Vergiftiging van de slibgisting op de rwzi Amsterdam-Noord

1. Inleiding

In dit artikel worden de vergiftiging van het slibgistingsproces door de lozing van een relatief geringe hoeveelheid gehalogeneerde koolwaterstoffen en de in verband hiermee getroffen saneringsmaatregelen op de rioolwaterzuiveringsinstallatie Amsterdam-Noord beschreven.
Op 4 november 1981 werd op de rwzi Noord een ernstige verstoring van de slibgisting gekonstateerd, met als mogelijke oorzaak de lozing van 480 liter 'reuk- en toiletwater', welke onder douane-toezicht op 2 november op de rwzi Noord had plaatsgevonden.

IR. R. R. KRUIZE
Hoofdafdeling Riolering
en Waterbeheersing
Dienst Openbare Werken
Amsterdam

DRS. V. W. J. VAN DEN BERGEN
Hoofdafdeling Riolering
en Waterbeheersing
Dienst Openbare Werken
Amsterdam

ING. H. HARTJES
Hoofdafdeling Riolering
en Waterbeheersing
Dienst Openbare Werken
Amsterdam

Dit artikel beschrijft de procedure welke gevolgd is om de verstoring van de slibgisting op de rwzi Noord op te heffen. Alvorens op de saneringsprocedure in te gaan, wordt er een korte beschrijving van de rioolwaterzuiveringsinstallatie Amsterdam-Noord gegeven en worden de chemische analyses ter identificering en kwantificering van het giftig agens beschreven. De motivaties die aan de diverse maatregelen ten grondslag lagen, alsmede de ondersteunende laboratorium-experimenten en chemische analyses, worden in dit artikel vermeld. Ten slotte wordt een evaluatie van deze 'case-study' en de gevolgen hiervan voor het toekomstig beleid inzake de batchgewijze verwerking van vloeibare afvalstoffen op de Amsterdamse rwzi's beschreven.

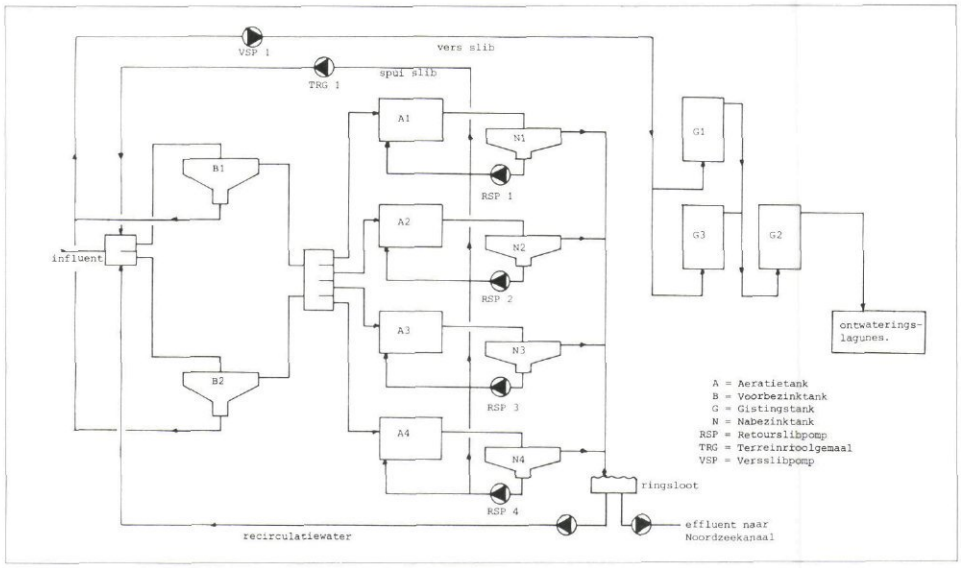
2. De rioolwaterzuiveringsinstallatie Amsterdam-Noord

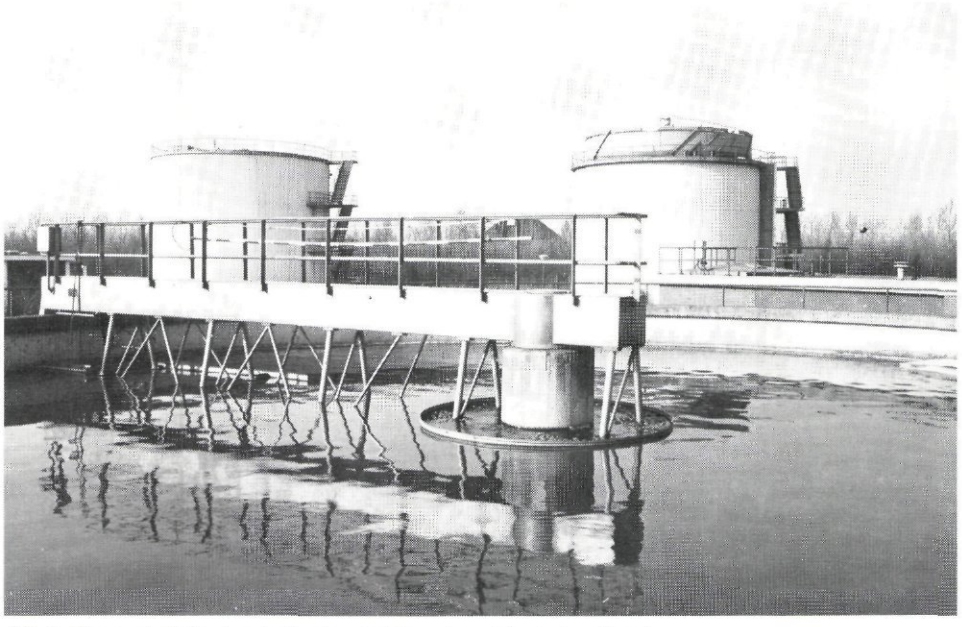
2.1 *Algemene beschrijving rwzi Noord*

Voor een goed begrip van de noodzaak en de praktische uitvoering van diverse saneringsmaatregelen, zullen eerst enkele gegevens over de rwzi Noord genoemd worden. De gemeente Amsterdam voert het aktieve waterkwaliteitsbeheer in Amsterdam uit. Hiertoe is Amsterdam ingedeeld in 5 distrikten (zie afb. 1). Elk distrikt vormt in principe een afzonderlijke eenheid waarbinnen inzameling, transport en zuivering van het afvalwater verzorgd worden.
Op de rwzi Noord wordt het afvalwater uit het distrikt Amsterdam-Noord verwerkt.
De rwzi Noord is een aktiefslibinstallatie (0,35 kg BZV/kg ds·d) met een maximale hydraulische kapaciteit van 2.120 m³/h en een biologische kapaciteit van 4,55 ton BZV/dag (zie afb. 2).
De aëratietanks zijn uitgevoerd als propstroomreaktor met inka-beluchting. Het slibgehalte in de aëratietanks bedraagt gemiddeld 3,3 kg/m³. Het spuislib wordt via het terreinriool bij het influent gevoegd en bezinkt samen met het primaire slib in 2 ronde voorbezinktanks met bodemschraper en drijflaagruimers. De voorbezinktanks (afb. 3) zijn voorzien van een grote slibzak (inhoud 45 m³), waardoor indikking van het verse slib in de voorbezinktanks plaats vindt tot een ds-gehalte van circa 3%.

