dan ook een bijzonder hoge waarde van de reactiesnelheidsconstante (120 sec.⁻¹!).

Dat de door V. d. Beld en Lijklema gemeten verschillen tussen de totale endogene respiratiesnelheid en de in de vloeistoffase gemeten overdrachtssnelheid niet geweten kunnen worden aan dit verschijnsel, moge ik met onderstaande globale berekening aantonen.

Zoals bekend is de stofoverdrachtscoëfficiënt, k_L , voor overdracht tussen gas en water voor de meest uiteen-



Afb. 1 - Tijdsafhankelijkheid van de zuurstofopnamesnelheid bij de endogene respiratie.

lopende beluchtingsapparaten opvallend gelijk [3] en ligt deze in de grootte van orde van $1 \text{ à } 2 \cdot 10^{-4} \text{ m/sec.}$, een waarde zoals die ook voorspeld wordt door de penetratietheorie van Higbie [4] voor vrij opstijgende gasbelletjes ($> 1 \text{ à } 2 \text{ mm}$) in een vloeistof.

Voor de door de auteurs gebruikte bellenwasser zal een waarde van de stofoverdrachtscoëfficiënt van $2 \cdot 10^{-4} \text{ m/sec.}$ derhalve een goed steekgetal zijn.

Bij een waarde van de moleculaire diffusiecoëfficiënt van zuurstof in water $D = 2 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec.}$ betekent dit een gemiddelde dikte van de grenslaag rondom de gasbellen van

$$\delta = \frac{D}{k_L} = \frac{2 \cdot 10^{-9}}{2 \cdot 10^{-4}} = 10^{-5} \text{ m} = 10 \mu$$

Nemen we verder als rekenvoorbeeld een door de auteurs gemeten waarde van $k_L A = 7,32 \text{ uur}^{-1}$ dan volgt verder voor de grootte orde van het specifiek grensvlak lucht-water:

$$A = \frac{7,32}{3600 \cdot 2 \cdot 10^{-4}} = 10 \text{ m}^2/\text{m}^3 = 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{cm}^3$$

Indien we nu zelfs aannemen dat de grenslaag geheel opgevuld zou zijn met micro-organismen, dan komt dit overeen met een totaal nat cel volume van $\delta \times A = 10^{-3} \cdot 10^{-1} = 10^{-4} \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ of bij een soortelijke dichtheid van de cellen van ca. 1 g/cm^3 met $10^{-4} \text{ g/cm}^3 = 0,1 \text{ g/l}$, hetgeen een drooggewicht van ca. $0,02 \text{ g/l}$, betekent.

We kunnen nu berekenen hoeveel zuurstof ten gevolge

van de endogene respiratie wordt gebruikt door deze hoeveelheid micro-organismen.

Uit onderzoek uitgevoerd in ons laboratorium is namelijk gebleken [5 en 6], dat de zuurstofconsumptiesnelheid ten gevolge van endogene respiratie eerste orde in slib en nulde orde in zuurstof is (dit tot zeer lage waarden van de zuurstofconcentratie, ca. $0,02 \text{ ppm}$).

Derhalve:

$$-\left(\frac{dO}{dt}\right)_{\text{end. resp.}} = K S$$

waarbij

$$-\left(\frac{dO}{dt}\right)_{\text{end. resp.}} = \text{de zuurstofconsumptiesnelheid ten gevolge van endogene respiratie (mg O}_2/\text{l, min.)}$$

$K = \text{endogene respiratiesnelheidsconstante (mg O}_2/\text{(g droge stof, min.))}$

$S = \text{slibconcentratie (g droge stof/l)}$

De door ons gevonden waarde van K blijkt sterk afhankelijk te zijn van de leeftijd van de onderzochte culture (hierover straks meer). Voor een vrij jonge populatie van actief slib wordt een waarde gemeten die bij 20° C ligt in de orde van grootte van $0,2 \text{ mg O}_2/\text{(g droge stof, min.)} = 12 \text{ mg O}_2/\text{(g d.s., uur)}$.

