

De toegevoegde waarde van slibactiviteitstesten; nitrificatie en denitrificatie

AANLEIDING

Naast de verwijdering van zuurstofbindende stoffen is de nutriëntenverwijdering één van de hoofddoelen van een rioolwaterzuiveringsinrichting (rwzi). In de lozingsvergunning van een rwzi worden (steeds strengere) eisen gesteld aan totaal fosfaat en totaal-stikstof, zodat er op toegezien moet worden dat deze processen optimaal verlopen.

De stikstof- en fosfaatverwijdering is afhankelijk van meerdere factoren, zoals o.a. pH, temperatuur, substraat, de aan- of afwezigheid van zuurstof, etc. De verwijderingsprocessen kunnen tegenwoordig goed gevolgd en indien nodig bijgestuurd worden door middel van een breed scala aan on-line meetapparatuur (NO_3 , NH_4 en PO_4) in combinatie met een SCADA-systeem. Ook diverse beïnvloedingsfactoren (pH, temperatuur, zuurstof) kunnen on-line gevolgd worden.

Het kan echter voorkomen dat de stikstof- en/of fosfaatverwijdering tijdelijk minder goed verloopt zonder dat er afwijkingen zijn te constateren in de reeds vermelde beïnvloedingsfactoren. Dat kan liggen aan het feit dat de slibactiviteit is afgenomen, bijvoorbeeld door de aanwezigheid van remmende stoffen (toxiciteit).

Deze slibactiviteit kan gemeten worden. Om remming te kunnen constateren, moet echter wel bekend zijn wat de gebruikelijke slibactiviteit is. Om dit vast te stellen hebben waterschap Aa en Maas en waterschap De Dommel in 2006 besloten om het actiefslib van hun rwzi's vier keer per jaar te onderwerpen aan slibactiviteitstesten.

In dit artikel wordt aandacht besteed aan de slibactiviteitstesten die worden uitgevoerd in het kader van de stikstofverwijdering; nitrificatie en denitrificatie. In een tweede artikel, dat verschijnt in nummer 1 van de volgende jaargang, wordt ingegaan op de fosfaatverwijdering; fosfaatafgifte en -opname.

STIKSTOFVERWIJDERING

De stikstofverwijdering kan globaal in drie stappen worden opgesplitst; ammonificatie, nitrificatie en denitrificatie. Dit zijn overigens niet de enige processen waardoor stikstof verwijderd wordt, maar wel veruit de belangrijkste. Bij de ammonificatie (1e stap) wordt de aan de organische stof gebonden stikstof vrijgemaakt in de vorm van ammonium. Deze stap verloopt snel en vrijwel altijd probleemloos

en nagenoeg volledig. Vervolgens wordt dit ammonium onder oxische omstandigheden geoxideerd tot nitraat (nitrificatie; 2e stap). Verantwoordelijk voor dit proces zijn de autotrofe bacteriesoorten *Nitrosomonas* en *Nitrobacter*. *Nitrosomonas* oxideert ammonium tot nitriet, dat vervolgens door *Nitrobacter* verder wordt geoxideerd tot nitraat. Heterotrofe bacteriën zorgen er onder anoxische omstandigheden voor dat het gevormde nitraat weer wordt omgezet tot gasvormig stikstof (denitrificatie; 3e stap). Dit ontwijkt naar de lucht, zodat het uit de waterfase is verwijderd.

MEETOPSTELLING/UITVOERING

De slibactiviteitstesten worden uitgevoerd door het Gemeenschappelijk Waterschapslaboratorium (GWL) te Boxtel. Van het actiefslib dat aan de activiteitstesten onderworpen wordt, wordt bij binnenkomst de pH, drogestof en gloeirest bepaald. Op het laboratorium worden de testen verder onder ideale omstandigheden uitgevoerd (tabel 1).

Tabel 1: Omstandigheden waarbij de testen worden uitgevoerd

parameter	eenheid	nitrificatie	denitrificatie
constante temperatuur	oC	20	20
optimale zuurgraad	pH-eenheden	7,2 – 7,6	7,2 – 7,6
zuurstof	mg/l	> 5,0	0,0
ammonium	mg NH ₄ -N/l	> 25	-
nitraat	mg NO ₃ -N/l	-	> 15

Voor het constant houden van de temperatuur wordt het bekglas met actiefslib in een waterbad geplaatst. De pH wordt op $7,4 \pm 0,2$ gehouden door het monster te bufferen met bufferoplossing en later eventueel nog bij te stellen door toevoegen van 0,1 molair H₂SO₄- resp. NaOH-oplossing. Voor de nitrificatietest wordt het zuurstofgehalte boven de 5,0 mg/l gehouden door het actiefslib via een bruissteenje voldoende te beluchten. Het slib wordt door een roerder in suspensie gehouden. Het bekglas is verder voorzien van een pH-elektrode en een gecombineerde O₂/temperatuur-elektrode, zodat afwijkingen tijdens een test snel kunnen worden vastgesteld en bijgesteld.