Afb. 1 - Distriktsindeling van het rioleringsgebied Amsterdam en de ligging van de Amsterdamse rioolwaterzuiveringsinstallaties.

Afb. 2 - Principeschema rwzi Amsterdam-Noord.





Afb. 3 - Een voorbezinktank met ruimerkonstruktie op de rwzi Amsterdam-Noord.
(foto Dienst Ruimtelijke Ordening Amsterdam).

Afb. 4 - Sliblagunes op het terrein van de rwzi Amsterdam-Noord.

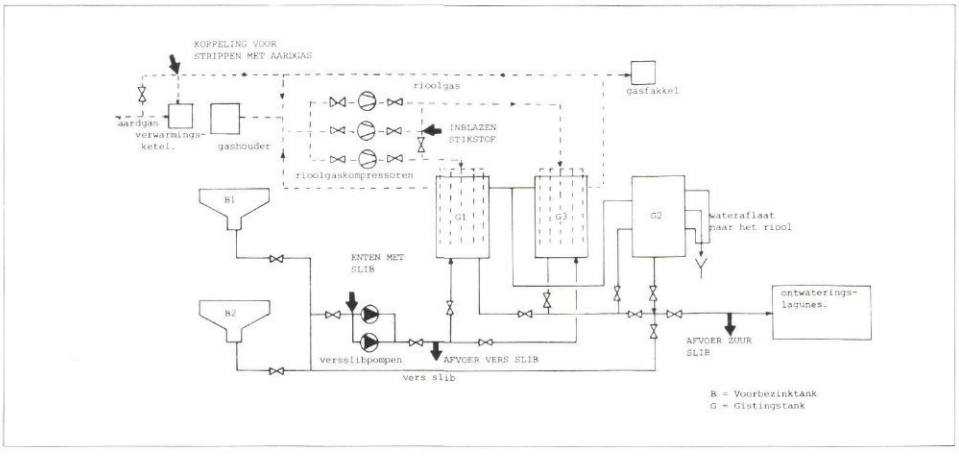
Het influent wordt via een ringsloot in het Noordhollandskanaal gepompt.
De slibverwerking van de rwzi Noord bestaat uit een anaërobe slibstabilisatie, gevolgd door indikking en ontwatering op sliblagunes (afb. 4). Het ontwaterde slib wordt door een aannemer periodiek afgevoerd en verwerkt tot zwarte grond. Het geproduceerde rioolgas (2.200 m³/d) wordt gebruikt voor de verwarming van de slibgisting en voor ruimteverwarming van de gebouwen op de rwzi. Het overschot aan rioolgas wordt in een gasfakkel (met een maximum kapaciteit van 125 m³/h) verbrand.

2.2 *Slibverwerking rwzi Noord* (zie afb. 5)
Na indikking van het verse slib (dagaanvoer circa 5.000 kg ds) tot een volume van circa 180 m³/d wordt het slib met 2 versslibpompen van 120 m³/h en 50 m³/h naar 2 gistingstanks (G 1 en G 3) gepompt (afb. 6).
De slibstabilisatie is uitgevoerd als een 2-trapsgisting. De eerste trap bestaat uit 2 verwarmde gistingstanks (G 1 en G 3) met elk een inhoud van 2.200 m³. De hydraulische verblijftijd van het slib in de warme gistingstanks bedraagt mininaal 20 dagen.
Om de inhoud van beide gistingstanks te mengen wordt er met behulp van 2 rioolgaskompressoren, elk met een kapaciteit van 200 m³/h rioolgas gecirkuleerd. Het rioolgas wordt via gasinblaaspijpen op het dak van de gistingstank diep in de gistingstank geblazen.
Het geproduceerde rioolgas wordt in een gashouder opgevangen en dient als brandstof voor de verwarmingsketels. De verwarming van de gistingstanks (30 °C) vindt plaats door het slib rond te pompen door een cirkulatiecircuit waar het slib opgewarmd wordt met warm water in een warmtewisselaar (afb. 7).
De tweede trap van het slibgistingsproces bestaat uit één onverwarmde tank (G 2) met een inhoud van 2.040 m³, waarin eventuele nagisting op kan treden voordat het uitgegiste slib naar de sliblagunes gepompt wordt.
De sliblagunes met een oppervlakte van 20.000 m² en een maximale diepte van 1 meter liggen op het terrein van de rwzi.

3. De verstoring van de slibgisting

Op 4 november 1981 werd bij de routine analyses in het kader van de procesbeheersing gekonstateerd dat de konsentratie vluchtige vetzuren in beide warme gistingstanks sterk stijgende was. Als mogelijke oorzaak hiervan werd gedacht aan de lozing van 480 liter 'reuk- en toiletwater' op 2 november 1981.
Via het vetputje van de voorbezinktank is het 'reukwater' met de versslibpomp naar de slibgisting (G 1) gepompt (zie afb. 5).
Een deel van het 'reukwater' bleef achter in de

