

Nitrificatie van ammonium uit anaeroob upflow slib bed reactor (UASB) effluent

1. Inleiding

Behandeling van afvalwater in een anaerobe upflow slibbed reactor (USB-reactor) resulteert in een aanzienlijke vermindering van de concentratie organische stoffen [Lettinga et al, 1980]. Het effluent van anaerobe upflow reactoren bevat echter nog een aanzienlijke concentratie ammonium. Daarom zal het niet toegestaan zijn dit effluent zonder meer in het oppervlaktewater te lozen. In elk geval is het gewenst de massaconcentratie ammonium omlaag te brengen.



A. KLAPWIJK
Vakgroep Waterzuivering
Landbouwhogeschool
Wageningen



MW. J. A. JACOBS
Vakgroep Waterzuivering
Landbouwhogeschool
Wageningen

Dit artikel gaat in op de nitrificatie van ammonium uit anaeroob effluent. Het onderzoek is toegespitst op het effluent van een upflow slibbed reactor, waarin afvalwater van een vleesverwerkende industrie (Stroomberg te Ede) is behandeld. Het onderzoek hebben wij beperkt tot nitrificatie in een actief slibinrichting.

2. Materialen en methoden

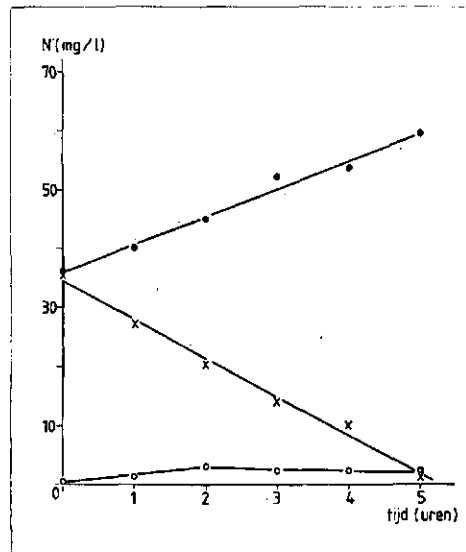
De samenstelling van het afvalwater van de vleesverwerkende industrie was globaal de volgende:

| | |
|------------|----------------------------|
| CZV | 1500 mg l ⁻¹ |
| N-Kjeldahl | 180-200 mg l ⁻¹ |
| pH | 6.8 - 7.0 |

Dit afvalwater werd behandeld in een anaerobe upflow slibbed reactor met een nuttige inhoud van 25,3 m³ en een inwendige diameter van 2,5 m. In deze reactor bevond zich 13 m³ anaeroob actief slib met een massaconcentratie organische stof van 24 g l⁻¹. Het afvalwaterdebiet bedroeg 3,5 m³ h⁻¹.

Het effluent van de anaerobe upflow slibbed reactor had de volgende samenstelling

| | |
|---------------------------------|--------------|
| CZV (ongefiltreerd) | 300-800 mg/l |
| CZV (gefiltreerd) | 100-175 mg/l |
| N-Kjeldahl | 100-150 µg/l |
| NH ₄ ⁺ -N | 100-150 µg/l |
| HCO ₃ ⁻ | 600-750 µg/l |
| pH | 7.0 |



Afb. 1 - Nitrificatie actief slib uit Pasveersloot te Bennekom (Massaconcentratie actief slib 2,30 g drogestof l⁻¹).

In dit artikel wordt in het vervolg het anaerobe effluent aangeduid met influent. Het is namelijk het influent voor de actief slibinrichting op laboratoriumschaal. Deze actief slibinstallatie bestond uit een volledig gemengde aeratietank met een nuttige inhoud van 6 l en een nabezinktank van 2 l. Het influentdebiet werd ingesteld op 180 ml h⁻¹ (1ste en 4de periode), 450 ml h⁻¹ (2de periode) en 900 ml h⁻¹ (4de periode). De verhouding debiet influent/retourstroom was in de eerste drie perioden 1 en in de 4de periode 2.5. Het influent werd geanalyseerd op CZV, N-Kjeldahl, pH en HCO₃⁻. Uit berekeningen bleek, dat de buffercapaciteit van het influent te laag was om de zuurvorming door de nitrificatie op te vangen. Daarom werd aan het influent 500 mg/l NaHCO₃ toegevoegd. Het actief slib in de aeratietank werd geanalyseerd op drogestof en organische stof. Tevens werd de nitrificatiecapaciteit van het actief slib bepaald. Alle analyses, met uitzondering van de laatste, werden bepaald volgens de NEN-voorschriften.