Figuur 1: meetopstelling t.b.v. bepaling nitrificatiesnelheid (links) en denitrificatiesnelheid (rechts).

Vóór de bepaling van de nitrificatiesnelheid wordt een zodanige hoeveelheid $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ toegevoegd dat de NH_4 -concentratie boven de 25 mg N/l komt te liggen.

Zodra met de proef gestart wordt, wordt het eerste monster genomen ($t = 0$), daarna om de 10 minuten. De laatste bemonstering vindt plaats na 1 uur. Bij elke monsternamen wordt ook de pH, temperatuur en zuurstofconcentratie genoteerd.

De monsters worden direct na monsternamen gefiltreerd over een 0,45 μm filter, aangezuurd en vervolgens geanalyseerd op nitraat+nitriet met behulp van de Cobas Mira-S.

De nitrificatie wordt uiteindelijk nog 1 uur langer doorgevoerd om vrijwel al het ammonium om te zetten in nitraat. Dan is het tijdstip aangebroken om de beluchting te stoppen en de zuurstofconcentratie te laten afnemen tot waarden < 0,2 mg/l om de bepaling van de denitrificatiesnelheid te starten. Natriumacetaat wordt toegevoegd aan het bekersglas als C-bron. Tevens wordt het wateroppervlak afgedekt met kunststof balletjes om luchtinslag tijdens het roeren te voorkomen. Vervolgens worden op de eerdergenoemde zeven tijdstippen opnieuw monsters genomen, gefiltreerd, aangezuurd en geanalyseerd op nitraat+nitriet.

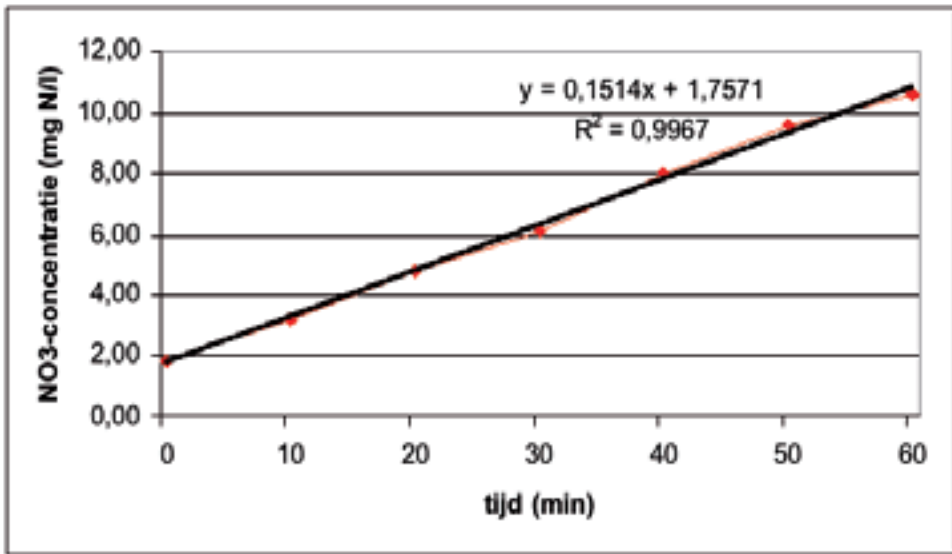
OPTIMALISATIE PROCEDURE

De procedure voor het uitvoeren van de nitrificatie- en denitrificatietesten zoals hierboven omschreven wijkt enigszins af van het NEN-voorschrift. Hierin wordt namelijk een testduur voorgeschreven van 2 uur. Uit de resultaten is gebleken dat in ruim 98% van de testen in het eerste uur reeds een lineair verband wordt gevonden tussen de tijd en de nitraattoename (nitrificatie) dan wel nitraat-afname (denitrificatie). Op basis hiervan is besloten de tijdsduur van de testen te beperken tot 1 uur en de meetfrequentie binnen dit uur te verhogen van vijf naar zeven. Ook wordt volgens NEN voorgeschreven dat zowel de ammoniumafname als de nitraattoename moeten worden gevolgd bij de nitrificatietest. Het volgen van de ammoniumafname blijkt in de praktijk weinig toegevoegde waarde te hebben, zodat gekozen is om alleen de nitraattoename te volgen.