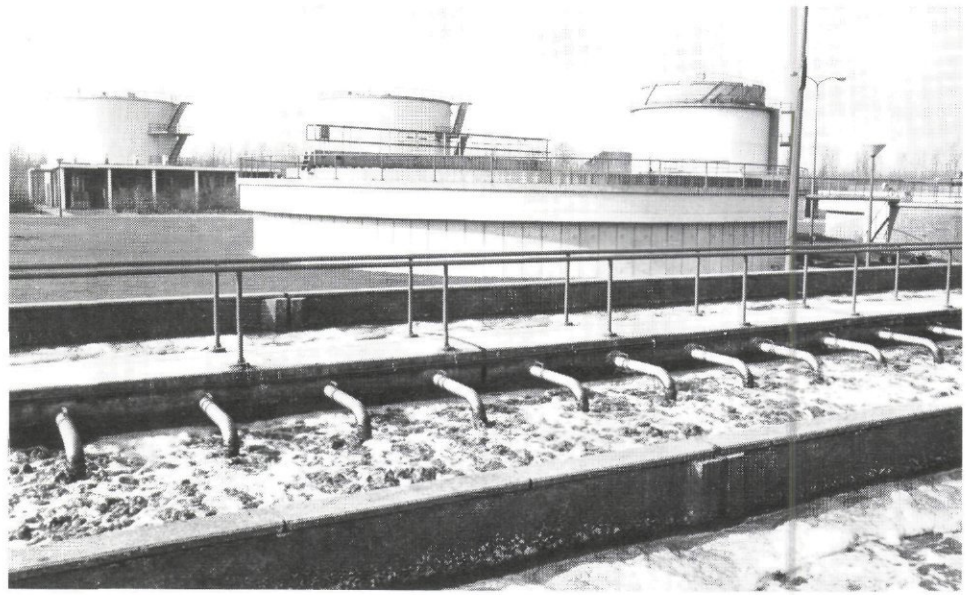
Afb. 5 - Principeschema slibverwerking ri Amsterdam-Noord.



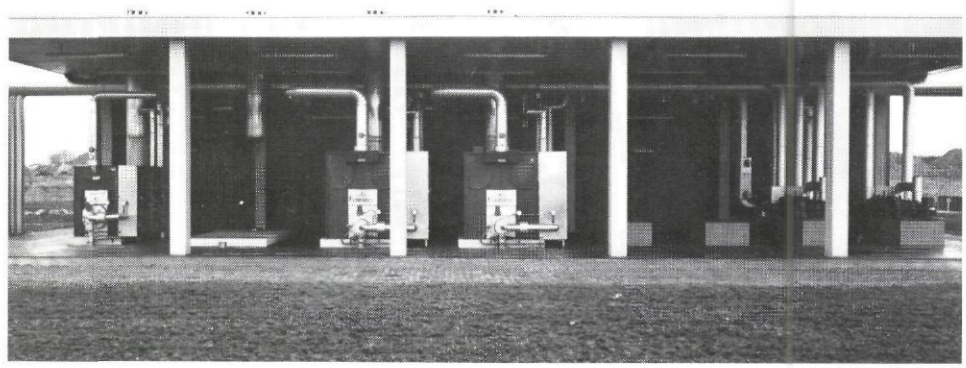
persleiding van de versslibpomp en is op 3 november tezamen met het verse slib naar de andere warme gistingstank (G 3) gepompt. Op aanvraag van bedrijven in de regio vindt namelijk regelmatig verwerking van alkoholhoudende vloeistoffen plaats op één van de rioolwaterzuiveringsinstallaties van Amsterdam. Verwerking van reukwater was al meerdere malen zonder problemen toegepast. Het betrof hier derhalve een herhalingsaanvraag. Voorafgaande aan de lozing van het 'reukwater' was in verband met de restitutie van alkoholaccijns door het laboratorium van het Ministerie van Financiën vastgesteld, dat in het 'reukwater' circa 48% ethanol opgelost was. Teneinde na de konstatering de vermoede toxische werking van het 'reuk- en toiletwater' voor de slibgisting na te gaan, zijn er op basis van het normvoorschrift NEN-3535-10.1 slibgistingstesten uitgevoerd, hetgeen mogelijk was omdat er op 2 november voor de lozing monsters van het 'reukwater' genomen waren.
Volgens NEN-3235-10.1 wordt de gasproduktie van het slib, na neutralisatie, onder anaërobe omstandigheden bij 30 °C gemeten in een eenvoudig gasmeettoestel (afb. 8). Door vergelijking van de gasproduktie van een blanko mengsel met de produktie na toevoeging van bekende hoeveelheden van het te testen afvalwater, kan op het laboratorium een indruk worden verkregen omtrent de giftigheid van dit afvalwater voor het anaërobe proces.
Uit de testen bleek dat reeds een geringe hoeveelheid 'reukwater' een sterk remmende werking op de slibgisting veroorzaakte.
Om tot een verantwoorde bestrijding van de verstoring van de slibgisting over te kunnen gaan, was informatie over de chemische samenstelling van het 'reukwater' noodzakelijk.

4. **Saneringsprocedure**

Een remming van de methaanbakteriën kan gekonstateerd worden door een ophoping van vluchtige vetzuren in de gistingstank, een verlaging van de pH en een vermindering van de gasproduktie.
Aan de hand van het verloop van deze 3 parameters is het effekt van de lozing te beoordelen. In afb. 9 staat het verloop van bovengenoemde parameters gedurende de saneringsprocedure grafisch weergegeven in kombinatie met een tijdschema van de saneringsprocedure. Op deze wijze ontstaat een duidelijk beeld omtrent de effekten van de diverse saneringsmaatregelen.
In dit hoofdstuk worden de verschillende saneringsmaatregelen en de gevolgen daarvan in chronologische volgorde beschreven.
De noodzaak van een maatregel, de overwegingen die aan de uitvoering ten grondslag lagen, alsmede de beoordeling van