Hiermee berekenen wij, dat de „actieve” concentratie aan slib bij het geciteerde experiment van V. d. Beld en Lijklema, waarbij een totale respiratiesnelheid van $17,6$

$\text{mg O}_2/\text{(l, uur)}$ is gemeten, ca. $\frac{17}{12} = 1,47 \text{ g d.s./l}$ heeft

bedragen. Verder volgt dat de zuurstofconsumptiesnelheid in het fasegrensvlak bij een volledige bezetting maximaal $0,02 \times 12 = 0,24 \text{ mg O}_2/\text{(l, uur)}$ kan bedragen. Vergelijken we deze waarde met de gemeten consumptiesnelheid in de bulk van de vloeistof ($k_L A (c_S - c_E) = 10,1 \text{ mg O}_2/\text{(l, uur)}$) dan is het duidelijk dat de door de auteurs geconstateerde discrepantie niet verklaard kan worden door een „direct” zuurstoftransport.

Blijft de vraag bestaan waarom door de auteurs steeds geconstateerd wordt dat $r > k_L A (c_S - c_E)$.

Uiteraard is het niet mogelijk hier zonder meer een pasklaar antwoord op te geven. Als gevolg van de beknopte beschrijving die door de auteurs wordt gegeven over de toegepaste experimentele meetmethoden, zijn er evenwel een aantal vraagpunten die een geheel of gedeeltelijk antwoord kunnen inhouden.

1. In de eerste plaats rijst de vraag op welke wijze de zuurstofconcentraties in de vloeistof gemeten zijn. Uit de aanduiding dat gebruik is gemaakt van een elektrode mag waarschijnlijk de conclusie worden getrokken dat dit is geschied met een polarografische zuurstofmeter. Hebben de auteurs er zich dan inderdaad van overtuigd dat er voldoende vloeistofverversing van het elektrodeoppervlak heeft plaatsgehad (zowel in de Erlenmeyer als de bellenwasser) daar dit bij alle volgens het Clark-systeem werkende zuurstofelectroden van essentieel belang is. Het is onze ervaring dat dit met een magnetische roerder al bijzonder moeilijk te realiseren is. Op welke wijze is dan aan deze voorwaarde in de bellenwasser voldaan en is daarbij zorggedragen dat de elektrode niet in contact komt met de gasbellen? (En zo ja, hoe).

Indien aan dit laatste niet is voldaan wordt immers een te hoge momentane zuurstofconcentratie in de vloeistof

gemeten, hetgeen resulteert in een te lage waarde voor $k_L A (c_S - c_E)$.

2. Is het geoorloofd de totale ademintensiteit zoals die gemeten is in de mechanisch geroerde Erlenmeyer zonder meer te vergelijken met de resultaten zoals die in de bellenwasser worden gemeten?

Ik heb reeds de aandacht gevestigd op het feit dat de weerstand voor zuurstoftransport in de actieve slib vlok niet onaanzienlijk is.

Mueller c.s. [1] vinden voor vlokken van *Zooglea ramigera* dat de zuurstofopnamesnelheid van de vlokken onafhankelijk wordt van de zuurstofconcentratie bij concentraties groter dan 1 à 2,5 mg/l, een waarde die bepaald wordt door de vlokdiаметer. Tot een vergelijkbare conclusie komt ook Phillips [7] bij het meten van de zuurstofopnamesnelheid van myceliale bolletjes, die voorkomen in fermentaties van *Penicillium chrysogenum*. Hij vindt een kritische zuurstofconcentratie van 6 à 7 mg/l voor bolletjes met een diameter van ca. 800 μ . Aangezien de turbulentie mengintensiteit in Erlenmeyer en bellenwasser naar alle waarschijnlijkheid aanzienlijk zullen verschillen, zal dit ongetwijfeld zijn invloed hebben op de gemiddelde vlokdiаметer in beide systemen.

Hebben de auteurs er zich van vergewist dat in beide systemen het effect van deze transportlimitering in de vlok wel is verhinderd en zo ja, hoe?