RESULTATEN

Zowel voor de nitrificatie- als denitrificatietest worden de gevonden nitraatconcentraties uitgezet tegen de tijd (figuur 2). De trendlijn door de zeven meetpunten geeft over het algemeen een lineair verband te zien met een correlatiecoëfficiënt > 0,98. Daaruit kan de nitrificatie- dan wel denitrificatiesnelheid berekend worden in mg N/(g ods·uur).

De Oost-Brabantse waterschappen Aa en Maas en De Dommel hebben gedurende de jaren 2007, 2008 en 2009 per kwartaal van al hun rwzi's slibactiviteitstesten uitgevoerd. Indien een rwzi uit meerdere afzonderlijke zuiveringsstraten bestaat is het slib van de individuele straten aan de slibactiviteitstesten onderworpen. In de tabellen 2 en 3 zijn de resultaten voor de nitrificatie- en denitrificatiesnelheden over de afgelopen drie jaar samengevat.



Figuur 2: Resultaat nitrificatietest rwzi Eindhoven (straat3; 1e kwartaal 2009).

	Nitrificatie					Denitrificatie				
	2007	2008	2009	Gemiddelde	St dev	2007	2008	2009	Gemiddelde	St dev
Ontvangststelsel										
Aalen	1,55	2,40	2,05	2,14	0,43	3,23	3,50	3,56	3,43	0,97
Kaaren	1,90	2,30	2,39	2,19	0,49	2,93	3,09	3,29	3,07	0,45
Hagert	2,23	2,42	2,14	2,26	0,45	3,36	2,94	2,02	2,77	0,90
Siedler AT1	2,25	2,19	2,40	2,28	0,51	4,23	4,13	4,23	4,86	1,57
Siedler AT2	2,33	2,28	2,95	2,52	0,54	5,43	3,80	4,53	4,56	1,42
Sied-Houtakker	2,05	2,54	2,80	2,40	0,82	3,22	3,38	3,05	3,22	0,59
Oijen AZ1 *	1,58	2,48	2,80	2,27	0,56	3,65	3,05	3,14	3,45	0,69
Oijen AZ2 *	2,00	2,23	3,25	2,49	0,74	2,25	3,43	3,20	2,96	0,64
Sint-Oedenrode	2,38	2,43	2,26	2,36	0,38	3,50	3,35	3,33	3,39	0,26
Vinkel	2,68	2,63	2,80	2,70	0,35	2,90	3,05	3,00	2,98	0,68
Gemiddelde	2,17	2,38	2,56	2,37	0,48	3,87	3,41	3,34	3,47	0,82
randvoorzienings AT										
Cuijk AT1	2,70	2,68	2,33	2,57	0,71	3,73	3,03	3,40	3,40	0,47
Cuijk AT2	2,85	2,56	2,40	2,61	0,72	3,13	2,93	3,63	3,23	0,66
Eindhoven str. 1 *	3,25	3,70	3,26	3,40	0,55	5,40	5,98	3,78	5,37	1,98
Eindhoven str. 2 *	3,03	4,08	3,57	3,53	0,67	4,80	5,53	3,59	5,70	1,58
Eindhoven str. 3 *	3,30	3,33	3,83	3,49	0,54	5,38	5,75	5,19	5,44	1,22
Den Bosch AZ1 *	2,98	3,97	4,53	3,82	0,80	6,20	5,40	5,98	5,86	0,96
Den Bosch AZ2 *	3,43	4,00	4,30	3,91	0,76	5,70	5,00	5,55	5,42	1,15
Den Bosch AZ3 *	3,98	2,73	4,48	3,73	1,08	4,79	3,95	6,03	5,58	1,29
Den Bosch AT4 *	4,13	3,10	4,20	3,81	1,13	6,30	4,30	6,45	5,58	1,68
Roosel *	3,90	3,70	4,15	3,92	0,56	3,78	4,08	4,33	4,05	0,26
Tilburg *	3,03	3,88	4,20	3,70	0,78	5,18	5,40	7,83	6,20	1,51
Gemiddelde	3,32	3,42	3,78	3,50	0,78	5,27	4,66	5,48	5,13	1,28

* rwzi met voorbezinking

Tabel 2: Jaargemiddelden nitrificatie- en denitrificatiesnelheden; jaren 2007, 2008 en 2009

In tabel 2 hebben de kolommen 'gemiddelde' en 'stdev' betrekking op alle nitrificatie- resp. denitrificatietesten, die voor die betreffende rwzi dan wel zuiveringsstraat zijn uitgevoerd in de periode 2007 t/m 2009. De standaarddeviatie (stdev) is daarbij een maat voor de spreiding in de resultaten. In de kolommen '2007', '2008' en '2009' zijn de resultaten van dat betreffende jaar gemiddeld. In tabel 3 daarentegen zijn de kwartaalgemiddelden weergegeven.

