NN31050.91-6

stora

91 - 06

Evaluatie van enzymtoepassingen bij slibverwerking

BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW

stora

postbus 80200, 2508 GE den haag ☎ 070 - 3512710 stichting toegepast onderzoek reiniging afvalwater
johan van oldenbarneveltlaan 5

Evaluatie van enzymtoepassingen bij slibverwerking

4 JUNI 1992

Inhoud

	Inhoud	i
	Ten geleide	ii
1	SAMENVATTING	1
2	INLEIDING	2
3	ALGEMENE AARD EN WERKING VAN ENZYMEN	3
3.1	Algemeen	3
3.2	De normale enzymhuishouding van rwzi's	4
3.3	Enzympreparaten	4
4	EIGENSCHAPPEN VAN ZUIVERINGSSLIB	5
4.1	Herkomst en samenstelling van zuiveringsslib	5
4.2	De gel-matrix van de slibvlok	5
4.3	Vlokvorming en conditionering	6
4.4	Waterbinding in de slibvlok	6
5	SLIBVERWERKING IN RELATIE TOT SLIBEIGENSCHAPPEN	8
5.1	Slibafbraak	8
5.2	Slibontwatering	9
5.3	De mogelijke rol van enzymen	9
5.3.1	stimulering van afbraakprocessen in de rwzi	9
5.3.2	conditionering en slibontwatering	10
6	PRAKTIJKERVARINGEN EN LEVERANCIERSGEGEVENS	12
6.1	Algemeen	12
6.2	Enzymatische Slibstabilisatie (ESS ofwel Bio-enzymverfahren)	12
6.3	Verbetering van de afbraak	14
6.3.1	BZV-afbraak en gasopbrengst	14
6.3.2	cellulose	14
6.3.3	vet	14
6.4	Verbetering van de ontwaterbaarheid	15
7	EVALUATIE	16
7.1	Stand van kennis	16
7.2	Kosten van de slibverwerking met enzymen	16
8	CONCLUSIES	18
9	LITERATUURLIJST	19
	BIJLAGE: NADERE GEGEVENS OVER ENZYMATISCHE SLIBSTABILISATIE (ESS)	22

Ten geleide

Enzymen zijn natuurlijke katalysatoren die naast toepassing in de levensmiddelenindustrie, blijkens recente literatuur, ook bij de verwerking van zuiveringsslib een rol kunnen spelen. Niet duidelijk daarbij is of laatstgenoemde toepassing zinvol kan zijn voor de verwerking van zuiveringsslib onder Nederlandse omstandigheden.

Dit rapport verschaft een overzicht van de beschikbare technieken voor het gebruik van enzymen bij de verwerking van zuiveringsslib. Daarbij wordt ingegaan op het stadium van ontwikkeling van deze technieken, en de aantrekkelijkheid van hun gebruik uit technisch en economisch oogpunt.

Het toedienen van enzympreparaten bij slibverwerking blijkt het meest succesvol bij de behandeling van industriële slibben; toepassing van enzymen bij de verwerking van zuiveringsslib van huishoudelijke herkomst is economisch niet rendabel.

Het onderzoek werd door het algemeen bestuur van de STORA - op voorstel van de Stuurgroep PNs 1992* - opgedragen aan Witteveen + Bos Raadgevende Ingenieurs (projectteam bestaande uit ir. P. de Jong en ir. E. Voors) en namens de STORA begeleid door een commissie bestaande uit ir. S.B. Gaastra (voorzitter), J.P.H. Piron en ir. A.W.A. de Man..

Den Haag, september 1991

De directeur van de STORA

drs. J.F. Noorthoorn van der Kruijff

---

* De Stuurgroep PNs 1992 die tot dit project adviseerde, bestond uit:
ir. R. den Engelse (voorzitter), ir. J. Boschloo, ir. A.E. van Giffen, ir. C. Kerstens, ir. K.F. de Korte, ir. T. Meijer, ir. P.C. Stamperius, alsmede ir. W. van Starkenburg voor de coördinatie met het programma RWZI-2000.
Als technisch secretaris treedt op ir. P. de Jong van Witteveen + Bos Raadgevende Ingenieurs

1 SAMENVATTING

Gezien de verwachte toename van de produktie van zuiveringsslib in Nederland, gecombineerd met de sterk verminderde afzetmogelijkheden vanaf 1995, zal op korte termijn een bestemming dienen te worden gevonden voor een enorme hoeveelheid slib. In dit rapport wordt ingegaan op de rol die enzymen kunnen spelen bij de verwerking van slib.

Enzymen zijn complexe eiwitten met een hoog molecuulgewicht, die specifieke biochemische reacties katalyseren. De belangrijkste groep wordt gevormd door de hydrolyserende enzymen. Tegenwoordig zijn er diverse enzym-preparaten commercieel verkrijgbaar voor gebruik op rwzi's.
Enerzijds zouden enzymen bij de slibverwerking uit theoretische overwegingen een gunstig effect kunnen hebben op de stabilisatie van het slib door de afbraak van organisch materiaal te versnellen, anderszijds zouden enzymen de brugvormende bestanddelen van de slibvlok kunnen afbreken, waardoor de deeltjesgrootte van het slib zou afnemen, met slechtere filtratie-eigenschappen als gevolg. Met name deeltjes met diameters van 1-100 µm blijken de ontwaterbaarheid van slib negatief te beïnvloeden.
Overigens blijkt het moeilijk om vanuit de bestaande kennis over slib en enzymen voorspellingen te doen over het gebruik van enzymen bij slibverwerking. Dit komt doordat de chemische en fysische structuur van slib op micro-schaal niet volledig bekend is en ook de ontwaterbaarheid vooral op macro-schaal wordt beschreven, terwijl de werking van enzymen op micro-schaal (moleculair) plaats vindt. Daarnaast worden enzymen voornamelijk gekweekt op eenduidige substraten zoals koolhydraten, cellulose of vet, en niet op slib-verwante substraten.

Van de commercieel verkrijgbare enzympreparaten moet geenszins zonder meer succes worden verwacht. Naast de leveranciersgegevens zijn er slechts weinig onafhankelijke onderzoeksgegevens beschikbaar over toepassingen van enzympreparaten bij slibverwerking. Waar zulke onderzoeken zijn uitgevoerd, komen doorgaans zeer bescheiden tot negatieve resulaten naar voren. Er zal van geval tot geval moeten worden bezien of het gebruik van een enzympreparaat zinvol kan zijn.

Goede resultaten lijken het meest te verwachten bij het gebruik van enzympreparaten bij de behandeling van specifieke (industriële) slibben.

Enzympreparaten lijken geschikt te zijn voor het verbeteren van processen die niet optimaal werken, zoals het opstarten van een gistingstank.

In Duitsland is het proces van de Enzymatische Slibstabilisatie onderzocht (ESS, ofwel Bio-enzymverfahren). Dit betreft een gescheiden aërobe stabilisatie, waarbij een enzympreparaat en een chelaatvormer worden toegediend in de stabilisatieruimte. De resultaten van de oorspronkelijke onderzoekers leken opzienbarend, doch konden in herhalingsexperimenten niet worden bevestigd. Door twee onderzoekers is onafhankelijk gevonden, dat het proces door een te hoge energiebehoefte economisch niet rendabel is.

2 INLEIDING

De produktie van zuiveringsslib in Nederland bedroeg in 1990 circa 280.000 ton d.s./jaar. Voor de komende jaren wordt een aanzienlijke toename van deze hoeveelheid verwacht, op grond van verdergaande N- en P-verwijdering en verhoogde afvalwateraanvoer. Daarnaast zullen in 1995 de criteria voor het gebruik van slib verscherpt worden, waardoor de afzetmogelijkheden van slib naar de landbouw en de zwartegrondbedrijven zullen verminderen. Er zal derhalve op korte termijn een bestemming dienen te worden gevonden voor aanzienlijke hoeveelheden slib. Nieuwe verwerkingstechnieken kunnen daarbij wellicht een rol spelen[8,9].