De bepaling van de nitrificatiecapaciteit werd als volgt uitgevoerd. Ingedikt actief slib werd gemengd met

influent, waarbij gestreefd werd naar een ammoniumconcentratie van 50 mg N l⁻¹ na menging. Het verloop van de NH₄⁺, NO₂⁻ en NO₃⁻ concentratie werd bepaald. In het algemeen veranderen de NH₄⁺ en NO₃⁻ concentraties lineair met de tijd. De nitrificatiecapaciteit werd berekend uit de snelheid, waarmee de NH₄⁺ en NO₃⁻ concentraties veranderden. Het resultaat werd opgegeven als mg NO₃⁻-N g⁻¹ drogestof h⁻¹ of mg NH₄⁺-N g⁻¹ drogestof h⁻¹. Een paar keer werd het O₂-verbruik van het actief slib al of niet na toevoeging van influent in de Sapromaat bepaald. Ook werd eenmalig het nitraatverbruik bepaald van denitrificerend actief slib met en zonder influent.

3. Resultaten

3.1. De zuiveringsresultaten van het anaerobe effluent in de actief slibinrichting periode 1

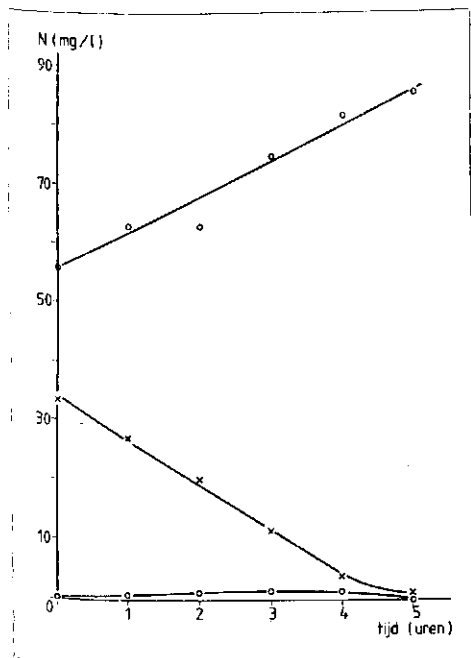
De actief slibinrichting werd opgestart met actief slib uit de Pasveersloot te Bennekom. De nitrificatiecapaciteit van dit actief slib bleek 2.05 mg NO₃⁻-N g⁻¹ drogestof h⁻¹ te zijn (afb. 1). Wij besloten het influentdebiet op 180 ml h⁻¹ te stellen, waarbij de N-belasting van de actief slibinrichting op 3.4 mg NH₄⁺-N g⁻¹ drogestof h⁻¹ komt. De zuiveringsresultaten over de eerste 9 dagen zijn opgenomen in tabel I. De CZV van het anaerobe effluent ligt in dezelfde orde van grootte als de CZV_{gefiltreerd} van het influent. Kennelijk wordt in de anaerobe actief slibinrichting het filterbaar materiaal uit het influent verwijderd, maar veel verder gaat de zuivering niet. Het CZV-rendement bedraagt 80 %.

