

Spectrale nitrietmeting in de-ammonificatie processen

Ewout Riteco, Wilco Keijzer (Interline Systems), Joep van den Broeke (Benten Water Solutions)

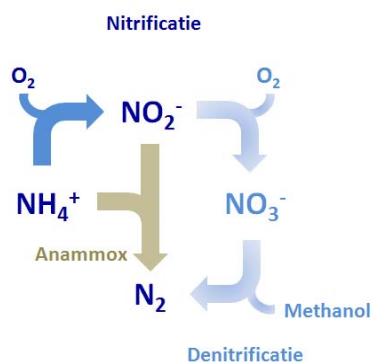
Rejectiewater dat vrijkomt bij de ontwatering van vergist zuiveringsslib is bijzonder stikstofrijk. Dit stikstofrijke water is uitermate geschikt voor de-ammonificatie, waarbij ammonium via nitriet in stikstofgas wordt omgezet. Beheersing van de procescondities, waaronder de nitrietconcentratie, zijn voor een goed verloop van de de-ammonificatie van groot belang. Door de ontwikkeling van een spectrale in-situ meting van nitriet is nu de online bewaking van deze parameter mogelijk.

Bij de behandeling van afvalwater is de verwijdering van stikstof een centraal thema. Niet alleen zijn er steeds strikter wordend, lozingsrichtlijnen, de verwijdering van stikstof is ook nog eens één van de meest kostenintensieve stappen van het zuiveringsproces. De klassieke methode voor stikstofverwijdering uit communaal afvalwater is biologische nitrificatie/denitrificatie. Hierbij wordt ammonium via nitriet in nitraat omgezet. Vervolgens zetten denitrificerende bacteriën het nitraat om in stikstofgas. Hierbij wordt veel energie verbruikt voor beluchting tijdens de nitrificatie. In de stap daarna is in veel gevallen onvoldoende biologisch beschikbaar koolstof in het water aanwezig om de denitrificerende bacteriën hun werk te laten doen en is een additionele koolstofbron, zoals methanol, nodig.

Om de energie-efficiëntie van afvalwaterzuiveringen te vergroten, wordt in toenemende mate zuiveringsslib vergist. Bij de vergisting wordt een groot deel van het organische materiaal in het slib omgezet in biogas. Momenteel wordt op circa 90 van de 375 rwzi's in Nederland slib vergist, zowel slib van de eigen installatie als slib dat van elders wordt aangevoerd.¹ Bij vergisting komt het organisch gebonden stikstof vrij in de vorm van ammonium dat in het rejectiewater van de vergister belandt. Terugvoeren van dit hooggeconcentreerde rejectiewater leidt tot een extra stikstofbelasting van het hoofdproces met 10-15%, of in het geval van vergisting van extern aangevoerd slib nog aanzienlijk meer. Op sommige rwzi's heeft de hoofdzuivering voldoende capaciteit om deze extra belasting te verwerken. Echter, in sommige gevallen is het voordeliger, of door gelimiteerde capaciteit zelfs noodzakelijk, om het rejectiewater in deelstroom te behandelen.

Ammonium verwijdering in deelstroom

Voor verwijdering van de hoge concentraties ammonium uit het rejectiewater zijn verscheidene speciale procesvarianten gecommmercialiseerd, waaronder DEMON[®], SHARON[®], SHARON/Anammox[®] en ANITA[™].



Afbeelding 1: De verkorte stikstofcyclus met Anammox

Bij SHARON en ANITA wordt het ammonium niet via nitraat in stikstofgas omgezet, maar via nitriet. Dit heeft als voordeel dat er minder zuurstof wordt verbruikt en dat de aanvullende dosering van koolstof verminderd kan worden. SHARON/Anammox en DEMON gaan nog een stap verder: slechts 55% van het ammonium wordt in nitriet omgezet. Vervolgens wordt met behulp van anaerobe ammonium oxiderende (Anammox)² bacteriën het resterende ammonium samen met het gevormde nitriet direct omgezet in stikstofgas: de-ammonificatie (Afbeelding 1). Door slechts een deel van het ammonium te oxideren is 60% minder zuurstof nodig en omdat de Anammox bacteriën autotroof zijn, is de toevoeging van een additionele koolstofbron niet meer nodig.