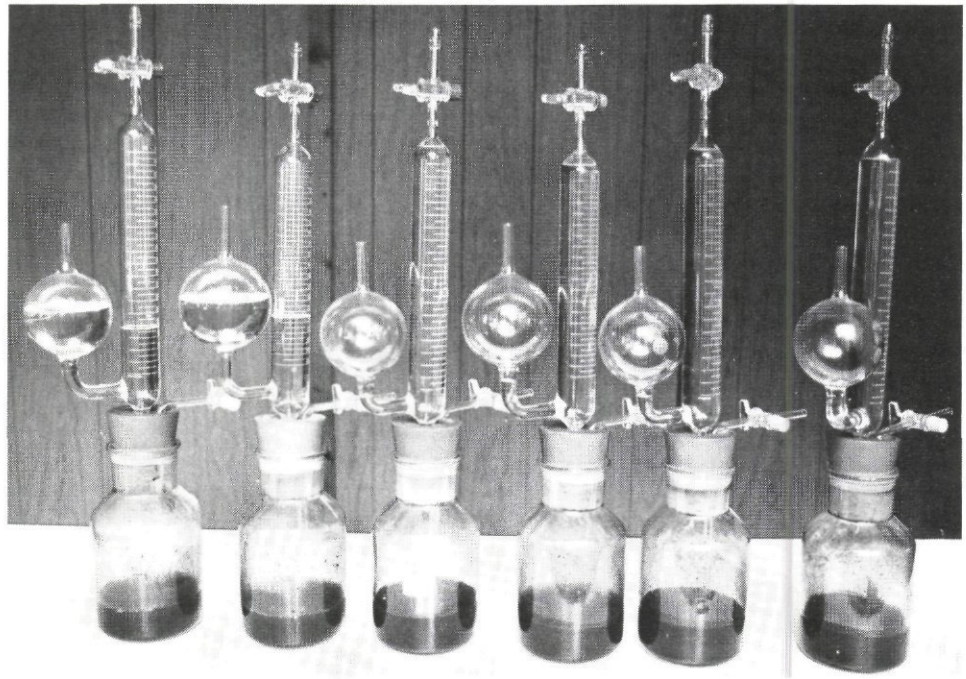


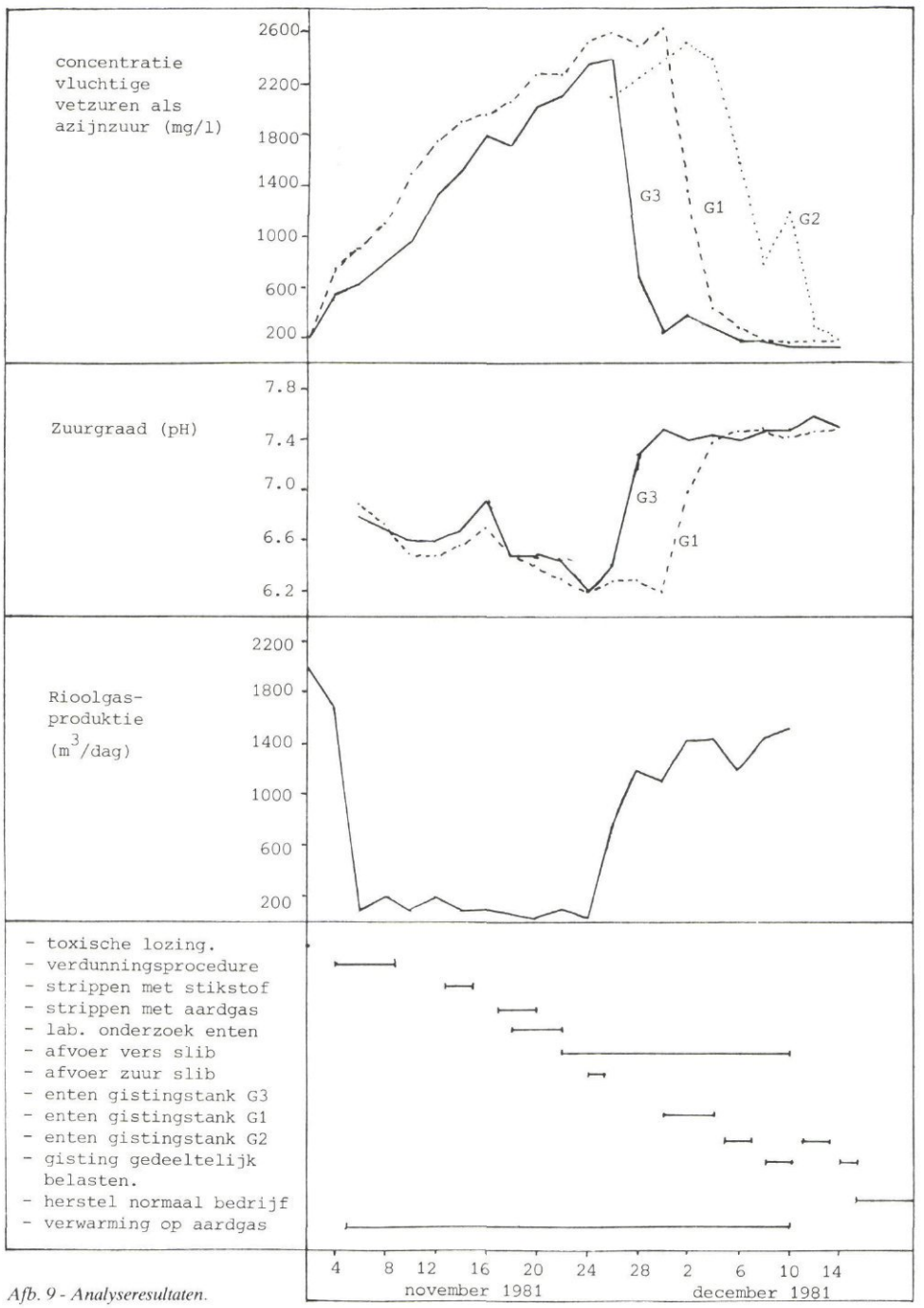
Afb. 6 - Gistingstank op de rwzi Amsterdam-Noord. Van links naar rechts beide warme tanks G 1 en G 3 en de koude tank G 2 met op het dak de gashouder. *(foto Dienst Ruimtelijke Ordening Amsterdam).*



Afb. 7 - Ketelhuis van de rwzi Amsterdam-Noord. *(foto Dienst Ruimtelijke Ordening Amsterdam).*

Afb. 8 - Eenvoudige meting van de gasproduktie bij anaerobe gisting.





Afb. 9 - Analyseresultaten.

het effekt van de maatregel, komen naar voren.
In principe kan een verstoring van de slibgisting worden bestreden door middel van:
1. verdunning van het vergiftigde slib met goed gistend slib (snelle en eenvoudige methode), waardoor de toxische werking van het gif wordt opgeheven;
2. door verwijdering van de giftige komponenten uit de gistingstank (meer gekompliceerde en duurdere methode);
3. door het vergiftigde slib direkt tegen hoge kosten af te voeren en de gisting opnieuw op te starten (zeer tijdrovend).
Gezien de mate van komplexiteit inzake de uitvoering van de diverse maatregelen en de kosten welke aan iedere maatregel verbonden zijn, zijn de genoemde saneringsmaatregelen in de aangegeven volgorde toegepast.

4.1 *Verdunning van de giftige lozing*
Vooruitlopend op de resultaten van het onderzoek naar de chemische samenstelling van het 'reukwater' is de inhoud van één warme gistingstank (G 3) vermengd met slib uit de koude gisting (G 2).
Deze betrekkelijk eenvoudige maatregel gaf niet het beoogde effekt, aangezien later bleek dat de mate van vergiftiging veel groter was dan aanvankelijk vermoed kon worden.
Wanneer tevoren het effekt van de verdunning op laboratoriumschaal onderzocht was, was deze maatregel waarschijnlijk niet toegepast. Daar het opmengen van het slib uit een warme gistingstank bij verstoring van het slibgistingsproces met het slib uit de koude gistingstank tot een standaardprocedure in de bedrijfsvoering behoort en deze maatregel tot nu toe altijd suksesvol bleek, was het niet verwonderlijk dat deze maatregel zonder meer is toegepast.