Het actief slib is in het begin niet in staat alle aangevoerde ammonium te nitrificeren. Er is nog steeds ammonium in het anaerobe effluent aanwezig, terwijl het nitrietgehalte ook vrij hoog is. Vermoedelijk is dit een gevolg van de lage pH in het beluchte actief slib. Aan het afvalwater werd vervolgens zoveel bicarbonaat toegevoegd, dat de H⁺-productie door nitrificatie volledig door bicarbonaat gebufferd zou worden. Vanaf dit moment verbeterde de nitrificatie

TABEL I - Zuivering afvalwater

(CZV_{ongef.} = 605 mg l⁻¹; CZV_{gef.} = 174 mg l⁻¹; NH₄⁺-N = 113 mg l⁻¹, HCO₃⁻ = 617 mg l⁻¹) in een actief slibinrichting bij een N-belasting van 3.4 mg NH₄⁺-N g⁻¹ drogestof h⁻¹.

| Datum | CZV mg l ⁻¹ | Effluent | | | pH | Actief slib | |
|-------|------------------------|--|--|--|------|-----------------------------|-------------|
| | | NH ₄ ⁺ -N mg l ⁻¹ | NO ₂ ⁻ -N mg l ⁻¹ | NO ₃ ⁻ -N mg l ⁻¹ | | drogestof g l ⁻¹ | gloeirest % |
| 10/3 | 134 | - | - | - | | 1.08 | 15.7 |
| 11/3 | - | 18.9 | 9.2 | 70.2 | 5.95 | | |
| 12/3 | 150 | 19.8 | 5.6 | 41.6 | 5.4 | | |
| 13/3 | 122 | 6.0 | 1.6 | 94.9 | 5.8 | | |
| 17/3 | - | 1.1 | 0.18 | 104 | 7.45 | 0.95 | 14.8 |
| 19/3 | 70 | 0.9 | 0.15 | 104 | 6.6 | | |

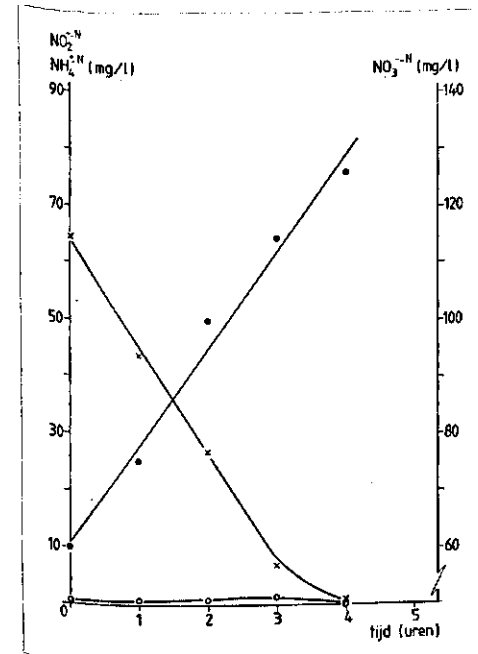


Afb. 2 - Nitrificatiecapaciteit actief slib d.d. 18-3-1981 (periode 1) (Massaconcentratie actief slib 1,24 g drogestof l⁻¹).

en aan het eind van de periode is de nitrificatie volledig. Er is nauwelijks ammonium of nitriet in het effluent aanwezig, terwijl het nitraatgehalte vrijwel gelijk is aan het ammoniumgehalte in het anaerobe effluent.

periode 2
Inmiddels bleek de nitrificatiecapaciteit gestegen te zijn tot 4.9 mg NO₃⁻-N g⁻¹

Afb. 3 - Nitrificatiecapaciteit actief slib d.d. 31-3-1981 (periode 2) (Massaconcentratie actief slib 2,44 g drogestof l⁻¹).