In deze studie wordt een overzicht gegeven van de beschikbare technieken voor het gebruik van enzymen bij de verwerking van zuiveringsslib. Hierbij worden literatuur-, praktijk- en leveranciersgegevens geïnventariseerd op basis van publicaties, contacten met leveranciers, en contacten met onderzoekers of personen die op andere wijze deskundig zijn op dit gebied. Tevens wordt aangegeven in welk stadium van ontwikkeling de beschikbare technieken zijn. Van sommige technieken worden de technische en economische haalbaarheid globaal doorgerekend.

In hoofdstuk 3 worden de voor slibverwerking relevante enzymen besproken. In hoofdstuk 4 wordt ingegaan op de belangrijkste eigenschappen van slib, die door enzymen beïnvloed kunnen worden. De rol van enzymen bij de afbraak van slib en bij slibontwatering wordt beschreven in hoofdstuk 5. De praktijkervaringen met commercieel verkrijgbare enzympreparaten in de slibverwerking en vetverwerking worden in hoofdstuk 6 weergegeven. In hoofdstuk 7 worden de stand van de kennis en de toepassingsmogelijkheden van enzymatische slibverwerking geëvalueerd. In hoofdstuk 8 zijn de conclusies vermeld.

3 ALGEMENE AARD EN WERKING VAN ENZYMEN

3.1 Algemeen

Enzymen zijn complexe eiwitten, met een molecuulgewicht van 10^5-10^7. Ze katalyseren specifieke biochemische reacties, waarbij het substraat via de volgende algemene reactie wordt omgezet in het eindprodukt:

substraat + enzym → substraat-enzym-complex → produkt + enzym

Op het enzym bevinden zich reactieve plaatsen, waar het substraat gebonden kan worden. Door de ruimtelijke structuur van de eiwitstreng van het enzym past slechts een bepaald substraat met de juiste ruimtelijke structuur op die reactieve plaatsen. Door de katalyserende werking van het enzym kan de desbetreffende omzettingsreactie aanmerkelijk versneld worden. Hierbij is de specificiteit van het enzym voor het substraat zeer hoog.
Enzymen worden genoemd naar het type reactie dat zij katalyseren, bijvoorbeeld: hydrolase voor hydrolyserende enzymen, reductase voor reducerende enzymen. Vaak wordt de nomenclatuur van hydrolyserende enzymen gebaseerd op de component die zij hydrolyseren, bijvoorbeeld: sucrase voor de hydrolyse van sucrose, lipase voor de hydrolyse van vetten.

Enzymen spelen een belangrijke rol in het metabolisme van de bacterie, met name bij de omzetting van complexe organische moleculen in uiteindelijk CO_2 en H_2O. Deze omzetting gebeurt als volgt. Hydrolyserende enzymen zijn extracellulaire enzymen, die actief zijn buiten de bacteriecel. Om uitspoeling te voorkomen zijn de hydrolyserende enzymen op speciale plaatsen aan de buitenkant van de celwand gehecht. Zij hydrolyseren de grote biopolymeren in het waterige milieu buiten de bacterie (afvalwater, slib) tot hun kleinere chemische bouwstenen. Aldus worden polysacchariden enzymatisch gehydrolyseerd tot monosacchariden, eiwitten tot aminozuren, en vetten tot glycerol en vetzuren. Deze kleinere bouwstenen kunnen dan de celwand passeren om in de cel geoxydeerd te worden onder katalyse van oxyderende enzymen, intracellulaire enzymen.

Enzymen worden in de cel opgebouwd uit aminozuren. Welke enzymen worden gemaakt, wordt bepaald door enerzijds het aangeboden substraat in het milieu buiten de bacterie, en anderzijds het vermogen van de bacterie om een aan het aanwezige substraat aangepast enzym te maken. Hierbij geldt in het algemeen dat bacteriën een tamelijk specifieke substraatbehoefte hebben, maar dat zij in staat zijn, na een zekere adaptieperiode, om enzymen te maken die ook aan dat substraat verwante stoffen afbreken. Deze adaptie is er op gebaseerd, dat sommige extracellulaire enzymen verschillende verwante biopolymeren kunnen hydrolyseren. De hydrolyseprodukten worden binnen de bacteriecel herkend, waarop de celkern meer van de desbetreffende extracellulaire enzymen zal aanmaken. Tevens worden intracellulaire enzymen aangemaakt, die nodig zijn voor de verdere afbraak van de hydrolyseprodukten. De bacteriesoorten die tot dit mechanisme in staat zijn zullen op het nieuwe substraat groeien[27].

3.2 De normale enzymhuishouding op rwzi's

Onder stabiele procescondities wordt het aangeboden substraat afgebroken met behulp van enzymen die door de aanwezige microflora worden geproduceerd. Indien het substraat van samenstelling verandert, zal de biomassa zich hieraan aanpassen. Dit aanpassingsproces kost tijd en komt neer op de groei van de bacteriesoorten die in staat zijn op het nieuwe substraat te leven. Daarbij worden de noodzakelijke enzymen door de bacterie aangemaakt volgens het mechanisme zoals in § 3.1 beschreven. Dit betekent dat na enige aanlooptijd van nature een geadapteerde microflora ontstaat, die op het nieuwe substraat afgestemde afbraakenzymen produceert.
Dit proces is zowel van toepassing op actiefslibtanks als op slibgistingstanks.

3.3 Enzympreparaten

Commercieel verkrijgbare enzympreparaten worden bereid door een reincultuur van een specifiek micro-organisme te kweken op een geschikte voedingsbodem, veelal op basis van koolhydraten. Ook is het mogelijk om micro-organismen op een voedingsbodem op basis van rwzi-influent te kweken; aldus verkregen preparaten worden door Gamlen Industries op de markt gebracht. Als de batchcultuur zich voldoende heeft ontwikkeld, worden de enzymen uit het medium geïsoleerd en opgewerkt tot een handzaam preparaat[28].

De reinculturen waarmee in het hierboven beschreven procedé wordt geënt, zijn geselecteerd op hoge enzymproduktie en werking van de enzymen onder diverse omstandigheden, van bijvoorbeeld hoge temperaturen, afbraak van specifieke componenten. Van origine zijn deze culturen derhalve niet speciaal aangepast aan het milieu van afvalwater, doch hebben zij een meer brede, algemene werking.

De preparaten die worden aangeboden voor de stimulering van zuiveringsprocessen bevatten zelden uitsluitend enzymen. Vaak zijn er nutriënten aan toegevoegd. In andere gevallen betreft het preparaten die zowel bacteriën als enzymen bevatten. Sommige preparaten bevatten uitsluitend nutriënten en/of vitaminen; deze zijn vaak onttrokken aan zeewieren en dergelijke. De enzymen en de bacteriën hebben het afbreken van bepaalde componenten tot doel. De nutriënten en/of vitaminen in het preparaat dienen vooral de groei van bepaalde, gewenste bacteriën te stimuleren[22,37].

4 EIGENSCHAPPEN VAN ZUIVERINGSSLIB

4.1 Herkomst en samenstelling van zuiveringsslib

Naar de herkomst van het slib onderscheidt men:

primair slib: de bezinkbare bestanddelen van het afvalwater die in de voorbezinking worden verwijderd; in het algemeen inert materiaal, goede indikkingseigenschappen, en veel onverteerd organisch materiaal.

secundair slib: aanwas van het actief bacteriemateriaal, die via de nabezinking wordt verwijderd; hoog aandeel bacteriecellen, afbraakprodukten en celresten van bacteriële omzettingen, slechte indikkingseigenschappen, minder makkelijk biologisch afbreekbaar.