4.2 *Chemische samenstelling en toxiciteit reukwater*
Verschillende monsters afkomstig van de charge 'reuk- en toiletwater' waren beschikbaar voor nader onderzoek.
Voorafgaande aan de lozing in de gistingstank was vastgesteld, dat de charge voor circa 50% uit alkohol bestond (gaschromatografie met FID-detektie; kapillaire kolommen SE-30 en OV 275), echter vluchtige gehalogeneerde verbindingen werden dusdoende niet opgemerkt.
Het lage kookpunt van deze verbindingen bemoeilijkte het werken bij kamertemperatuur. Bovendien worden ze bij de gebruikelijke GC-temperaturen niet voldoende gescheiden. Eerst bij lagere kolomtemperatuur en specifieke detektie, en injektie vanuit een gekoelde injektiespuit (–30 °C), kon een goede scheiding worden verkregen. De monsters bleken voor een groot deel (circa 45%) uit de freons CCl_3F (F11) en CCl_2F_2 (F12) te bestaan.
Een snelle bevestiging werd verkregen bij het Gemeentelijk Centraal Milieulaboratorium van de Gemeente Amsterdam, op de koolzuurgekoelde GC/MS apparatuur (Hewlett-Packard 5992 B; 12 meter kapillaire kolom: SP 2100).
Met de beschikbare on-line massapektrabibliotheek konden voorts enige hoogkokende organische verbindingen worden aangetoond, waaronder ftalaat (weekmaker). Stoffen als limoneen, irone en acetaat- en benzoaatesters wezen duidelijk naar de reukstoffenindustrie. Ook werd de circa 50% alkohol bevestigd op basis waarvan de batchlozing was geaksepteerd.
Het destillatie-residu (na afdestilleren van de freons en alkohol), werd aangebracht tussen KBr-plaatjes. Het infrarood-spektrum duidde op copolymeer of polymeer van vinlylacetaat. Informatief zijn ook de infrarood-spektra welke werden opgenomen van de damp van de verschillende monsters.
Op basis van bovenvermeld analytisch onderzoek van de monsters kon worden gekonkludeerd tot de samenstelling als gegeven in tabel I.
Uit de literatuur betreffende kosmetika blijkt dat een dergelijke samenstelling gebruikelijk is in spuitbussen met haarfixatief (haarlak).
Hoewel hierover uit de literatuur niets bekend was, werden de drijfgassen direkt verdacht van

TABEL I.

alkoholen	circa 50%
aërosol drijfgassen CCl_3F en CCl_2F_2	circa 45% (verhouding circa 4:1)
polymeer/copolymeer	circa 1%
ftalaat (weekmaker)	circa 1%
geurstoffen	aanwezig

de giftige werking op het anaëroob proces, gezien de strukturele overeenkomst met chloroform.

4.2.1 Fluorkoolwaterstoffen (F11 en F12)
Fluorkoolwaterstoffen zijn gedeeltelijk of geheel gehalogeneerde alkanen die fluor bevatten, met meestal slechts één of twee koolstofatomen. Belangrijke representanten van deze groep koolwaterstoffen zijn CCl_3F (F11), CCl_2F_2 (F12), $CClF_3$ (F13), $CHClF_2$ (F22), CCl_2F-$CClF_2$ (F113), $CClF_2$-$CClF_2$ (F114). Verreweg de meest belangrijke zijn F11 en F12, welke worden toegepast als aërosol-drijfgas (propellants), koelvloeistof en bij de produktie van p.u.-schuim.
De toepassingen van fluorkoolwaterstoffen komen voort uit de specifieke chemische en fysische eigenschappen: ze zijn chemisch en thermisch zeer stabiel en dus praktisch inert, én ze komen overwegend voor als gassen die gemakkelijk tot vloeistof kunnen worden verdicht. In tabel II zijn een aantal chemische en fysische eigenschappen van F11 en F12 samengevat.

Beide stoffen zijn onbrandbaar; ze kunnen echter in een vlam ontleden. In water treedt langzaam ontleding op onder vorming van zoutzuur. Uit de aard van de toepassingsgebieden volgt dat ze doorgaans in zuivere vorm in de handel komen (watergehalte < 0,001%; indamprest < 0,05 vol.%).

Afbraak van organische stof kan verlopen via ionisatie, hydrolyse, fotolyse en andere chemische reakties of door mikrobiële degradatie.
Bij F11 en F12 hebben we zoals reeds vermeld, te maken met verbindingen die worden geproduceerd om hun excellente thermische en chemische stabiliteit.
Van mikrobiële afbraak kan evenmin veel worden verwacht, gezien de milieuvreemde aard der verbindingen.
Chemische reakties zijn vrijwel niet mogelijk. Het zal duidelijk zijn, dat verwijdering alleen kan plaatsvinden door afvoer met het gekontamineerde slib, of door uitdrijven naar de atmosfeer.

4.2.2 Toxiciteit F11 en F12
Afgezien van een eventuele depletie van de ozonlaag in de stratosfeer, worden geen milieu-schadelijke eigenschappen vermeld. F11 en F12 worden betiteld als 'practically non-toxic'. De MAC-waarden bedragen 1000 ppm (resp. 5600 mg/m³ en 4950 mg/m³), en dierproeven zouden eveneens leiden tot de konklusie: 'very low toxicity'.
Dit wekt verbazing aangezien het hier toch gaat om verbindingen die nauw verwant zijn aan chloroform (CCl_3H) berucht door de narkotiserende werking op mens en dier, en de wel bekende hoge toxiciteit voor anaërobe gistingsprocessen.
Trichloorfluormethaan (F11) wordt echter wel de meest toxische stof genoemd van de zgn. low pressure propellants, en wel met betrekking tot het hart-vaatsysteem (vergelijkbaar met methyleenchloride).
Opgemerkt dient te worden dat de konklusies gebaseerd zijn op aëroob toxiciteitsonderzoek. Gegevens betreffende de toxiciteit van F11 en F12 voor anaërobe processen werden niet aangetroffen.
Toxiciteitsonderzoek is doorgaans alleen gericht op aërobie, wat een eenzijdige benadering is, omdat anaërobe afbraakprocessen (bijv. mineralisatie in de bodem, of slibstabilisatie) eveneens een belangrijke rol kunnen spelen.
De toxische werking van het trichloorfluormethaan op de anaërobe slibgisting berust op een remming van de methaanbakteriën, die lagere vetzuren omzetten in methaan en koolzuur.