TABEL II - Zuivering afvalwater

(CZV_{ongef.} = 310 mg l⁻¹; CZV_{gef.} = 100 mg l⁻¹; NH₄⁺-N = 120 mg l⁻¹, HCO₃⁻ = 697 mg l⁻¹)
in een actief slibinrichting bij een N-belasting van 8.4 mg NH₄⁺-N g⁻¹ drogestof h⁻¹.

| Datum 1981 | CZV mg l ⁻¹ | NH ₄ ⁺ -N mg l ⁻¹ | Effluent | | | pH | Actief slib | |
|------------|------------------------|--|--|--|-----------------------------|------|-------------|--|
| | | | NO ₂ ⁻ -N mg l ⁻¹ | NO ₃ ⁻ -N mg l ⁻¹ | drogestof g l ⁻¹ | | gloeirest % | |
| 25/3 | 84 | 4.0 | 12.2 | 125 | 7.05 | 1.15 | 18.0 | |
| 26/3 | 70 | 0.97 | 1.3 | 130 | 7.35 | | | |
| 27/3 | 70 | 0.71 | 0.47 | 107 | 7.72 | | | |
| 30/3 | - | 0.86 | 0.9 | 128 | 6.0 | 0.94 | 22.3 | |

TABEL III - Zuivering afvalwater

(CZV_{ongef.} = 652 mg l⁻¹; CZV_{gef.} = 121 mg l⁻¹; NH₄⁺-N = 120 mg l⁻¹, HCO₃⁻ = 740 mg l⁻¹)
in een actief slibinrichting bij een N-belasting van 19.8 mg NH₄⁺-N g⁻¹ drogestof h⁻¹.

| Datum 1981 | CZV mg l ⁻¹ | NH ₄ ⁺ -N mg l ⁻¹ | Effluent | | | pH | Actief slib | |
|------------|------------------------|--|--|--|-----------------------------|------|-------------|--|
| | | | NO ₂ ⁻ -N mg l ⁻¹ | NO ₃ ⁻ -N mg l ⁻¹ | drogestof g l ⁻¹ | | gloeirest % | |
| 31/3 | - | - | - | - | - | 0.94 | 22.3 | |
| 1/4 | 15 | 15.3 | 7.3 | 106 | 7.2 | | | |
| 2/4 | 80 | 0.65 | 3.8 | 134 | 7.5 | | | |
| 3/4 | 127 | 7.5 | 1.7 | 115 | 6.0 | | | |

TABEL IV - Zuivering afvalwater

(CZV_{ongef.} = 800 mg l⁻¹; CZV_{gef.} = 100 mg l⁻¹; NH₄⁺-N = 116 mg l⁻¹)
in een actief slibinrichting bij een N-belasting van 1.3 mg NH₄⁺-N g⁻¹ drogestof h⁻¹.

| Datum 1981 | CZV mg l ⁻¹ | NH ₄ ⁺ -N mg l ⁻¹ | Effluent | | | pH | Actief slib | |
|------------|------------------------|--|--|--|-----------------------------|------|-------------|--|
| | | | NO ₂ ⁻ -N mg l ⁻¹ | NO ₃ ⁻ -N mg l ⁻¹ | drogestof g l ⁻¹ | | gloeirest % | |
| 6/4 | - | - | - | - | - | 2.56 | 20.5 | |
| 7/4 | 109 | 1.3 | 0.7 | 154 | 7.9 | | | |
| 8/4 | 120 | 0.9 | 1.0 | 160 | 8.3 | | | |
| 10/4 | 94 | 0 | 1.0 | 156 | 8.3 | | | |

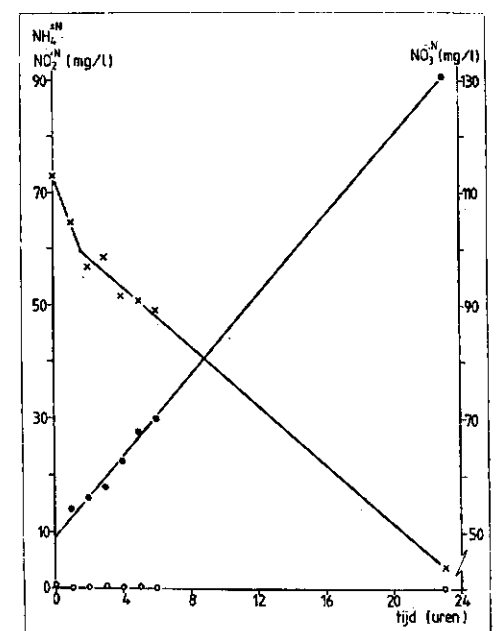
drogestof h⁻¹ (afb. 2). In verband hiermee werd het influentdebiet ingesteld op 450 ml h⁻¹, waarbij de N-belasting op 8.4 mg NH₄⁺-N g⁻¹ drogestof h⁻¹ komt. De resultaten bij deze belasting staan in tabel II. In deze periode was de totale CZV van het influent laag. De CZV van het filtraat was in dezelfde orde van grootte als in de eerste periode. Het CZV-rendement is in deze periode 76 %. Ook nu blijft de CZV van het effluent maar iets beneden de CZV van het gefiltreerde effluent te liggen. In de eerste dag was de nitrificatie nog niet volledig, maar daarna is er vrijwel geen ammonium en nitriet in het effluent.