Door middel van anaërobe of aërobe stabilisatie wordt een deel van de organische componenten afgebroken met als voornaamste doel de rotbaarheid weg te nemen. Bij oxydatiesloten ontbreekt het onderscheid tussen primair en secundair slib, omdat al het slib simultaan met het zuiveringsproces aëroob wordt gestabiliseerd.
De eigenschappen van het slib worden in hoge mate bepaald door de verhouding tussen inert organisch materiaal en materiaal van biologische herkomst, die bij primair slib hoger is dan bij secundair slib. Voorts geeft het aandeel organisch materiaal een grove indicatie van de waterbindende eigenschappen. Daarnaast bevat primair slib meer levende bacteriën, maar dit levert geen afbraakactiviteit op.
De invloed van de stabilisatie op de slibeigenschappen is niet eenduidig: in sommige gevallen wordt een verbetering, in andere gevallen een verslechtering van de ontwaterbaarheid geconstateerd. In de literatuur worden tegenstrijdige gegevens over de ontwaterbaarheidseigenschappen van de verschillende soorten slib gemeld, waarbij de ontwaterbaarheidseigenschappen ook lijken af te hangen van de gebruikte ontwateringstechniek[1,28,43,44].

4.2 De gel-matrix van de slibvlok

De actief-slibvlok bestaat uit een conglomeraat van micro-organismen (hoofdzakelijk bacteriën), een gel-achtige substantie, en ingevangen water en anorganische componenten. De gel-achtige substantie wordt door bacteriën via het celmembraan uitgescheiden als metabolismeprodukt, of komt in het milieu buiten de bacterie terecht na autolyse van de bacteriecel. De belangrijkste componenten van de gel-achtige substantie zijn polysacchariden; ook komen er eiwitten, RNA en DNA in voor. De hoeveelheid uitgescheiden materiaal hangt af van diverse factoren, zoals het type bacterie en de groeifase waarin de bacteriën zich bevinden[27,39,45].

De samenstelling van de extracellulaire biopolymeren kan verschuiven van meer koolwaterstoffen in actief slib naar meer eiwitten in anaëroob gestabiliseerd slib[3,27].

Hoewel de aanwezigheid van de gel-achtige componenten niet automatisch tot flocculatie van de bacteriën leidt, is zij een belangrijk

aangrijpingspunt voor de beschrijving van de slibvlok. Door Coulson en Richardson (1987) wordt het model voorgesteld van een gel-achtige matrix, waarin zich de bacteriën bevinden. De structuur van de slibvlok zou zijn te vergelijken met die van een poreuze katalysator: een systeem van onderling verbonden kanaaltjes, waardoor het substraat zich moet verplaatsen, alvorens het de reactieve plaatsen bereikt. Door onder andere Costerton et al. (1987) worden biofilms beschreven, waarin de gel-achtige matrix tevens een aantal andere functies zou hebben, o.a. het invangen van substraat, en het beschermen van de bacteriën tegen antibacteriële componenten.

4.3 Vlokvorming en conditionering

Volgens het model van de chemische brugvorming bestaat het slib uit twee componenten: de disperse deeltjes en de brugvormers. De disperse deeltjes zijn de bacteriën of bacteriekolonies in het slib. Deze hebben aan hun oppervlak reactieve plaatsen, bijvoorbeeld geladen groepen, die kunnen reageren of zich binden met de brugvormers. De brugvormers zijn lange biopolymeren met veel reactieve groepen (poly-electrolyten). Met deze reactieve groepen kunnen zij diverse bacteriekolonies tegelijkertijd aan zich hechten. Aldus vormen zij als het ware bruggen tussen kleinere kolonies, en wordt een grotere vlok opgebouwd. Tevens zal hierbij zwevend materiaal kunnen worden ingevangen.

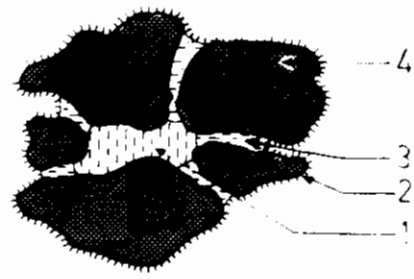
Draadvormende bacteriën kunnen de vlokvorming beïnvloeden. In lage concentraties versterken zij de vlokstruktuur. Hoge concentraties draadvormers geven meestal aanleiding tot de vorming van lichtslib. Uit een visuele microscopische analyse van het actief slib kan op eenvoudige wijze de invloed van de draadvormende bacteriën worden geschat[10]. Op de rol van draadvormers, en het mogelijke effect van enzymen daarop, wordt in dit rapport niet verder ingegaan.

Vlokvorming kan worden bevorderd door het toevoegen van chemicaliën aan het slib. Hiervan wordt gebruik gemaakt bij de conditionering van slib. De vlokstructuur kan worden versterkt door toevoeging van kunstmatige brugvormers, bijvoorbeeld poly-electrolyten. Daarnaast kan door dosering van chemicaliën de electrische afstoting tussen de slibdeeltjes worden opgeheven[11].

4.4 Waterbinding in de slibvlok

In figuur 1 is de opbouw van een actief-slibvlok weergegeven. Een slibvlok in primair slib heeft in grote lijnen de zelfde opbouw, maar bevat meer dood materiaal. Over de vier verschillende typen water in slib (figuur 1) kan het volgende gezegd worden:

1) Het vrije water heeft geen directe binding met de vaste stof. Het vult de ruimte op tussen de grotere en kleinere slibdeeltjes. Voor de verwijdering van dit vrije water is derhalve de minste kracht en energie nodig; het vrije water kan grotendeels worden afgescheiden door de invloed van de zwaartekracht. Gemiddeld 60%-74% van het aanwezige water in zuiveringsslib is vrij water[34,44].



1: vrij water
2: colloïdaal gebonden water
3: capillair gebonden water
4: cellulair gebonden water

fig. 1: Algemene opbouw slibvlok[23]

2) Het colloïdaal gebonden water is geadsorbeerd of electrostatisch gebonden aan het oppervlak van de colloïdale deeltjes in het slib. Adsorptie is chemische binding of binding door van der Waals krachten van een laag moleculen aan het oppervlak van een slibdeeltje. De electrostatische binding berust op het dipoolkarakter van watermoleculen in combinatie met de aanwezigheid van geladen groepen aan het oppervlak van de slibdeeltjes. Welke groepen in het slibdeeltje verantwoordelijk zijn voor het electrisch geladen oppervlak is nog onduidelijk.

3) Capillair gebonden water is aanwezig in de capillaire ruimten tussen de disperse slibdeeltjes. Hoe kleiner de deeltjes, des te groter zullen de capillaire krachten zijn: namelijk meer capillair bindingsoppervlak van kleinere doorsnede.

Het colloïdaal en capillair gebonden water maakt te zamen ongeveer 20%-40% van het totaal aanwezige water uit[34,44]. Voor verwijdering van het water zijn grote mechanische krachten vereist. Hieraan gaat een voorbehandeling van het slib vooraf, conditionering genaamd.

4) Cellulair gebonden water bevindt zich in de cel van de bacterie. Verwijdering is slechts mogelijk door de celwand open te breken. De hoeveelheid cellulair gebonden water hangt o.a. af van de leeftijd van de bacteriën, en varieert van 0,6%-8% van het totaal aanwezige water[34,44]. Het cellulair gebonden water kan slechts worden verwijderd door verdampen of verbranden.

5 SLIBVERWERKING IN RELATIE TOT SLIBEIGENSCHAPPEN

De twee tot nu toe bekende toepassingen van enzymen bij slibverwerking hebben betrekking op verbetering van de slibafbraak en op verbetering van de ontwaterbaarheid van het behandelde slib. Aangezien dit verschillende processen zijn, is een eventuele rol van enzymen erin eveneens verschillend. In § 5.1 en § 5.2 worden de mechanismen van beide processen beschouwd. In § 5.3 wordt nagegaan welke invloed enzymen op deze processen kunnen hebben.