3. De auteurs spreken over *de* endogene respiratiesnelheid van het actieve slib.

Uit onderzoek op ons laboratorium blijkt echter dat de endogene respiratiesnelheid van een culture actief slib sterk afhankelijk is van haar leeftijd. Hoewel dit onderzoek nog niet geheel is afgesloten zal ik hier reeds enige van de verkregen meetresultaten vermelden, omdat, geen rekening houdend met dit effect, de auteurs een aanzienlijke fout in hun metingen kunnen introduceren. Ons onderzoek is zowel verricht aan slib gegroeid op synthetisch afvalwater als actief slib uit de reinigingsinstallatie te Eindhoven van het waterschap „Het stroomgebied van de Dommel”. Hierbij werd onder andere gedurende een

periode van ca. 150 uur de endogene respiratiesnelheid gemeten als functie van de tijd. De verkregen meetresultaten ziet u weergegeven in afb. 1.

Opmerkelijk is, dat de zuurstofconsumptiesnelheid ten gevolge van endogene respiratie (curve 1) sterk daalt naarmate de leeftijd van het slib toeneemt. Voor vers slib kan deze daling gedurende een etmaal wel 50 % bedragen.

Verder blijken zowel de totale hoeveelheid droge stof in de reactor als het kiemgetal met de tijd af te nemen. De endogene respiratiesnelheden betrokken op deze twee grootheden zijn weergegeven in de curven 2 en 3.

Hoewel, zoals reeds vermeld, dit onderzoek nog in volle gang is, luiden onze voorlopige conclusies, dat de endogene respiratiesnelheid

- sterk afhankelijk is van de leeftijd van het actieve slib;
- bepaald wordt door zowel het aantal levende cellen als de concentratie aan endogeen substraat (reserve-stoffen) in de cellen.

Wellicht is het mogelijk dat door de auteurs geen rekening met dit effect is gehouden bij het uitvoeren van hun experimenten en interpreteren van hun meetresultaten.

Literatuur

- Mueller, J. A., Boyle, W. C. and Lightfoot, E. N. *Oxygen diffusion through zoogeleal flocs*. Biotechn. and Bioeng., X, 331-358, (1968).
- Tsao, G. T. N. *Simultaneous gas-liquid interfacial mass transfer and uptake by small particles*. Biotechn. and Bioeng., XI, 1071-1087, (1969).
- Beek, W. J. *De fysisch technologische aspecten van de gasabsorptie in actief slib installaties*. H₂O, no. 21, 503-508, (1969).
- Higbie, R. Trans. Am. Inst. Chem. Engrs., 31, 365, (1935).
- Straten, G. van. *De invloed van zuurstof op de microbiologische oxidatie*. Afstudeerverslag Technische Hogeschool Eindhoven (1970).
- Coppus, J. *Nader onderzoek naar de invloed van de zuurstofconcentratie op de microbiologische oxidatie*. Afstudeerverslag Technische Hogeschool Eindhoven (1971).
- Phillips, D. H. *Oxygen transfer into mycelial pellets*. Biotechn. and Bioeng., 8, 456-460, (1966).

Slotwoord van de auteurs

Naar aanleiding van bovengestane bijdragen lijkt het ons belangrijk genoeg onze hypothese van de directe zuurstofoverdracht nog eens te beschrijven. We hopen daarmee een gebleken misverstand uit de weg te kunnen ruimen. Verder zullen we dan nog proberen de aangevoerde detailbezwaren te ontzenuwen.

1. Het directe zuurstoftransport: een niet waargenomen O₂-toevoer naar de actief-slibflora

Het is geenszins onze bedoeling geweest te beweren dat de zuurstofopname uit de luchtbellens vergroot wordt door de aanwezigheid van een zuurstofverbruikende microflora. Een deel van de kritiek en van de berekeningen van ir. Ottengraf heeft wel betrekking op zo'n versnelde overdracht: hij toont terecht aan dat die versnelling niet groot kan zijn.

Onze bewering, voorlopig nog niet meer dan een hypothese, luidt:

bij de berekening van de O₂-opname met behulp van

$$k_{1a} = \frac{OC}{c_s}$$
in slib gemeten k_{1a} (= —) — waarden wordt een te klein bedrag gevonden.

De k_{1a} -waarde in slib mag (en zal) best kleiner zijn dan in leidingwater zonder slib. Ook de werkelijke, totale zuurstofoverdracht mag kleiner zijn dan in schoon water, maar is toch groter dan $k_{1a}(c_s - c)$.

