APPLICATIEBERICHT
LABORATORIUMANALYSES & PROCESANALYSES
AFVALWATERZUIVERING
NUTRIËNTEN



Optimale nutriëntenverhoudingen voor afvalwaterzuivering

Om te voldoen aan de wettelijke norm voor afvalwaterzuivering, moet de beheerder van een zuiveringsinstallatie het zuiveringsproces zorgvuldig regelen om mogelijke overschrijdingen te voorkomen. Behalve op fysische en chemische processen, is het grootste gedeelte van de → **afvalwaterbehandeling** voornamelijk → **biologisch** met behulp van de → **micro-organismen** in het actief slib. Voor een optimale zuiveringscapaciteit is het van groot belang om de samenstelling van het actief slib en → **optimale hoeveelheid** aan nutriënten te kennen. In dit rapport worden oorzaken, gevolgen en oplossingen met betrekking tot → **ongunstige nutriëntenverhoudingen** besproken.

Auteur:
Dipl.-Ing. Michael Winkler
- Projectleider productontwikkeling en klantenadvies
- BIOSERVE GmbH, Mainz

Nutriënten in het actief slib



Laboratoriumanalyses en procesmeettechniek helpen de grenswaarden te bewaken.



De werkplek voor laboratoriumanalyses is uitgerust met een fotometer, reagentia en - afhankelijk van de parameter - een thermostaat.

Een evenwichtige verhouding van nutriënten is essentieel voor een optimale afbraak door micro-organismen. De belangrijkste nutriënten zijn in dit geval koolstof, stikstof en fosfaat.

Koolstof

Koolstof is het belangrijkste, organische bestanddeel in het afvalwater. Het wordt door de micro-organismen afgebroken. Dit gebeurt onder anaërobe omstandigheden in het actief slib (Bio-P), in het anoxische milieu in de denitrificatiezone en in het beluchte gedeelte van de biologische fase (nitrificatiezone). Micro-organismen hebben koolstofverbindingen nodig voor de opbouw van eigen celstructuur en energie.

➔ Koolstofverbindingen worden bepaald als CZV, BZV_5 of TOC

Stikstof

In de aanvoer naar de zuiveringsinstallatie is stikstof organisch gebonden (organ. N) en als ammoniumstikstof (NH_4-N) aanwezig. Tijdens de biologische afvalwaterzuivering wordt organisch N door bacteriën in het actief slib in NH_4-N omgezet en samen met het al aanwezig NH_4-N in het afvalwater via nitriet tot nitraat geoxideerd (nitrificatie). Het gedeelte van de stikstofverbindingen dat niet biologisch in het actief slib wordt opgenomen, wordt onder anoxische omstandigheden (afwezigheid van opgelost O_2) in elementaire stikstof omgezet (denitrificatie). Deze ontsnapt als N_2 naar de atmosfeer.

➔ Stikstofverbindingen worden bepaald als NH_4-N, NO_2-N, NO_3-N en TN (totaal stikstof, belangrijk voor de afstemmingen en effluentcontroles).

Fosfaat

De P-vracht in de aanvoer van de zuiveringsinstallatie bestaat uit orthofosfaat (PO_4-P), polyfosfaten en organische fosfaatverbindingen. Bij elkaar is dit de somparameter totaalfosfaat ($P_{tot.}$).

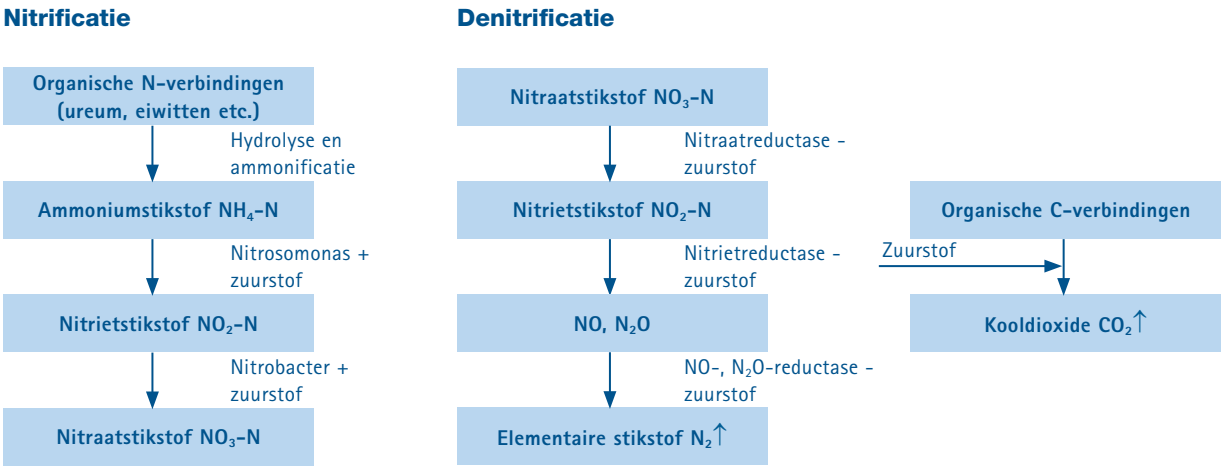
Organische verbindingen + O_2 + nutriënten