5.1 Slibafbraak

Afbraak van organische slibbestanddelen in een aërobe of anaërobe stabilisatie verloopt via de volgende stappen:

1) Het af te breken substraat wordt in contact gebracht met afbraakbacteriën. Hiervoor is een goede menging van belang.
2) Het substraat wordt aan de buitenkant van de celwand gehydrolyseerd tot kleinere componenten, die de celwand kunnen penetreren; de hiervoor benodigde enzymen zijn aanwezig aan de buitenkant van de celwand.
3) De gehydrolyseerde substraat-componenten treden via de celwand de cel binnen; hiervoor kunnen diverse transportmechanismen gebruikt worden, al dan niet onder invloed van transport-enzymen: de permeasen.
4) De substraat-componenten worden met behulp van intracellulaire enzymen in de cel geoxydeerd.

Van de stappen 3) en 4) wordt in het algemeen aangenomen dat zij niet limiterend zijn voor het totale afbraakproces. Voor stap 1) geldt dat de adsorptie van biopolymeren uit het medium aan de micro-organismen in het algemeen snel verloopt[15]. Stap 2) is in het algemeen limiterend indien onvoldoende hydrolase op de buitenwand van de bacteriecel aanwezig is. Kennelijk worden de hydrolasen in dat geval niet in voldoende mate door de bacteriën aangemaakt. Dit kan komen doordat dat type bacterie van huis uit niet in staat is om zijn enzymproduktie aan het gegeven medium aan te passen. Het kan er ook aan liggen dat de bacterie nog te weinig tijd heeft gehad om zijn enzymproduktie aan te passen aan het gegeven medium.

Enzymen zijn vooral gericht op de afbraak van de eenvoudiger afbreekbare biopolymeren. Door de diverse verteringsprocessen in een rwzi ontstaan complexe en sterk vertakte macromoleculen: de humusachtige verbindingen. De normale splitsingsenzymen vinden in deze macromoleculen geen specifieke aangrijpingspunten om hen af te kunnen breken; de afbraak ervan verloopt volgens aspecifieke mechanismen met behulp van peroxyden, UV-straling, en dergelijke. De toevoeging van enzympreparaten zal dus niet of nauwelijks leiden tot een verdere afbraak van deze resistente verbindingen.
In een onderzoek naar de afbreekbaarheid van lignine, hetgeen evenals de humusachtige verbindingen een complexe en sterk vertakte structuur heeft, bleken enzymen niet in staat het lignine af te breken. Slechts het gebruik van peroxyden leidde tot de afbraak van lignine[4].

5.2 Slibontwatering

Yeun et al. (1982) onderzochten de filtreerbaarheid van secundair slib bij slibbelastingen van 0,1 tot 3,0 kg CZV/kg d.s.d. Uit het onderzoek kwam naar voren, dat een slibbelasting van 0,5-0,7 kg CZV/kg d.s.d. samenging met een minimum in de oppervlaktelading van de bacteriën, een maximum in het koolwaterstofgehalte en een minimum in het eiwitgehalte van de extracellulaire biopolymeren, en een minimum in de specifieke weerstand van het slib tegen filtratie. De meetresultaten suggereerden voorts, dat de vereiste hoeveelheid conditioneermiddel minimaal was bij een grote hoeveelheid extracellulaire biopolymeren in het actiefslib.

Volgens Karr en Keinath (1978) is de deeltjesgrootteverdeling de belangrijkste enkelvoudige parameter bij slibontwaterbaarheid. Diverse onderzoekers vonden dat bij gravitatie-indikking de deeltjes met diameters van 1-100 µm de bezinking negatief beïnvloedden[20,35,47]. Ter vergelijking: bezinkbare deeltjes hebben diameters > 100µm, en colloïdale deeltjes hebben diameters van 10^{-3}-1 µm[28]; bacteriën hebben gemiddeld een diameter in de ordegrootte van 1 µm[27]. Dit betekent dat bij afbraak van de extracellulaire structuren, die de slibdeeltjes onderling verbinden, een slechtere ontwaterbaarheid mag worden verwacht. Deze gegevens zijn samengevat in figuur 2.

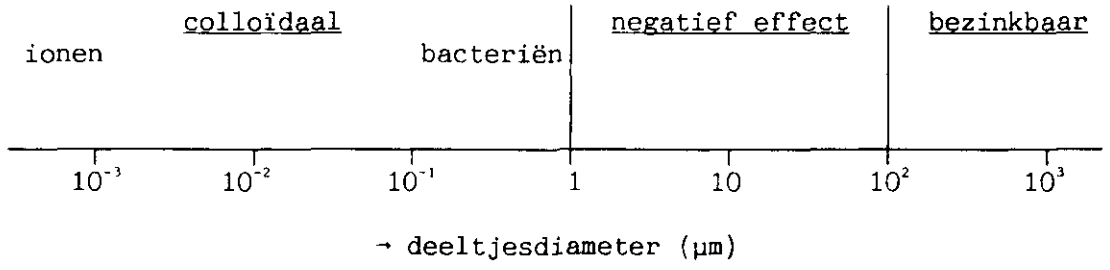


fig. 2: De invloed van de deeltjesgrootte op de bezinkbaarheid van slib[20,27,28,35,47]

5.3 De mogelijke rol van enzymen

In de voorgaande paragrafen zijn de mechanismen van stabilisatie en ontwatering in relatie tot de slibeigenschappen beschouwd. In de komende paragrafen wordt, uitgaande van de in de vorige hoofdstukken verzamelde gegevens, aangegeven welke effecten de toepassing van enzymen kunnen hebben in de diverse slibverwerkingsprocessen.

5.3.1 *stimulering van afbraakprocessen in de rwzi*

slibstabilisatie

Slibafbraak is de stapsgewijze omzetting van organische componenten, aanwezig in het slib, tot uiteindelijk H_2O en CO_2 of CH_4. Bij slibafbraak wordt de hydrolysestap in het algemeen als limiterend beschouwd (§ 5.1); hier kan dus een positief effect worden verwacht van een

verhoogde concentratie hydrolyserende enzymen, met inachtneming van de beperkingen zoals genoemd in § 5.1.
In tweede instantie dienen de kleine componenten te worden afgebroken tot de minerale eindprodukten. Dit zal normaliter binnen de cellen van de micro-organismen gebeuren met behulp van intracellulaire enzymen. Het is niet waarschijnlijk, dat toedienen van deze enzymen - oxydasen en reductasen- aan het slib er toe leidt, dat deze omzetting ook buiten de cel plaatsvindt.
Tenslotte zou de bacteriecel door enzymen kunnen worden aangetast, doch in principe moet verwacht worden dat de celwand enzym-resistent is.

toepassing in de waterlijn

De afbraak van organische componenten in het aëratiebassin van een rwzi is op basis van BZV reeds vrijwel volledig. De resten onafgebroken organisch materiaal bestaan waarschijnlijk grotendeels uit moeilijk afbreekbare humus-achtige verbindingen. Hier worden in principe weinig positieve effecten verwacht door verhoogde concentraties hydrolyserende enzymen. Bovendien zouden extreem grote hoeveelheden nodig zijn, in verband met het grote watervolume[12].

opstarten

Er worden positieve effecten gemeld van het gebruik van enzympreparaten bij het opstarten van aëratiebassins en slibgistingstanks. In dergelijke gevallen is er sprake van een microbiële populatie, die zeer slecht is aangepast aan haar milieu; externe toediening van de juiste enzymen zou het aanpassingsproces kunnen versnellen.

afbraak van specifieke afvalslibben

Enzympreparaten kunnen worden ingezet voor het afbreken van specifieke bestanddelen in een bepaald slib, bijvoorbeeld cellulose-afbrekende enzymen voor het afbreken van cellulose in slib uit een papierfabriek of vetsplitsende enzymen voor het afbreken van drijflaagmateriaal. Vooral bij homogene substraten bestaande uit biopolymeren (vetten, eiwitten, koolhydraten) zijn er in principe goede mogelijkheden voor het gebruik van hydrolyserende enzymen. De splitsingsprodukten zullen vervolgens nog verder moeten worden afgebroken.