	Nitrificatie					Denitrificatie				
	1e kwart	2e kwart	3e kwart	4e kwart	Gemiddelde	1e kwart	2e kwart	3e kwart	4e kwart	Gemiddelde
omloopssystemen										
Aalen	2,23	2,17	1,93	2,13	2,14	4,27	3,30	3,43	2,83	3,43
Hoorn	1,81	2,04	2,16	2,87	2,19	3,38	3,52	2,85	3,23	3,07
Hopert	3,44	3,23	2,27	1,74	2,28	3,00	2,79	2,52	2,43	2,77
Dierker AT1	2,37	2,37	2,07	2,23	2,28	4,06	4,43	4,17	4,73	4,60
Dierker AT2	2,80	2,43	2,37	2,47	2,52	5,07	4,63	3,79	4,00	4,58
Bevochtstakker	2,86	2,87	2,11	1,86	2,40	3,96	3,10	3,07	2,53	3,22
Oijen AT1 *	2,43	2,17	2,33	2,53	2,37	3,43	3,20	3,30	3,70	3,46
Oijen AT2 *	2,30	2,47	2,10	3,10	2,49	3,33	2,80	2,87	3,03	2,96
Sint-Oedenrode	2,37	1,93	2,03	2,38	2,36	3,35	3,35	3,58	3,30	3,39
Vinkel	2,83	2,87	3,43	2,87	3,10	3,63	3,83	2,43	3,83	3,99
Gemiddelde	2,46	2,31	2,25	2,41	2,37	4,07	3,36	3,17	3,24	3,47
ronde/rechthoekige AT										
Culjk AT1	2,30	2,87	2,23	2,87	2,37	4,40	3,30	3,17	2,80	3,40
Culjk AT2	2,17	3,23	2,30	2,53	2,81	4,30	3,33	2,80	2,87	3,23
Eindhoven etc. 1 *	3,86	3,53	3,31	3,34	3,42	6,54	4,84	4,17	5,32	5,87
Eindhoven etc. 2 *	3,89	2,86	3,14	2,52	3,33	7,71	3,74	4,58	5,38	5,70
Eindhoven etc. 3 *	3,27	3,74	3,38	3,86	3,46	5,50	4,80	4,72	6,81	5,44
Den Bosch AT1 *	4,10	3,83	3,10	3,93	3,82	5,87	5,80	5,10	6,47	5,86
Den Bosch AT2 *	4,00	3,43	3,40	4,60	3,81	5,57	5,40	4,70	5,80	5,42
Den Bosch AT3 *	3,15	4,30	3,50	4,17	3,73	6,25	3,70	5,85	5,83	5,58
Den Bosch AT4 *	3,13	4,73	3,50	4,00	3,81	7,75	6,83	4,90	5,20	7,56
Roosd *	1,87	3,93	3,47	4,88	3,82	6,06	5,87	3,74	4,83	4,98
Tilburg *	3,27	3,82	3,84	3,88	3,70	5,44	6,27	6,72	6,57	6,22
Gemiddelde	3,29	3,68	3,28	3,62	3,68	6,08	4,76	4,87	5,25	5,13

Tabel 3: Kwartaal/seizoensgemiddelden nitrificatie- en denitrificatiesnelheden (jaren 2007, 2008 en 2009).

In de tabellen 2 en 3 is tevens onderscheid gemaakt tussen de rwzi's bestaande uit een omloopstelsel en rwzi's met een ronde dan wel rechthoekige beluchtingstank. De rwzi's met omloopstelsels zijn allen uitgerust met oppervlaktebeluchters en hebben een diepte van 2,5 à 3,5 meter, terwijl de ronde/rechthoekige AT's allen voorzien zijn van fijne bellenbeluchting en een diepte hebben van 4 tot 7 meter. Vrijwel alle rwzi's zijn voorzien van gecompartmenteerde anaërobie tanks en zijn van het type Phoredox dan wel UCT.

EVALUATIE

De slibactiviteitstesten worden onder optimale condities (pH, temperatuur en substraat) uitgevoerd. Daardoor zijn de testresultaten onderling direct te vergelijken, maar zijn de vastgestelde omzettingssnelheden niet representatief voor de praktijk. Daar zijn de omstandigheden minder ideaal (bijv. lagere watertemperaturen in de winter), zodat in de praktijk de nitrificatie- en denitrificatiesnelheden bijna altijd lager liggen.