Nitriet als procesparameter

Bij de-ammonificatie met behulp van Anammox-bacteriën is het beheersen van de nitrietconcentratie in de reactor van groot belang. In het DEMON-proces wordt dit bewerkstelligd door aerobe en anaerobe fasen na elkaar te schakelen. Tijdens de aerobe fase wordt een zuurstofniveau van 0,3 mg/l aangehouden, wat een te snelle nitrietaccumulatie voorkomt en de oxidatie van nitriet tot nitraat onderdrukt. In het SHARON/Anammox proces wordt eerst in het SHARON proces ammonium in nitriet omgezet, en vervolgens wordt dit door Anammox-bacteriën in een anaerob proces omgezet in stikstofgas. In beide gevallen is de beginverhouding tussen ammonium en nitriet van doorslaggevend belang voor het verwijderingsrendement in het Anammox- proces. Om de reactor goed te laten functioneren is daarnaast ook de concentratie van het nitriet van belang, waarbij waardes tussen onder de 40 mg/l worden nagestreefd.

De huidige processturing is voornamelijk gebaseerd op pH, opgelost zuurstof (DO) en elektrisch geleidingsvermogen (EGV).^{1,3} Hoewel nitriet een veel directere indicator voor de toestand van het proces zou zijn, en beter geschikt is om in een vroeg stadium verstoringen in het proces te onderkennen, wordt deze parameter nog nauwelijks online gemeten. Een reden hiervoor is de beschikbare apparatuur; online metingen van nitriet werden tot voor kort uitgevoerd met ionen-selectieve elektroden of met procesanalysatoren die een geautomatiseerde fotometrische analyse uitvoeren. Beide typen systemen zijn echter lastig in gebruik omdat ze regelmatige kalibratie en onderhoud behoeven.



Afbeelding 2: De DEMON-installatie op de rwzi Nieuwegein.

Spectrale meting van nitriet

Bij de implementatie van een nieuwe DEMON-installatie bij de rwzi Nieuwegein (Afbeelding 2), met procesontwerp en realisatie door Logisticon en Grontmij, is er daarom gekeken naar de mogelijkheid een betrouwbaardere methode te ontwikkelen voor het meten van nitriet in de reactor. Hierbij werd gebruikt gemaakt van in-situ UV-spectroscopie, een bewezen methode om nitriet in afvalwater te meten⁴. Omdat het gebruik van deze technologie in hooggeconcentreerd rejectiewater uit slibvergisters echter nieuw is, was het noodzakelijk de meetmethode aan te passen en te optimaliseren om te komen tot betrouwbare resultaten in het de-ammonificatie proces.

Voor de ontwikkeling van de online nitrietmeting werd gebruik gemaakt van een s::can spectro::lyser™ spectrometer probe, die het absorptiespectrum van het reactiemedium meet van 200 – 400 nm met een oplossend vermogen van 1 nm. De spectrometer werd direct in de reactor geïnstalleerd

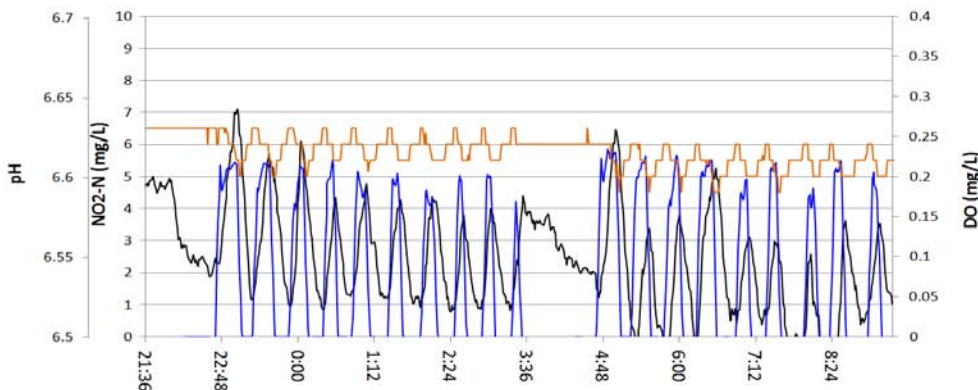
en voerde iedere minuut een meting uit. Om voldoende signaal te verkrijgen in het rejectiewater werd een zeer korte meetcel van 0,5 mm gebruikt. Aanvullend werden tussen februari 2011 en januari 2012 steekmonsters genomen die ook op nitriet werden geanalyseerd. Uit een eerste analyse van de resultaten bleek dat de beschikbare algoritmen voor de berekening van nitriet inderdaad niet voldeden, en dat de ontwikkeling van een specifiek algoritme voor meting in rejectiewater noodzakelijk was (zie kader).

Wanneer de spectra van alle individuele componenten die in een monster voor kunnen komen bekend zijn, is het gemeten spectrum te ontleden in een lineaire combinatie van deze componenten. Zijn, zoals in (afval)water, niet alle componenten vooraf bekend, dan is deze methode onbruikbaar. Het gebruik van multivariate-analyse kan hier uitkomst brengen.