5.3.2 *conditionering en slibontwatering*

Voor de mogelijke invloed van enzymdosering op de slibontwaterbaarheid zijn twee mechanismen denkbaar:
- door afbraak van het hydrofiele colloïdale materiaal zouden de waterbindende eigenschappen van het slib worden verminderd, hetgeen zou kunnen resulteren in een betere ontwaterbaarheid;
- door afbraak van de brugvormende componenten neemt de deeltjesgrootte van de slibcomponenten af, met slechtere filtratie-eigenschappen als gevolg.

De enzymen die de brugvormers afbreken zijn waarschijnlijk niet dezelfde als de enzymen die de grote biopolymeren, zoals de koolhydraten, eiwitten en vetten, hydrolyseren; bacteriën zouden dan immers hun eigen extracellulaire polymeren afbreken.

Nelson et al. (1988) onderwierpen een bepaald zuiveringsslib aan diverse processen, waardoor de gelvorming in het slib werd gestimuleerd.
Daarnaast werd de bovenstaande vloeistof na bezinking van hetzelfde slib volgens bepaalde procedures opgewerkt. Op deze opgewerkte vloeistof werd een bepaalde bacteriofaag gekweekt, die een gel-afbrekend enzym aanmaakte. Vervolgens werd dit enzym, een zogenaamd depolymerase, geïsoleerd.
Nelson et al. doseerden tenslotte enkele ppm van het depolymerase-preparaat aan het gel-producerende slibmonster. De reactietijd waarin de viscositeit van het monster met 50% afnam, nam significant af met toenemende enzymdosering. De turbiditeit van het enzymbehandelde slibmonster nam significant meer af dan die van het referentiemonster bij toenemende centrifugatiesnelheid. Dit leek een indicatie te zijn voor een verbeterde ontwaterbaarheid door toevoeging van het depolymerase.
De onderzoekers waarschuwen voor generalisatie van hun bevindingen, aangezien de gevonden resultaten slechts geldig zijn voor één systeem bestaande uit specifieke componenten.

Bowen en Keinath (1984) vonden een correlatie tussen lage concentraties aan lipiden in slib met een verbeterde ontwaterbaarheid, uitgedrukt in CST en specifieke filtratie-weerstand. Karr en Keinath (1978) stelden vast dat lipiden één van de belangrijkste componenten vormen van de slibdeeltjes met een diameter van 1-100 µm; deze deeltjes hebben een negatieve invloed op de ontwaterbaarheid van het slib (§ 5.2). Eén en ander zou kunnen betekenen dat afbraak van de lipiden door toevoeging van lipasen de ontwaterbaarheid zou verbeteren. Dit is echter zeer speculatief. Het causale verband tussen vetgehalte en slechte ontwaterbaarheid is niet duidelijk aangetoond. Het is daarom zeer de vraag of toevoeging van lipasen tot een betere ontwaterbaarheid leidt.

Bij proeven met anaërobe stabilisatie is geconstateerd dat aanvankelijk de filtreerbaarheid slechter wordt bij toenemende verblijftijd. Dit zou te wijten zijn aan de afbraak van de grotere vlokstructuren. Bij meer dan 20 dagen verblijftijd trad weer een verbetering in. Dit zou kunnen wijzen op afbraak van de waterbindende structuren. Een vergelijkbaar verschijnsel doet zich voor bij de rijping van slib dat in lagunes is opgeslagen. Ook hier vermindert de waterbinding na enige tijd.

Uit het voorgaande kan geconcludeerd worden dat stabilisatieprocessen: (a) op korte termijn de ontwaterbaarheid zouden kunnen verslechteren en deze (b) op langere termijn zouden kunnen verbeteren. Omdat de biologische stabilisatie voor een belangrijk deel berust op enzymatische hydrolyse van de slibbestanddelen, zou door dosering van extra enzymen zowel een verbetering door effect b, als ook een verslechtering door effect a kunnen optreden. De kweek van hydrolasen dient er dan ook op gericht te zijn, om enzymen te kweken, die effect b bewerkstelligen.

6 PRAKTIJKERVARINGEN EN LEVERANCIERSGEGEVENS

6.1 Algemeen

Sarfert et al. (1990) inventariseerden commercieel verkrijgbare preparaten met biologische bestanddelen, bedoeld voor gebruik in rwzi's. Zoals reeds in § 3.2 werd opgemerkt, zijn er vele van dergelijke preparaten op de markt, met een sterk verschillende samenstelling. Op grond van een uitgebreide inventarisatie werd geconcludeerd, dat van de toepassing van biologische preparaten geen al te grote successen moeten worden verwacht. Algemeen gesproken zal toepassing van biologische preparaten het meest succesvol kunnen zijn bij zuiveringen met een moeilijk afbreekbaar influent van industriële herkomst. Ook Keuning (1991) waarschuwde voor te hoge verwachtingen. Van geval tot geval zal moeten worden bezien of gebruik van een biologisch preparaat zinvol kan zijn.

Leveranciers van biologische preparaten zijn doorgaans erg optimistisch over het succes van hun produkten. Slechts in een aantal gevallen zijn onafhankelijke onderzoeksgegevens beschikbaar over toepassingen van biologische produkten. Uit zulke onderzoeken komen in het algemeen zeer bescheiden of negatieve resultaten naar voren. In het onderstaande zijn derhalve alleen preparaten besproken, waarmee door onafhankelijk onderzoek ervaringen zijn opgedaan. Voorts komt in dit hoofdstuk een aantal meer fundamenteel wetenschappelijke experimenten aan bod.

Enzympreparaten worden soms gebruikt voor het verbeteren van de werking van een verstoorde slibmassa in een actiefslibtank. Uit de hierover gepubliceerde gegevens kunnen echter geen harde conclusies worden getrokken; evenmin zijn hierover onafhankelijke onderzoekservaringen bekend. In zijn algemeenheid mag van dergelijke toepassingen niet al te veel worden verwacht[12].

6.2 Enzymatische Slibstabilisatie (ESS of Bio-enzymverfahren)

Friedrich (1990) behandelde onder aërobe omstandigheden op technische schaal primair slib met een hydrolytisch enzym-preparaat, met als hoofdbestanddeel ß-glucanase en de chelaatvormer NTA. In figuur 3 is het processchema weergegegeven. Friedrich vond onder andere een vijf maal snellere slibafbraak en een sterk verbeterde ontwaterbaarheid van het behandelde slib. De essentiële vraag is, of dit door toevoegen van enzym en chelaatvormer wordt veroorzaakt. De experimenten van Friedrich geven hierover geen uitsluitsel, omdat geen referentie-experimenten werden uitgevoerd.