periode 3
Op 31/3 bleek de nitrificatiecapaciteit inmiddels tot 7.0 mg NO₃⁻-N g⁻¹ drogestof h⁻¹ gestegen te zijn (afb. 3). Het influentdebiet werd daarom alweer verhoogd en nu tot 900 ml h⁻¹. De N-belasting steeg daardoor tot 19.8 mg NH₄⁺-N g⁻¹ drogestof h⁻¹. De resultaten in periode 3 staan vermeld in tabel III. Na deze verhoging van het debiet was de nitrificatie de eerste dag nog niet volledig. Hierna was de nitrificatie weer vrijwel compleet. De effluent-CV was ook in deze periode gemiddeld 74 mg/l. (89 % rendement).

periode 4

Bij de anaerobe upflow reactor traden storingen op. Hierdoor kon er niet voldoende anaerobe effluent afgeleverd worden voor de laboratoriumopstelling. Daarom

Afb. 4 - Nitrificatiecapaciteit actief slib d.d. 8-4-1981 (periode 4) (Massaconcentratie actief slib 2,77 g drogestof l⁻¹).



werd in de vierde periode het debiet weer teruggebracht tot 180 ml h⁻¹. De resultaten zijn opgenomen in tabel IV.

Ook in deze periode is de nitrificatie volledig. De CZV-effluent is gemiddeld 108 mg l⁻¹. De nitrificatiecapaciteit bleek tot 1,28 mg NO₃⁻-N g⁻¹ drogestof h⁻¹ te zijn gedaald (afb. 4).

3.2. N-belasting en nitrificatiecapaciteit

In de loop van de proef is de nitrificatiecapaciteit van het actief slib bepaald (afb. 1 t/m 4). Deze resultaten zijn samengevat in tabel V.

TABEL V - Nitrificatiecapaciteit van het actief slib.

| Datum 1981 | Nitrificatie- capaciteit | | N- belasting mg NH ₄ ⁺ -N g ⁻¹ d ⁻¹ |
|---------------|--|--|---|
| | mg NH ₄ ⁺ -N g ⁻¹ d ⁻¹ | mg NO ₃ ⁻ -N g ⁻¹ d ⁻¹ | |
| 27/2 | 63 | 49 | |
| 10/3 t/m 19/3 | | | 82 |
| 18/3 | 133 | 116 | |
| 25/3 t/m 30/3 | | | 202 |
| 31/3 | 186 | 169 | |
| 31/3 t/m 3/4 | | | 475 |
| 4/4 t/m 10/4 | | | 32 |
| 8/4 | 22 | 31 | |

Op basis van de nitrificatiecapaciteit werd steeds de N-belasting vastgesteld. Deze belasting werd op ca. 1.5 à 2 x de nitrificatiecapaciteit vastgelegd. Ondanks deze hoge belasting is steeds in één à twee dagen de nitrificatie volledig. Zeer opmerkelijk was de daling van de nitrificatiecapaciteit nadat de N-belasting in periode 4 noodgedwongen op een laag niveau was gebracht.