Partial Least Squares (PLS)⁵ kan worden gebruikt om een voorspellend model te genereren uit twee matrices met variabelen. PLS is in het bijzonder geschikt wanneer het aantal variabelen, hier 220 golflengten uit het UV-spectrum en de nitrietconcentratie, veel groter is dan het aantal ter beschikking staande metingen. PLS projecteert originele data in een vereenvoudigde ruimte van latente variabelen, waarbij iedere variabele wordt gevormd door een lineaire combinatie van golflengten. De uiteindelijke voorspellende functie volgt uit een combinatie van deze variabelen en is derhalve zelf ook een lineaire combinatie van golflengten, in de vorm $Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_nX_n$. Het PLS-proces is een iteratief proces, waarbij steeds spectra uit de dataset worden verwijderd en de resterende data wordt gebruikt om een model te bouwen. Het eindresultaat is het best passende model van alle geprobeerde variaties. De PLS-voorspelling is het resultaat van een analyse van alle golflengten en kan een relatie vertonen met het spectrum van de te meten stof, maar dit is lang niet altijd het geval.

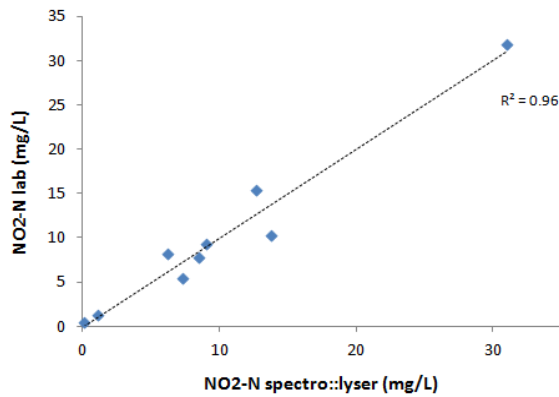
Gebruik in de praktijk en vervolg

Na implementatie van het ontwikkelde algoritme kon de nitrietconcentratie online tot op een tiende milligram nauwkeurig gevolgd worden. Tijdens een eerste validatieperiode werden de online resultaten beoordeeld ten opzichte van de op basis van DO en pH te verwachten veranderingen (Afbeelding 3), alsmede met behulp van analyse van steekmonsters.



Afbeelding 3: Verandering in NO₂ (zwart), DO (blauw) en pH (oranje) over twee cycli in de DEMON-reactor. Iedere cyclus bestaat uit meerdere perioden van nitrificatie (beluchting) en de-ammonificatie (anaeroob).

Hieruit bleek dat de online nitrietmeting goed functioneert en de verandering van concentraties in het proces correct weergeeft. Bij beoordeling van de nauwkeurigheid, na een kalibratie in het proces, werd correlatiecoëfficiënt $R^2 = 0.96$ gevonden (Afbeelding 4).



Afbeelding 4: Correlatiediagram met online resultaten uitgezet tegen nitrietconcentraties gemeten in het laboratorium

Voorlopig wordt de nieuwe nitrietmeting in Nieuwegein ingezet als bewakingsparameter. De resultaten met de spectrale metingen suggereren echter dat sturing op nitriet op termijn mogelijk moet zijn. Verdere validatie van de spectrale meting is echter nog nodig, en aanvullende tests in Anammox-toepassingen zullen in 2012-2013 plaats vinden. Daarnaast zal deze methode getest worden in industriële afvalstromen waar stikstof middels de-ammonificatie verwijderd wordt, en de spectrale online en in-situ nitrietanalyse van toegevoegde waarde is.

Referenties

- 1) STOWA, Sharon-Anammox-Systemen, rapport 2008-18.
- 2) Kuenen, J.G. (2008). Anammox Bacteria: from discovery to application. Nature Reviews Microbiology, Vol. 6(4), pag. 320 - 326.
- 3) O'Shaughnessy, M., Sizemore, J., Musabyimana, M., Sanjines, P., Murthy, S., Wett, B., Takacs, I., Houweling, D., Love, N.G. & Pallansch, K. (2008). Operations and Process Control of the Deammonification (DEMON) process as a sidestream option for nutrient removal. Proceedings of the Water Environment Federation, WEFTEC 2008, pag. 6333 – 6348.
- 4) Van den Broeke, J., Langergraber, G. & Weingartner, A. (2006). On-line and in-situ UV/vis spectroscopy for multi-parameter measurements – a brief review. Spectroscopy Europe, Vol. 18, pag. 15 – 18.
- 5) Langergraber, G., Fleischmann, N. & Hofstädter F. (2003). A multivariate calibration procedure for UV/Vis spectrometric quantification of organic matter and nitrate in wastewater. Water Science and Technology, Vol. 47, pag. 63 - 71.