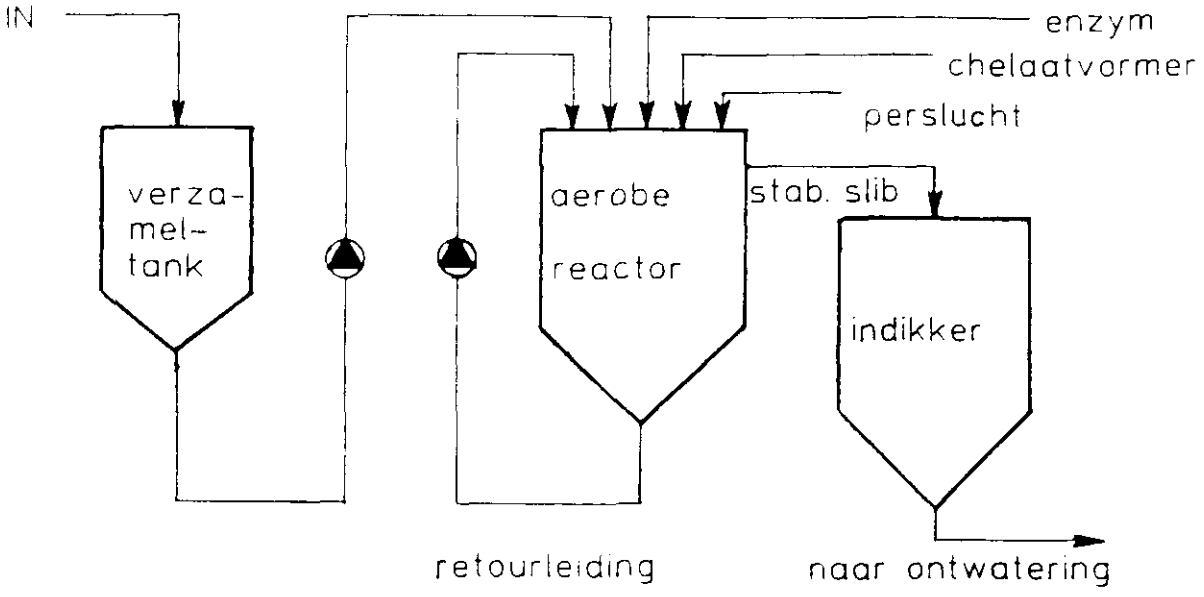


fig. 3: Processchema van de Enzymatische Slibstabilisatie

Kayser[21] voert sinds 1989 experimenten uit met een ESS-pilot-plant. Hij vergeleek de resultaten van zijn experimenten met de conventionele aërobe slibstabilisatie van de rwzi Fuchs. In de proeven van Kayser was 50 uur aërobe verblijftijd nodig om 9% afbraak van organische stof te realiseren. Toevoeging van enzym en NTA leidde tot 33,5% organische-stofafbraak bij een zeer geringe verkorting van de behandelingstijd (in de bijlage is een tabel met meetresultaten opgenomen). Door toedienen van enzym en NTA werd de oorspronkelijk zeer lage organische-drogestofafbraak verbeterd tot een redelijk niveau bij korte verblijftijd, die vergelijkbaar is met circa 5 dagen verblijftijd in een conventionele aërobe slibstabilisatie[21].

Passavant[30] experimenteert met een mobiele ESS-proefinstallatie. In deze experimenten werd het ESS-proces als conditioneringsstap voor ontwatering met een kamerfilterpers onderzocht. Het gebruik van enzym plus chelaatvormer in de conditioneringsstap leidde tot een verminderde kalk/ijzer-behoefte bij het ontwateringsproces. Dit effect was ongeveer kostenneutraal. De behandelingstijden, benodigde doseringen van enzympreparaat en chelaatvormer, en de behaalde organische-drogestofafbraak lagen in dezelfde orde van grootte als in de experimenten van Kayser[21].

6.3 Verbetering van de afbraak

6.3.1 *BZV-afbraak en gasopbrengst*

Schellen en Rijs (1989) onderzochten de effecten van een enzymatisch middel op het gistingsproces van primair slib van een rwzi. De slibafbraak verbeterde niet significant bij een slibgistingsproces dat reeds een goede slibmineralisatie had. Wel kon de werking van een minder goed functionerend gistingsproces in korte tijd op een normaal niveau worden gebracht. Tevens werd een verbetering van de gistingsgasproduktie gerealiseerd.

6.3.2 *cellulose*

Cinq-Mars en Howell (1977) onderzochten op laboratoriumschaal de afbraak van cellulose-rijk primair slib afkomstig uit een houtverwerkend bedrijf. Met een cultuur van Trichoderma viride werd cellulase gekweekt op dit primair slib. Dit cellulase werd vervolgens geïsoleerd en aan een vers monster van het primair slib toegevoegd, waarbij de hydrolyse van cellulose werd gemeten. Als voorbewerking werd het slibmonster gesteriliseerd. Binnen 24 uur werd 75% van het cellulose afgebroken, hoofdzakelijk tot cellobiose. Tevens veranderde de hoedanigheid van het slib binnen 2 uur van een gel-achtige massa in een slurry met kleine deeltjes.
Bij de interpretatie van de resultaten dient de nodige reserve in acht te worden genomen, omdat in de publicatie[5] de gevolgde procedures niet volledig zijn beschreven en gegevens over gedoseerde hoeveelheden enzym en dergelijke ontbreken. Ook kan het effect van de sterilisatie op de afbraak van cellulose niet uit de publicatie worden afgeleid.

Door TNO (1989) werd primair slib van een cellulose-houdend afvalwater met industrieel verkregen enzymen behandeld. Na enkele uren was door afbraak van het cellulose het totale gewicht met 20% afgenomen. Tevens werd de ontwaterbaarheid van het slib verbeterd met 30%. Dit kon leiden tot een besparing aan stortingskosten van *f* 30/ton slib bij enzymkosten van *f* 10/ton slib.

Hakulinen (1988) inventariseerde de stand van zaken over de mogelijkheden van het gebruik van enzymen in rwzi's van pulp- en papierindustrie. Hij concludeerde dat dit gebruik economisch haalbaar zou kunnen zijn, dankzij de mogelijkheid om langs biotechnologische weg de juiste enzymen te kweken. Met name ligninase, peroxydase, en cellulasen zouden interessant kunnen zijn. Volgens Hakulinen is echter eerst nog veel fundamenteel onderzoek nodig, voordat praktische toepassingen in beeld komen.

6.3.3 *vet*

Jäger et al. (1989) doseerden een bacterie/enzym-preparaat voor vetafbraak in de zandvang van een rwzi, die door overbelasting kampte met vetafzettingen, schuimvorming, en stankoverlast. Voldoende dosering van het preparaat leidde er onder andere toe dat vetafzettingen

oplosten en schuimlagen werden gereduceerd. Tevens werd de α-waarde[1] van het water verhoogd van 0,5 naar 1,0. Dit leverde een energiebesparing in het beluchtingsbassin op die de kosten van het enzympreparaat compenseerde. Uit de proeven kan niet worden opgemaakt, of de waargenomen verschijnselen werden veroorzaakt door de bacteriën of de enzymen in het preparaat.

Rijs (1987) onderzocht op pilot-plantschaal het effect van het middel 'Pro-Run'[2] op de bezinking/afscheiding van onverdund vethoudend afvalwater van een catering-bedrijf. Er werd geen verhoogde CZV-, BZV-, of vetafbraak waargenomen ten opzichte van de referentiebepaling. Vet-emulgatie werd bevorderd zonder dat later ontmenging kon worden aangetoond. Rijs kwam tot de conclusie dat 'Pro-Run' vooral geschikt zou kunnen zijn voor het ontstoppen van leidingen en dergelijke; toevoeging in een waterreinigingssysteem ter verkrijging van een lagere vervuilingswaarde van het effluent lag volgens Rijs minder voor de hand. Deze conclusie is gebaseerd op de kwalitatieve observaties dat onder invloed van 'Pro-Run' minder bezinkend vet in het afvalwater voorkwam en dat minder vetaanhechting optrad.

Kunst (1989) liet een synthetisch soja-olie-afvalwater anaëroob afbreken, na het met lipase te hebben voorbehandeld. De proef vond op laboratoriumschaal plaats. Er werd een verhoogde gasopbrengst gemeten, hetgeen werd toegeschreven aan een versnelde afbraak van de olie-polymeren, waardoor meer vetzuren voor de methaanvormende bacteriën beschikbaar kwamen.

Hindriksen (1990) beval gebruik van het middel 'Shur-Go'[3] aan in de vetvang van een rwzi. Volgens Hindriksen zou 'Shur-Go' de groei van vetafbrekende bacteriën stimuleren.

6.4 Verbeteren van de ontwaterbaarheid

Schellen en Rijs (1989) onderzochten de effecten van een enzymatisch middel op het gistingsproces van primair slib van een rwzi. Een positieve invloed van het middel op de ontwaterbaarheid van het slib werd niet geconstateerd.

---

1 α = zuurstoftoevoervermogen vuilwater / zuurstoftoevoervermogen schoonwater

2 Pro-Run is een produkt van de fabrikant Makuport BV, dat volgens opgave van de fabrikant bestaat uit enzymen (o.a. amylase, protease, lipase en cellulase), diverse bacteriestammen en nutriënten voor de micro-organismen.