4.3 *Verhoging van de gasrecirkulatie, strippen met stikstof en aardgas*
In de literatuur [lit. 4, 5, 8] wordt strippen of doorblazen van het gistingsslib als remedie aangegeven, indien de verstoring van het gistingsproces veroorzaakt wordt door chloroform of een verbinding met gelijksoortige eigenschappen (vluchtige gehalogeneerde koolwaterstoffen).
Trichloorfluormethaan heeft een kookpunt van circa 26 °C en gaat in principe gemakkelijk over van de vloeistoffase naar de gasfase.
Aanvankelijk werd getracht door de periode, waarin rioolgas gerecirkuleerd werd, te verlengen van 6 naar 8 à 9 uur per dag, het CCl_3F uit de gistingstank te verwijderen.
Een sterk geremde rioolgasproduktie ten gevolge van de toxische lozing impliceerde een minimale afvoer van rioolgas uit het systeem, zodat akkumulatie van het CCl_3F in de gasfase van de gistingstank optrad. Op 12 november was de koncentratie CCl_3F in de gasfase opgelopen tot circa 5.000 mg/m³.
Voor de detektie en kwantificering van freon in rioolgas werd de gaschromatografie toegepast, waarbij het gasmonster als zodanig werd geïnjekteerd. Na ECD-detektie kwam het gehalte beschikbaar. Naast deze methode werd semi-kwantitatief geanalyseerd door middel van Drägerbuisjes (type tetrachloorkoolstof 5/C). Doorblazen van de gistingstank met een schoon gas bood wellicht een mogelijkheid het giftige CCl_3F uit de gisting te verwijderen. Strippen was mogelijk met stikstof, aardgas of propaangas.
Een voordeel van het gebruik van aardgas en propaangas bestond uit de mogelijkheid het doorgevoerde gas in de gasfakkel te verbranden, waardoor stankoverlast voor de omgeving voorkomen kon worden. Er zijn aardgasleidingen op het terrein van de rwzi aanwezig, terwijl stikstof en propaangas per tankwagen aangevoerd zouden moeten worden.
Bij het gebruik van aardgas en propaangas zou er per uur niet meer dan 125 m³ gas door de gistingstank geblazen kunnen worden, aangezien de kapaciteit van de gasfakkel (125 m³/h) het door te voeren gasdebiet zou bepalen. Of deze hoeveelheid voldoende was om de gechloreerde koolwaterstoffen uit de gistingstank te verwijderen, werd betwijfeld.
Bij het gebruik van aardgas was toestemming van het Gemeentelijke Energie Bedrijf nodig en moest er een koppelleiding aangelegd worden tussen het aardgas- en rioolgasnet.
De kostprijs van het propaangas en de gevaren verbonden aan het gebruik van het propaangas vormden de belangrijkste redenen voor afwijzing van dit alternatief. Er werd besloten om te strippen met stikstof, aangezien een tankwagen met vloeibare stikstof direkt beschikbaar was en strippen met aardgas niet op korte termijn mogelijk bleek.
Een snelle opheffing van de verstoring was immers noodzakelijk, omdat het slib uit de gisting, dat dagelijks naar de sliblagunes werd afgevoerd, een onaangename geur begon te verspreiden. Het feit dat de rwzi Noord tamelijk dicht bij de stedelijke bebouwing ligt, betekende dat er een reëel gevaar voor stankhinder voor de omwonenden bestond. Door vanaf 12 november slechts een

• *Vervolg op pagina 113*

TABEL II – *Chemische en fysische eigenschappen van F11 en F12.*

	F11 CCl_3F	F12 CCl_2F_2
mol. gewicht	137,4	121
damp druk (bar, 20 °C	0,9	5,8
oplosb. water (mg/l, 25°)	1100	280
kookpunt (°C, 1 bar)	23,8	–29,8
smeltpunt (°C, 1 bar)	–111	–158
spec. dichtheid	1,494 (bij 17 °C)	1,329 (bij 20 °C)
visueel	kleurloze vloeistof	kleurloos gas

Vergiftiging slibgisting

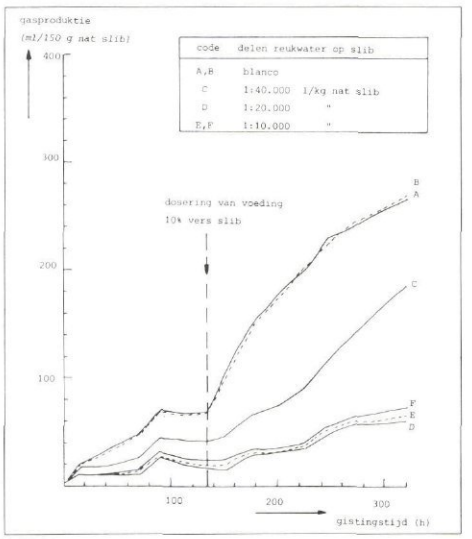
● *Vervolg van pagina 104*

minimale hoeveelheid spuislib naar de slibgisting te pompen, werd de afvoer van zuur slib naar de sliblagunes tot een minimum beperkt. Hierdoor liep het ds-gehalte in de aëratietanks uiteraard op.
Het strippen van beide warme gistingstanks met stikstof heeft plaatsgevonden op 13, 14 en 15 november. Door een tankwagen met vloeibare stikstof en verdampingsinstallatie te koppelen op de persleiding van de reserve rioolgaskompressor (afb. 5), konden de gasleidingen en gistingstanks met stikstof worden doorgeblazen. Per dag werd gedurende 8 uur 350 m^3N_2/h doorgeblazen en gedurende 16 uur het stikstof-rioolgasmengsel gecirkuleerd met behulp van de rioolgaskompressoren. De afvoer van het mengsel rioolgas en stikstof naar de atmosfeer vond plaats door afvoerleidingen op het dak van de gistingstanks.
Emissie van CCl_3F naar de atmosfeer levert geen direkte gevaren voor de omgeving (zie 4.4.2).
Enige stankhinder tijdens de emissie van het rioolgas-stikstofmengsel kon door het draaien van de windrichting naar de woonbebouwing niet vermeden worden. Het alternatief was echter een langdurige stankemissie vanaf de slibvelden. Op 16 november was de koncentratie CCl_3F in de gasfase gedaald tot 500 mg/m^3 (10% van de oorspronkelijke koncentratie) en de pH-waarden waren door uitdrijven van CO_2 weer gestegen.