Het is niet duidelijk of deze stijging van de nitrificatiecapaciteit een gevolg is van aangroei van nitrificerende of niet. De snelle stijging suggereert het tegendeel. Het lijkt wel, dat de nitrificatiecapaciteit, bepaald in een batch-experiment, afhangt van de N-belasting. Eenzelfde verschijnsel is door Klapwijk (1978) gesignaleerd in een alternerend actief slibinrichting.

3.3. Zuurstofverbruik door anaeroob slib

Een aanzienlijk deel van de influent CZV is in vaste vorm aanwezig. Vergelijking van de opgeloste influent-CZV met de effluent-CZV suggereert, dat de zuivering berust op eliminatie van niet-opgeloste CZV. De zuivering zou wel louter fysisch-chemisch van aard kunnen zijn. Het is voorts de vraag of deze vaste stoffen wel zuurstof verbruiken.

Voor een antwoord op deze vragen zijn naast elkaar twee Sapromaat proefjes uitgevoerd. In de eerste proef werd het O₂-verbruik van een mengsel actief slib/

influent bepaald. Voorts werd in de tweede proef een mengsel actief slib/leidingwater genomen.

Het zuurstofverbruik van actief slib met influent is beduidend hoger dan met leidingwater. Uit de laatste volgt een endogeen O₂-verbruik van 128 mg O₂ g⁻¹ drogestof d⁻¹. Met influent is het O₂-verbruik gemiddeld 310 mg O₂ g⁻¹ drogestof d⁻¹. Uit het nitriet- en nitraatverloop volgde een O₂-verbruik t.b.v. nitrificatie van 160 mg g⁻¹ drogestof d⁻¹. Het is duidelijk dat het actief slib/influent mengsel alleen zuurstof verbruikt voor nitrificatie en endogene ademhaling. De toegevoegde CZV geeft geen versnelde opname van zuurstof.

Op basis van het endogene zuurstofverbruik is een schatting te maken van het percentage CZV, dat in de actief slibinrichting wordt verademd. Ten tijde van de Sapromaat-proef was de CZV-eliminatie-

$$\text{snelheid} \frac{Q(L_1 - L_e)}{V X} \text{ gelijk aan } 345 \text{ mg}$$

CZV g⁻¹ drogestof d⁻¹.

Het endogene zuurstofverbruik is 128 mg O₂ g⁻¹ drogestof d⁻¹.

Hieruit volgt dat ca. 37 % van de geëlimineerde CZV biologisch wordt verademd. Er zijn evenwel onvoldoende resultaten om hieraan harde conclusies te verbinden. Het is onder andere de vraag, waar de resterende CZV blijft. Het actief slibgehalte nam nauwelijks toe tijdens het experiment, terwijl er van slibuitspoeling niets te merken was.

3.4. Denitrificatie van het influent

Is het influent, in het bijzonder de CZV, te gebruiken voor denitrificatie? Ter oriëntatie is de denitrificatiesnelheid bepaald van een actief slib/influent-mengsel en van een actief slib/effluent-mengsel. Het actief slib-mengsel was afkomstig uit een denitrificerende kolom, waarin huishoudelijk afvalwater werd behandeld. In deze gevallen bleek de nitraat-eliminatiesnelheid resp. 0.54 en 0.60 mg NO₃⁻-N g⁻¹ drogestof d⁻¹ te bedragen. De CZV van het afvalwater geeft geen verhoging van de denitrificatiesnelheid. Een definitief antwoord op de vraag of deze organische stoffen te denitrificeren zijn is hiermee niet gegeven. Dit zou uit een continu-opstelling met denitrificerend actief slib moeten blijken.

4. Conclusies

Anaeroob effluent is te nitrificeren. Op basis van deze resultaten valt bij een

temperatuur van 22 °C een N-belasting van 170 mg g⁻¹ d⁻¹ of hoger te overwegen.

De eliminatie van de CZV berust in eerste instantie op fysisch-chemische processen. Een belangrijk deel van de geëlimineerde CZV wordt aerob verademd.

De CZV van anaeroob effluent lijkt op het eerste gezicht niet geschikt te zijn als substraat voor denitrificatie.