Of aan de hand van een voorbeeld:

OC in leidingwater = 60 mg O₂ l⁻¹ . h⁻¹

OC in slib = 40 mg O₂ l⁻¹ . h⁻¹

O₂-toevoer bij een (hypothetische) O₂-concentratie 0 bedraagt niet 40, maar 50 mg O₂-l⁻¹ . h⁻¹, doordat 10 mg l⁻¹ . h⁻¹ direct via het lucht/vlokgrensvlak wordt overgedragen aan de microflora.

Dit proces onttrekt zich aan waarnemingen met de zuurstofmeetelektrode.

We zullen onze veronderstelling aannemelijker maken door met Higbie's penetratietheorie de zuurstofover-

dracht uit te rekenen voor een geval waarbij een gedeelte van het luchtoppervlak bezet is met slibvlokken.

Het zal dan blijken, dat de directe overdracht in verhouding tot het totale zuurstoftransport aanzienlijk kan zijn. Het totale zuurstoftransport per volume-eenheid slib/watermengsel is gelijk aan de som van de transporten over resp. het lucht/water- en het lucht/vlokgrensvlak:

$$N_{\text{totaal}} = k_1 a_{g/1} (c_s - c) + k_s a_{g/1} (c_s - c)$$

NB. Het verschil tussen de O_2 -concentraties in vloeistof en vlok is verwaarloosd.

Higbie benadert k_1 met $\frac{\sqrt{4D_{0,1}}}{\pi t_c}$, voor de contacttijd

t_c is het quotiënt beldiameter/stijgsnelheid een redelijke keuze ($t_c \approx 10^{-2}$ sec.). We kiezen voor t_c van de vlokken een 4 x grotere waarde.

De diffusiecoëfficiënt van zuurstof in de vlok schatten we gelijk aan

$$D_{0,1} \text{ zodat } k_s = \frac{\sqrt{4D_{0,s}}}{t_c, \text{ vlok}} = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{4D_{0,1}}}{t_c} = \frac{1}{2} k_1$$

Wanneer voortdurend de helft van het luchtbeloppervlak is begrensd door slibvlokken zodat $a_{g/1} = a_{g/1s}$ ($= \frac{1}{2} a_{\text{bel}}$) vinden we voor het totale transport:

$$N_{\text{totaal}} = \frac{1}{2} a_{\text{bel}} k_1 (c_s - c) + \frac{1}{2} a_{\text{bel}} \times \frac{1}{2} k_1 (c_s - c) = 0,75 [k_1 a_{\text{bel}} (c_s - c)]$$

We veronderstellen nu tenslotte nog, dat de helft van de direct opgenomen zuurstof door de vlokken zelf wordt verbruikt, de rest wordt afgestaan aan de vloeistof. Dit doordat tijdens het contact tussen de slibvlok en de luchtbel de zuurstofconcentratie in de slibvlok hoger wordt dan in de vloeistof (vooral in de grenslaag van de vlok).

Aan de vloeistof wordt dus overgedragen $(0,50 + 0,13) k_1 a_{\text{bel}} (c_s - c) = 0,63 k_1 a_{\text{bel}} (c_s - c)$ mg O_2 cm^{-3} sec^{-1} , terwijl we al hadden gevonden dat $0,75 k_1 a_{\text{bel}} (c_s - c)$ uit de luchtbelleten werd overgedragen. Het verschil $0,12 k_1 a_{\text{bel}} (c_s - c)$ of 16% van de totale overdracht is de rechtstreeks opgenomen en verbruikte zuurstofhoeveelheid.

We kunnen verder nog uitrekenen dat de fractie van het slib die direct opgenomen zuurstof verbruikt inderdaad ca. 16% kan bedragen:

1 cm^3 slib/watermengsel bevat $10 \times 10^{-3} \text{cm}^3$ vlok met een grensvlak van $6,0 \text{cm}^2$. Het zuurstofverbruik bedraagt 1×10^{-3} mg O_2 cm^{-3} (vlok) sec^{-1} . Het specifieke luchtbeloppervlak is $6 \times 10^{-2} \text{cm}^{-1}$.