Uit de testen blijkt dat voor de rwzi's met voorbezinking in combinatie met ronde of rechthoekige AT's de slibactiviteit m.b.t. de N-verwijdering beduidend hoger ligt dan die bij de overige rwzi's. Door de voorbezinking wordt het primaire slib afgevangen en maakt daardoor geen deel meer uit van het (actieve) secundaire slib. Zodoende ligt de overall gemiddelde activiteit van het slib hoger. Daarnaast vindt bij de ronde dan wel rechthoekige AT's minder recirculatie plaats, waardoor de doorstroming van de AT's meer een propstroomkarakter behoudt en dus een hogere substraatgradiënt kent. Bij omloopstelsels is dat niet het geval. Mogelijk stellen de (de)nitrificerende bacteriën zich bij omloopstelsels in op deze lagere substraatgradiënt, zodanig dat op het moment dat er meer substraat voorhanden is (zoals bij de testen onder ideale (substraat)-omstandigheden), zij daar niet direct hun voordeel mee kunnen doen. Dat de denitrifica-

tieselheid van de rwzi Dinther (omloopsysteem) toch hoog uitvalt ten opzichte van de overige omloopsystemen is toe te schrijven aan de hoge belasting met relatief geconcentreerd afvalwater op deze rwzi.

De nitrificatie en denitrificatie zijn temperatuursafhankelijke processen. In de winter verlopen ze langzamer dan in de zomer. Om dit effect te compenseren worden de rwzi's over het algemeen in de winter met een hoger slibgehalte (10 à 20% meer biomassa) bedreven dan in de zomer. Hierdoor zal de slibleeftijd in de winter hoger zijn en kan de langzaamgroeiende nitrificerende bacteriepopulatie zich ook bij lagere temperaturen goed handhaven.

Omdat de testen onder ideale omstandigheden ($T = 20^{\circ}\text{C}$) uitgevoerd worden en de omzettingssnelheden uitgedrukt worden in mg N per g ods, wordt geen noemenswaardig verschil tussen de seizoenen vastgesteld.

Lage(re) nitrificatiesnelheden tijdens de testen hoeven niet altijd te duiden op remming door toxische stoffen. Indien te korte slibleeftijden worden gehanteerd, neemt de fractie nitrificeerders in het slib af en daarmee ook de nitrificatiesnelheid. De resultaten van de testen, zeker wanneer deze lager uitvallen dan normaal, moeten dan ook in relatie gezien worden met de slibleeftijd. Gedurende de drie rapportagejaren heeft remming door toxische stoffen in de praktijk niet plaatsgevonden, zodat het verkregen cijfermateriaal uitstekend geschikt is als referentiemateriaal voor de toekomst.

CONCLUSIES

De volgende conclusies zijn te trekken:

- De testen geven over het 1e uur al een eenduidig beeld, zodat voor de tijdsduur van een test afgeweken kan worden van de NEN-voorschriften (voorgeschreven tijdsduur 2 uur).
- De slibactiviteitstesten worden onder optimale condities (pH, temperatuur en substraat) uitgevoerd. Daardoor zijn de testresultaten onderling direct te vergelijken, maar zijn de vastgestelde omzettingssnelheden niet representatief voor de praktijksituatie. In de praktijk zijn de omstandigheden minder ideaal (bijv. lagere watertemperaturen in de winter), zodat in de praktijk de nitrificatie- en denitrificatiesnelheden bijna altijd lager liggen.
- Voor de rwzi's met voorbezinking in combinatie met ronde dan wel rechthoekige AT's blijkt de slibactiviteit m.b.t. de N-verwijdering beduidend hoger te liggen, dan rwzi's zonder VBT's dan wel met een omloopsysteem.
- Er is de afgelopen drie jaar voor alle rwzi's van de betrokken waterschappen voldoende cijfermateriaal opgebouwd om als referentie te dienen, zodat op basis van de slibactiviteitstesten, in combinatie met de actuele slibleeftijden, in de toekomst remming van de activiteit (door toxische stoffen) aangetoond kan worden.

Gelukkig doet remming van de slibactiviteit door toxische stoffen zich in de praktijk hoogst zelden voor. De toegevoegde waarde van de slibactiviteitstesten moet zich dus nog bewijzen.

*Bianca Blom en Victor Claessen, Waterschap De Dommel
Maurice Schellekens, Waterschap Aa en Maas*