Na toestemming van het GEB is vanaf 17 november het strippen voortgezet met aardgas. Nadat de koncentratie CCl_3F in de gasfase beneden 200 mg/m^3 gedaald was en analyse van het slib uit de warme gistingstanks uitwees dat dit slib nog slechts 25 mg CCl_3F/m^3 slib bevatte (een koncentratie waarvan geen toxische werking meer uitging), is op 22 november gestopt met strippen.
Voor de bepaling van freon in slib is naast een specifieke detektiemethode allereerst een goede clean-up procedure van het slib-monster vereist.
Meerdere voorbehandelingsmethoden zijn bekend; gekozen is voor stoomdestillatie [lit. 2]. Met behulp van een stoomgenerator werd een hoeveelheid van 200 ml slib met stoom gestript, waarbij de stoom met de vluchtige komponenten werd geleid door in ijs gekoelde cyclohexaan.
Het cyclo-hexaan-extrakt kon daarna direkt worden geïnjekteerd in de gaschromatograaf (kolom: 2 m gepakt Carbopack + 0,2% Carbowax. T: isotherm 50 °C).

4.4 *Enten van de slibgisting met goed gistend slib*

Ondanks het feit dat het restgehalte aan CCl_3F in de slibgisting voldoende laag geworden was om niet meer toxisch te werken, trad er geen waarneembaar herstel op van de slibgisting. Uit een enkele laboratoriumtest bleek dat door een deel van het inaktieve slib te vervangen door goed gistend materiaal (enten) een snel herstel van de gasproduktie optrad. Om de hoeveelheid af te voeren zuur slib uit de gistingstanks tot een minimum te beperken en een indruk van de benodigde grootte van de ent te verkrijgen, is eerst een uitgebreider laboratorium-onderzoek volgens NEN-3535-10.1 uitgevoerd.
Dit onderzoek wees uit dat de benodigde grootte van de ent voor een snel herstel van de methaanproduktie één deel entslib op één deel zuur slib bedroeg. Door eerst één warme gistingstank (G 3) te enten, kon de hoeveelheid af te voeren zuur slib en aanvoer van goed gistend slib beperkt blijven.
Afvoer van het zure slib naar de sliblagunes was in verband met de penetrante geur van het zure slib niet mogelijk.



Afb. 10 - Invloed van 'reuk- en toiletwater' op gasproduktie bij slibgisting.

In laboratoriumexperimenten werd aangetoond dat ook na neutralisatie van het slib met kalk, natronloog of $CaCO_3$ de kwalijke geur aanwezig bleef.
Afvoer en verwerking van het zure slib door een aannemer was het alternatief. Naast de afvoer van zuur slib was het eveneens noodzakelijk de dagelijkse vers slibaanvoer af te voeren, aangezien tijdens het enten van de slibgisting geen vers slib op de rwzi Noord verwerkt kon worden.
Het aktief slibgehalte in de aëratietanks was op 22 november in verband met de minimale spuislibafvoer vanaf 12 november opgelopen tot 4,5 mg/m^3. Gezien het gevaar voor sliboverstorten met het effluent uit de nabezinktanks bij een hoog aktiefslibgehalte in de aëratietanks, was het niet langer verantwoord minder dan de dagelijkse actief slibproduktie af te voeren.
Het verse slib (in totaal 3.106 m^3) is van 22 november t/m 11 december afgevoerd per tankwagen naar de slibgisting van de rwzi's Oost en Zuid, beide in beheer bij de gemeente Amsterdam.
Op 24 en 25 november is er circa 1.700 m^3 zuur slib uit de slibgistingstanks van de rwzi Noord verwijderd. Door het aanbrengen van een T-stuk met afsluiter op de uitgegist-slibleiding naar de sliblagunes (zie afb. 5), kon dit zure slib worden afgevoerd per tankwagen (totaal circa 1.200 m^3) en per schip (circa 500 m^3).
Via de voor het strippen aangelegde aansluiting op het aardgasnet kon er aardgas aan de tanks gesuppleerd worden, om het ontstaan van onderdruk in de gistingstanks ten gevolge van het afvoeren van slib, te voorkomen. Op 26 november is er met tankwagens 765 m^3 goed gistend slib van de rwzi Amsterdam-West en de rwzi Amsterdam-Zuid aangevoerd en met de vers-slibpompen in de gistingstank (G 3) gepompt. Het resultaat van deze enting was een snelle afname van het vetzuurgehalte in de gisting en het herstel van de gasproduktie (zie afb. 9). Nadat op 30 november het vetzuurgehalte in de G 3 gedaald was tot circa 300 mg/l, is de gistingstank G 1 geënt met slib uit de G 3.
Door iedere dag circa 600 m^3 slib van de G 3 naar de G 1 te pompen (zie afb. 5), liep eveneens 600 m^3 slib uit de G 1 terug naar de G 3.
Nadat ook het gistingsproces in de G 1 hersteld was, is vanaf 5 december de koude gistingstank (G 2) op dezelfde wijze geënt met beurtelings slib uit de G 1 en G 3.
Toen de rioolgasproduktie een akseptabel niveau bereikt had, zijn vanaf 10 december de verwarmingsketels weer op rioolgas in plaats van aardgas gestookt.
Vanaf 8 december zijn de warme gistingstanks weer belast met vers slib oplopend van 30% van de normale belasting tot de volle kapaciteit op 14 december.

5. **Juridische gevolgen en indienen schadeclaim**

Nadat de omvang van de schade globaal bekend was, is het bedrijf dat het 'reukwater' aangeboden had, aansprakelijk gesteld voor de kosten die gemaakt zijn om de slibgisting te kureren en voor de verhoogde bedrijfs-kosten, ten gevolge van de verstoring van de slibgisting.
Het extra aardgasverbruik voor de verwarming van de slibgisting, de kosten die gemaakt zijn voor het strippen van de slibgisting met stikstof, de transportkosten van het zure en verse slib en de verwerkings-kosten van het zure slib (opmengen met kompost) zijn in de kostenberekening