3 'Shur-Go' is een produkt van de Labryka Corporation (VS), dat wordt gewonnen uit zeewier. Het bevat micro-organismen, enzymen, zgn. 'wetting agents', nutriënten en vitaminen.

7 EVALUATIE

7.1 Stand van kennis

Uit dit onderzoek komt naar voren dat de aan enzympreparaten toegeschreven positieve werking niet erg hard gemaakt kan worden. De theoretische kennis over de mogelijke rol van enzymen bij slibverwerking is nog niet geheel uitgekristalliseerd. In ieder geval kunnen op basis van de bestaande kennis geen duidelijke verwachtingen voor de toepassing van enzympreparaten in indikkers, slibgistingstanks en dergelijke worden uitgesproken.
Onder bepaalde omstandigheden, bijvoorbeeld bij de verwerking van een slib dat een specifieke component zoals cellulose bevat, kan het toedienen van enzympreparaten de afbraak van die component versnellen. Hierbij kunnen tevens positieve effecten op de ontwaterbaarheid van het slib optreden. Een en ander kan er toe leiden dat gebruik van een enzympreparaat ook uit financieel oogpunt besparingen oplevert; in één geval is een besparing van ƒ 20,-/ton slib gehaald[40].
De afbraak van complexe organische verbindingen, zoals lignine en humus-achtige componenten, blijkt niet met behulp van enzympreparaten te kunnen worden versneld.

7.2 Kosten van de slibverwerking met enzymen

De prijzen van commercieel verkrijgbare enzym-preparaten liggen in de orde van grootte van ƒ 5,- tot 50,-/kg preparaat. Enzymen die niet in bulk geproduceerd worden, zijn in het algemeen aanzienlijk duurder[41].
Bij doseringen volgens leveranciersgegevens en de ervaringen met het ESS-onderzoek moet worden gerekend op ƒ 9,- tot ƒ 21,- chemicaliënkosten per ton slib-drogestof. Bij 50 g d.s./i.e.d. slibproduktie komt dit overeen met ƒ 0,15-0,38/i.e.j.
Op basis van deze cijfers kan een globale indicatie worden gegeven voor de kosten en baten van enzymtoepassing bij aërobe slibstabilisatie. Bij de ESS-pilot-plant bleek met enzymdosering aërobe slibstabilisatie mogelijk bij 2 dagen verblijftijd. Een normale verblijftijd in een dergelijk systeem is 5 dagen. Wanneer dit vertaald wordt naar een installatie van 100.000 i.e. met 50 g d.s./i.e.d. slibproduktie (1000 g slib/i.e.d. à 5% d.s.), dan kan het stabilisatievolume worden teruggebracht van 500 m^3 naar 200 m^3. Dit levert circa ƒ 30.000/j. besparing op de kapitaalskosten van de reactor, bij gelijkblijvende beluchtingscapaciteit. De enzymkosten à ƒ 15,- per ton slib-drogestof bedragen ƒ 27.400/j.
Uit dit rekenvoorbeeld blijkt dat de kosten en besparingen bij deze toepassing in de dezelfde orde van grootte liggen. Hierbij kunnen nog de volgende kanttekeningen worden geplaatst:
- geen rekening is gehouden met de extra kosten van de intensieve beluchtingssystemen die ten gevolge van de korte verblijftijd noodzakelijk zijn;
- bij bestaande installaties met voldoende capaciteit wordt weinig effect van enzymdosering verwacht; indien bij het ontwerp van een nieuwe installatie op basis van ESS wordt gedimensioneerd, is men in de bedrijfsvoeringsfase erg afhankelijk van het enzympreparaat, zowel qua kosten als qua beschikbaarheid; bij overbelaste installaties kan enzymdosering mogelijk een positief effect hebben door verkorting van de verblijftijd;

- in Nederland is aërobe slibstabilisatie wegens de hoge energiekosten geen gebruikelijke techniek, zodat de eventuele voordelen voor de Nederlandse situatie niet erg relevant zijn.

Voor anaërobe slibstabilisatie is een extreme verkorting van de hydrolysetijd door enzymdosering en daarmee van de totale verblijftijd in de gistingstank niet mogelijk, omdat deze de methaanbacteriën in gevaar brengt. In experimenten met voldoende lange verblijftijd voor een stabiele methaangisting werd geen effect van enzymdosering waargenomen[38].

Geconcludeerd kan worden dat gebruik van enzymen bij de slibstabilisatie geen wezenlijk kostenvoordeel oplevert.

8 CONCLUSIES

De verzamelde informatie geeft aanleiding tot de volgende conlusies:

1) De normaal functionerende microflora in een stabiel bedreven rwzi zorgt door natuurlijke adaptie zelf voor de noodzakelijke enzymen voor de afbraakprocessen. Toevoeging van enzympreparaten geeft geen wezenlijke verbetering, omdat de preparaat-enzymen niet zijn gekweekt op de afbraak van componenten die in het bestaande zuiveringssyteem reeds onvolledig worden afgebroken.

2) Enzympreparaten lijken geschikt te zijn voor het verbeteren van processen die niet optimaal werken, zoals het opstarten van een slibgistingstank. Stimulering van goedlopende afbraakprocessen lijkt niet of nauwelijks te kunnen worden bereikt door toevoeging van enzympreparaten.

3) Economische toepassing van enzymenpreparaten lijkt het meest te verwachten bij de behandeling van specifieke (industriële) substraten, zoals cellulose, vetten, en dergelijke.

4) Het proces van de Enzymatische Slibstabilisatie blijkt als slibstabiliseringsproces economisch niet rendabel, omdat enzym- en chemicaliënkosten plus extra energiekosten niet opwegen tegen de verbeterde slibafbraak. Onderzoek zou moeten uitwijzen welke technische en financiële gevolgen het proces heeft voor de eindverwerking van het slib.

5) In het algemeen is er weinig inzicht in de slibstructuur en slibsamenstelling in relatie tot slibafbraak- en slibontwaterbaarheidseigenschappen. Stimulering van de afbraakprocessen kan zowel een verbetering geven door de afbraak van waterbindende componenten, als een verslechtering door de vernietiging van de vlokstructuren.

6) Er is een groot aantal preparaten verkrijgbaar met enzymen en/of bacteriën, nutriënten en vitaminen. Van geval tot geval zou bekeken moeten worden of een dergelijk preparaat tot verbetering van de zuiveringsprocessen kan leiden. In het algemeen moet hiervan niet te veel worden verwacht; positieve beweringen kunnen door onafhankelijk experimenten doorgaans niet of slechts ten dele worden bevestigd.

9 LITERATUURLIJST

[1] Arceivala, S.J. (1981). "Wastewater treatment and disposal." Marcel Dekker Inc., New York/Basel

[2] aqua-terra Bioprodukt GmbH (1991). "Einsatz von aktiverenden Substanzen in der Abwasserreinigung." Korrespondenz Abwasser, 38(19), 94-96

[3] Bowen, P.T. en Keinath, T.M. (1984). "Sludge conditioning: effects of sludge biochemical composition." Wat. Sci. Tech., 17, 505-515

[4] Brons, H. (1991), Eurocetex B.V., tel. contact

[5] Cinq-Mars, G.V. en Howell, J. (1977). "Enzymatic treatment of primary municipal sludge with trichoderma viride cellulase." Biotechn. and Bioeng., 20, 377-385

[6] Costerton, J.W. et al. (1987). "Bacterial biofilms in nature and disease." Ann. Rev. Microbiol., 41, 435-464

[7] Coulson, J.M. en Richardson, J.F. (1987). "Chemical engineering, volume three, second edition." Pergamon Press

[8] Dewaide, J.H. (1990). "Het beleid van de Rijksoverheid ten aanzien van zuiveringsslib." NVA symposium 'Zuiveringsslib, een probleem van de eerste orde?', Amsterdam