In de contacttijd met een luchtbel (0,04 sec.) wordt door vlok materiaal opgenomen:

$$\frac{\sqrt{4D_{0,s} \cdot 4 \times 10^{-2}}}{\pi} (c_s - c) \text{ mg } O_2 \text{ cm}^{-2} \text{ (vlok)}$$

We veronderstellen de vlokken in een laagdikte van $10 \times 10^{-3} \text{cm}$ (vlok diameter) op de bel aanwezig: per cm^3 vlok wordt opgenomen

$$\frac{\frac{\sqrt{4D_{0,s} \cdot 10^{-2}}}{\pi} (c_s - c)}{10 \times 10^{-3}} \text{ mg } O_2$$

De helft van de opgenomen zuurstof wordt verbruikt, zodat in 4×10^{-2} sec. genoeg O_2 wordt aangevoerd voor verbruik gedurende een tijd van

$$\frac{\frac{1}{2} \times \frac{4D_{0,s} \times 10^{-2}}{\pi} (c_s - c)}{10 \times 10^{-3} \times 1 \times 10^{-3}} \text{ sec.}$$

Met een zuurstofdeficiet van 4×10^{-3} mg O_2 cm^{-3} (vlok) wordt dit een tijd van ca. 0,20 sec. = 5 x de contacttijd. We stellen dat gedurende de contacttijd alleen zuurstof uit de bel wordt opgenomen en zien dat er dan ook nog een hoeveelheid slib is, vijfmaal zo groot als de geadsorbeerde fractie, die uit direct transport afkomstige zuurstof verbruikt.

De geadsorbeerde fractie bedraagt

$$\frac{\frac{1}{2} \times 0,06 \times 10 \times 10^{-3}}{10 \times 10^{-3}} = 0,03$$

De zesvoudige hoeveelheid, 18%, profiteert dus van direct overgedragen zuurstof. Dezelfde grootte-orde dus die we eerder al berekenden.

We willen graag benadrukken dat het gegeven voorbeeld benaderingen bevat die niet gesteund worden door experimentele waarnemingen.

We hopen aannemelijk te hebben gemaakt dat een direct transport als verklaring van de in ons artikel gevonden discrepanties tussen de verschillende methoden van bepaling van het zuurstofverbruik niet bij voorbaat kan worden verworpen. We blijven vooralsnog bij onze veronderstelling dat OC-metingen in slib de werkelijk plaatsvindende zuurstofoverdracht kunnen onderschatten. Overigens gaat het er ons meer om, die onderschatting te signaleren, dan een pasklare verklaring ervoor te bewijzen.

2. Meetprocedure

- In de bellenwasser wordt de elektrode zo snel bewogen dat verdere vergroting van de snelheid geen verhoging van de recorderuitslag veroorzaakt.
- De elektrode wordt buiten de bellenstroom gehangen. Het is ons gebleken dat het geen verschil maakt wanneer de elektrode omgekeerd in de vloeistof wordt gehouden (met het membraan boven dus) zodat direct contact met de gasbellen onder de proefomstandigheden blijkbaar geen rol speelt.
- In verband met de algemeen erkende notie dat de endogene ademhalingsintensiteit daalt met de tijd hebben we onze metingen zeer kort na elkaar verricht en bovendien om en om (erlenmeyer-bellenwasser-erlenmeyer) om te kunnen middelen. We hebben overigens zelfs na zorgvuldig overlezen van ons artikel niet kunnen constateren dat we over de endogene ademhalingsintensiteit gesproken hebben.
- De metingen zijn verricht in het zuurstofconcentratiegebied boven de limiterende O_2 -concentratie. In dat gebied is de gehele vlok aeroob en is er kennelijk geen sprake van limitering van het stoftransport.

Samenvattend moeten we concluderen dat het directe zuurstoftransport niet uit te sluiten is. Wanneer wij bij ir. Ottengraf en anderen de indruk zouden hebben gewekt dat dit verschijnsel veroorzaakt wordt door vermindering van de weerstand tegen stoftransport aan de diverse fasegrenzen, dan hopen we dat deze toelichting een duidelijker inzicht geeft in onze opvattingen.

H. v. d. Beld en L. Lijklema TH Twente