verdiskonteerd. Juridisch gezien was het beter geweest het betrokken bedrijf direkt na het vast leggen van het verband tussen de lozing van het 'reukwater' en de verstoring van de slibgisting omtrent de verstoring van de slibgisting te informeren.
Wanneer zodoende het betreffende bedrijf bij de saneringsprocedure betrokken geweest was, was het achteraf wellicht niet noodzakelijk geweest het nut en de noodzaak van de saneringsprocedure aan te tonen.
Nu was echter in verband met de schadeclaim, welke ongeveer *f* 400.000,– bedroeg, een evaluatieonderzoek door een onafhankelijk onderzoeksinstituut noodzakelijk om zowel het causale verband tussen de lozing van het 'reukwater' en de verstoring van de slibgisting, alsmede de noodzaak van de genomen saneringsmaatregelen aan te tonen.
Bij dit evaluatieonderzoek, uitgevoerd door het Instituut voor Milieuhygiëne en Gezondheidstechniek TNO, is de gasproduktie van de slibgisting als parameter gekozen om de toxische werking van het 'reukwater' vast te stellen. Uit het evaluatieonderzoek (zie afb. 10) bleek, dat bij een verdunning van het reukwater van 1:40.000 de reduktie in de gasopbrengst reeds aanzienlijk was. Bij hogere koncentraties 'reukwater' in het slib viel de gasproduktie tot zeer lage waarden terug.
Er was 480 liter 'reukwater' op de rwzi Noord geloosd, met hierin opgelost circa 360 kg CCl_3F. Dit betekent bij een komplete menging van het 'reukwater' met de inhoud van de slibgistingstanks (zie 2) een verdunning van 1:10.000 (80 mg CCl_3F/l).
In het laboratoriumonderzoek viel de gasproduktie bij deze verdunning terug tot circa 30% van de normale gasproduktie.
Vergelijkende proeven met (technisch-zuiver) CCl_3F (F11) en CCl_3H (chloroform) toonden aan dat beide stoffen bij een koncentratie van 50 mg/l de gasproduktie volledig remden.

6. Diskussie

1. Bij de verstoring van het anaërobe gistingsproces op de rwzi Amsterdam-Noord, konden mede op basis van analytisch-chemische informatie en bakteriële remmingstests, goed gefundeerde technologische maatregelen worden genomen, welke tot volledig herstel van de gisting leidden.
Vastgesteld werd dat afvalwater uit een kosmetische industrie, bevattende het drijfgas trichloorfluormethaan (CCl_3F), verantwoordelijk was voor de ernstige verstoring van het anaërobe gistingsproces.
Gebleken is dat trichloorfluormethaan (CCl_3F) en chloroform (CCl_3H) een overeenkomstig schadelijk effekt hebben op een anaëroob gistingsproces.
2. Het verwijderen van het trichloorfluormethaan en dichloorfluormethaan uit de slibgisting door strippen is volledig geslaagd.
Het feit dat de menging van de gistingstank op de rwzi Noord plaats vindt door rioolgas diep in de gistingstank te blazen, maakte het mogelijk het strippen toe te passen.
Gezien de penetrante geur van het rioolgas-stikstofmengsel wat bij strippen met stikstof wordt afgeblazen, verdient strippen met aardgas de voorkeur, omdat in dat geval een thermische reiniging van de uittredende gassen mogelijk is.
3. De algemene konklusie van deze 'case-study' is, dat verwijdering van het CCl_3F en CCl_2F_2 uit de slibgisting door strippen noodzakelijk was om het enten van de slibgisting met goed gistend slib suksesvol te maken, teneinde een snel herstel van het gistingsproces te bewerkstelligen.
4. Het bieden van de gelegenheid aan bedrijven en partikulieren uit de regio een aanvraag voor het verwerken van vloeibare afvalstoffen op één van de rioolwaterzuiveringsinstallaties van Amsterdam in te dienen, betekent een uitbreiding van de dienstverlenende taak van de Dienst Openbare Werken-Amsterdam en vormt wellicht een preventie tegen illegale lozingen op het riool.
Zoals gebleken is, is het echter noodzakelijk de aangeboden vloeibare afvalstoffen eerst grondig te testen op hun biologische afbreekbaarheid en mogelijk toxische werking op het zuiveringsproces.
Afhankelijk van de opgegeven samenstelling en herkomst van de afvalstoffen, zal het noodzakelijk zijn de remmende werking van de afvalstoffen op de respiratie en/of nitrifikatiekapaciteit van het aktief slib in laboratoriumtesten te onderzoeken of in slibgistingstesten de mogelijk remmende werking op de gasproduktie vast te stellen.
Praktische laboratoriumtesten hiervoor zijn voorhanden.
Pas na uitvoering van één van bovengenoemde testen zal beslist kunnen worden omtrent de verwerkbaarheid van een stof en de daaraan verbonden kondities.
Teneinde een verstoring van het zuiveringsproces, zoals beschreven in deze case-study, in de toekomst te voorkomen, is een procedure opgesteld die er in voorziet dat verwerking van vloeibare afvalstof slechts mogelijk is na een verantwoord laboratoriumonderzoek naar mogelijk toxische effekten van de aangeboden stof.
De kosten voor het uitvoeren van het benodigde onderzoek dat noodzakelijk is om de verwerkbaarheid van een afvalstof op een rwzi te kunnen beslissen, komen ongeacht de uitkomst van het onderzoek voor rekening van de aanbieder. Ook bij herhalingsaanvragen zal het noodzakelijk zijn de aangeboden stoffen te testen. Ook het in dit artikel beschreven geval, betrof een herhalingsaanvraag. Reukwater was reeds meerdere malen zonder problemen in de slibgisting verwerkt. Het is waarschijnlijk dat wanneer de geschetste procedure gevolgd zal worden, een verstoring van het zuiveringsproces bij batchgewijze verwerking van vloeibare afvalstoffen in de toekomst voorkomen kan worden.

Met dank aan
Het Gemeentelijk Centraal Milieu Laboratorium te Amsterdam,
Het laboratorium van het Ministerie van Financiën te Amsterdam, voor de GC en GC/MS analyses.

Literatuur

1. Janistyn, H. *Taschenbuch der modernen Parfumerie und Kosmetik.* Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft GmbH (1974).
2. Montgomery, H. A. C., e.a. *The detection of chlorinated solvents in sewage sludge.* Journ. of the Institute of Water Poll. Control no. 2 (1967) p. 1.
3. Gulden, W. *Sind Fluorkohlenwasserstoffe toxisch?* Aerosol report vol. 12 no. 6 (1973) p. 248.
4. Revière la, I. W. M. SPAV Gezondheidstechniek 1978-1979. *Verwerking van slib van rioolwaterzuiveringsinrichtingen. Microbiologie van de methaangisting* (p. 12).
5. Lettinga, G. SPAV Gezondheidstechniek 1978-1979. *Verwerking van slib van rioolwaterzuiveringsinrichtingen. Toepassing van anaërobe slibgisting.* (p. 17).
6. *Anaerobic processes, a literature review.* Journ. WPCF vol. 50 (1978) p. 2388.
7. Carlsson, J. *Simplified gaschromatographic procedure for identification of bacterial metabolic products.* Applied Microbiology, vol. 25, no. 2 (1973) p. 287.
8. Lumb, C., e.a. *A chloroform problem at Great Warford and its solution.* Water Poll. Control (1977) p. 459.
9. Stuckey, D. C., e.a. *Anaerobic toxicity evaluation by batch and semicontinuous assays.* Journ. WPCF vol. 52 no. 4 (1980) p. 720.

● ● ●