[9] Ebbenhorst, J. (1989). "Wettelijk kader slibverwerking." kursus 'Slibverwerking', S3, sticht. postac. ond. gezondheidstechniek en milieutechnologie, Delft

[10] Eikelboom, D.H. (1982). "Microscopic sludge investigation in relation to treatment plant operation." in 'Bulking of activated sludge - preventive and remedial methods", B. Chambers en E.J. Tomlinson eds., Ellis Horwood Ltd., Chicester, Engeland, 47-62

[11] Eilbeck, W.J. en Mattock, G. (1987). "Chemical processes in wastewater treatment." Ellis Horwood Ltd., Chicester, Engeland

[12] Fingerhut, U. (1987). "Enzyme - Wirkungsweise und Einsatzbereich in der Abwasserreinigung." Gewässerschutz Wasser Abwasser, Vol. 95, Siedlungswasserwirtschaft RWTH Aachen, 403-411

[13] Friedrich, E. (1989). "Enzymatische Klärschlammbehandlung." VDI Seminar Klärschlammentsorgung I, München, BW9543, 1-18

[14] Friedrich, E. en Holesovsky, V. (1988). "Enzymic sludge stabilisation, a new, highly effective sludge treatment from the GDR." NVA Conf. Proc. Sewage Sludge Treatment and Use, Amsterdam

[15] Goronszy, M.C. en Eckenfelder, W.W. (1988). "Floc-load as it relates to enzymatic transfer of soluble substrate and sludge

bulking control." Wat. Sci. Tech. 20(11/12), 481-484

[16] Hakulinen, R. (1988). "The use of enzymes for wastewater treatment in the pulp and paper industry, a new possibility." Wat. Sci. Tech., 20(1), 251-262

[17] Hindriksen, L. (1990). Labryka Corporation, California, VS, telefax correspondentie

[18] Jäger, P. et al. (1989). "Die Wirkung fettabbauender Bakterien und Enzyme in der Kläranlage Saalbach." GWF Wasser-Abwasser, 130(7), 328-333

[19] Jong, P. de (1989). "Slibverwerking." kursus 'Slibverwerking', S5, sticht. postac. ond. gezondheidstechniek en milieutechnologie, Delft

[20] Karr, P.R. en Keinath, T.M. (1978). "Influence of particle size on sludge dewaterability." J. WPCF, 50(8), 1911-1930

[21] Kayser , R. (1991). Tech. Univ. Braunschweig, Duitsland, tel. contact

[22] Keuning, S. (1991). Bio-Clear, Univ. Groningen, afd. Biochemie, tel. contact

[23] Koot, A.C.J. (1980). "Behandeling van afvalwater." Uitgeverij Waltman, Delft

[24] Kunst, S. (1989). "Einsatz von Enzymen und Bakterienpräparaten bei der aëroben und anaëroben Abwasserreinigung." GWF Wasser-Abwasser, 130(7), 321-327

[25] Lange, C.R. et al. (1987). "Constraints of bioaugmentation in enhancing biological treatment process performance." Proc. 42nd Purdue Ind. Waste Conf., Lewis Publ. Inc., 275-284

[26] Makuport (1991). Makuport BV, produktinformatie

[27] McKinney, R.E. (1962). "Microbiology for sanitary engineers." McGraw-Hill Inc.

[28] Metcalf & Eddy (1972). "Wastewater engineering: collection, treatment, disposal." McGraw-Hill Inc.

[29] Morgan, J.W. et al. (1990). "A comparative study of the nature of biopolymers extracted from anaerobic and activated sludges." Wat. Res., 24(6), 743-750

[30] Musskat (1991). Passavant-Werke AG, Aarbergen, Duitsland, tel. contact

[31] Nellenschulte, T. (1991). Tech. Univ. Braunschweig, Duitsland, tel. contact en schriftelijke informatie

[32] Nelson. T.C. et al. (1988). "Decomposition of exopolysaccharide slime by a bacteriophage enzyme." Wat. Res., 22(9), 1185-1188

[33] Ott, P. (1988). "Neue Verfahren der Wasserbehandlung auf der Grundlage der Biotechnologie." Wasserwirtschaft-Wassertechnik, 38(8), 178-180

[34] Plaisier, W. (1990). "Haalbaarheidsonderzoek verbetering slibontwatering door biologisch enzymatische behandeling." NIZO Milieudienst BV, Ede en Zuiv. Sch. Rivierenland, Tiel

[35] Randall, C.W. et al. (1971). "Activated sludge dewatering: factors affecting drainability." J. WPCF, 43(1), 102-122

[36] Rijs, G.B.J. (1987). "De toepassing van het biodegradatie-versnellend middel 'Pro-Run' in een bezinksel- en vetafscheider." DBW/RIZA-nota 87.047

[37] Sarfert, F. et al. (1990). "Biologische Zusatzstoffe in der Abwasserreinigung: Bakterien, Enzyme, Vitamine, Algenpräparate." Korrespondenz Abwasser, 37(7), 793-799

[38] Schellen, A.A.J.C. en Rijs, G.B.J. (1989). "De effecten van het enzymatisch middel Waste-Go op het gistingsproces van primair slib." DBW/RIZA nota nr. 89.017, Lelystad en Zuiv. Sch. Hollandse Eilanden en Waarden, Dordrecht

[39] STORA (1981). "Slibontwatering, 1. Aard van de waterbinding in slib (literatuur)." STORA, Rijswijk

[40] STORA (1985). "Optimalisatie van de gistingsgasproduktie." STORA, Rijswijk

[41] TNO (1989). "Biotechnologie in de papierindustrie. " BIOtechnologie, DBT-TNO bulletin, 89(10), Zeist

[42] TNO (1990). mondelinge informatie

[43] US EPA (1979). "Process design manual for sludge treatment and disposal." US EPA 625/1-79-011, Municipal Environmental Research Laboratory, Cincinnati (Ohio), V.S.

[44] Vesilind, P.A. (1974). "Treatment and disposal of wastewater sludges." Ann Arbor Science, Michigan, V.S.

[45] Walet, P. et al. (1985). "De rol van exopolymeren van microorganismen in het vlokkingsmechanisme." Werkcollege microbiologie van de aërobe waterzuivering, LUW, niet gepubliceerd, hfd. IV

[46] WPCF (1988). "Sludge conditioning." Manual of practice no. FD-14, WPCF, Alexandria, V.S.

[47] Yeun, C.W. et al. (1982). "Filterability of activated sludge on response to growth conditions." J. WPCF, 54(4), 444-456

BIJLAGE: NADERE GEGEVENS OVER ENZYMATISCHE SLIBSTABILISATIE (ESS)

	blanco	NTA	enzym	NTA + enzym
temperatuur toevoer (°C)	17,5	19,3	20,9	25,9
temperatuur aerobe reactor (°C)	41,8	47,1	42,4	47,4
pH toevoer	6,0	6,0	5,8	5,6
pH aërobe reactor	7,8	8,0	7,9	8,0
drogestof naar aërobe reactor (%)	3,8	3,6	3,5	4,8
drogestof uit aërobe reactor (%)	3,6	3,1	3,2	3,4
organische drogestof naar aërobe reactor (%)	2,9	2,7	2,5	3,4
organische drogestof uit aërobe reactor (%)	2,6	2,2	2,2	2,2
afbraak organische droge stof (%)	9,2	17,0	13,9	33,5
slibbelasting aërobe reactor (kg organische droge stof/m^3.d.)	18,3	16,2	15,6	23,9
afbraak CZV (%) 14,6	35,2	28,9	37,2	

kosten enzympreparaat:	ƒ 45-55/kg preparaat
kosten NTA: ƒ 6/kg preparaat	
verbruik enzympreparaat:	0,2-0,3 g preparaat/kg org.d.s.
verbruik NTA:	0,2-0,5 g preparaat/kg org.d.s.

tabel 1: Gemiddelde waarden van de meetresultaten van pilot-plant-experimenten met ESS[31]