↓ **Micro-organismen**

Celgroei + CO_2↑ + H_2O

Tabel 1: belangrijke somparameters bij de afvalwaterzuivering

CZV (chemisch zuurstofverbruik); komt overeen met de hoeveelheid zuurstof voor de volledige oxidatie van de koolstofverbindingen; ook gereduceerde anorganische verbindingen worden meebepaald.
BZV_5 (biologisch zuurstofverbruik); geeft aan hoeveel zuurstof door micro-organismen onder standaard omstandigheden in vijf dagen wordt verbruikt bij het afbreken.
TOC (Total Organic Carbon) is het organisch gebonden koolstof; anders dan bij BZV_5 worden bij TOC ook verbindingen meegerekend die biologisch moeilijk afbreekbaar zijn.
TKN (Kjeldahl-stikstof) is de som van organisch gebonden (org. N) en ammoniumstikstof (NH_4-N).
Totaalstikstof TN (LATON) is de som van organisch gebonden stikstof (org. N), ammoniumstikstof (NH_4-N), nitriet (NO_2-N) en nitraat (NO_3-N).



Afb. 1: Afbraakprocessen bij nitrificatie en denitrificatie

Tijdens de biologische afvalwaterzuivering worden polyfosfaten en organisch gebonden fosfaat in orthofosfaat omgezet.

De P-behoefte van de organismen blijkt uit de bijzondere rol van fosfaat bij de energiestofwisseling. P is nodig voor de opbouw van het celmembraan en het DNA.

Een gedeelte van het fosfaat in afvalwater wordt biologisch verwijderd (bio-P). De na de biologische P-opname, overgebleven P kan door een chemisch-fysische neerslagreactie verwijderd worden.

→ Fosfaatverbindingen worden bepaald als ortho-P (aansturing van de neerslag) en als P_{tot}. (afstemming, effluentcontrole).

Sporenelementen

Andere sporenelementen die nodig zijn voor de celopbouw, zoals kalium, magnesium, mangaan, ijzer, koper, zink, nikkel evenals vitaminen en bouwstoffen, zijn meestal in communaal afvalwater aanwezig of worden door de organismen in het actief slib zelf geleverd.

Zwavel

Industrieel en huishoudelijk afvalwater dat al omgezet wordt bevat gereduceerde zwavelverbindingen (zwavelwaterstof, sulfide en thiosulfaat). Zwavel is een onmisbaar bestanddeel van eiwit.

Gereduceerde zwavelverbindingen worden in zuiveringsinstallaties door chemische oxidatie in sulfaat omgezet. Daarnaast worden deze verbindingen door bepaalde bacteriën tot zwavel geoxideerd, en als voedingsstof opgeslagen in de cel. Hoge concentraties gereduceerde zwavelverbindingen in het afvalwater kunnen echter tot diverse problemen leiden (zie tabel 2).

C:N:P-verhouding (BZV_5:TN:$P_{tot.}$)

De hoeveelheid afzonderlijke nutriënten in het afvalwater moet toereikend zijn voor de aanwezige bacteriën in het actief slib. Daarnaast moet er een evenwichtige verhouding tussen C, N en P bestaan. Dit is doorslaggevend voor de biologische afbraakprocessen. Bij de aërobe afvalwaterreiniging moet de C:N:P-verhouding tussen 100:10:1 en 100:5:1 liggen. De samenstellingen van het afvalwater wordt



Bij continue bewaking worden reagentiavrije sensoren ingezet.



Moderne analysers worden direct aan de rand van het bassin gemonteerd en hebben geen beschermende ombouw nodig.

Gunstige en ongunstige nutriëntenverhoudingen



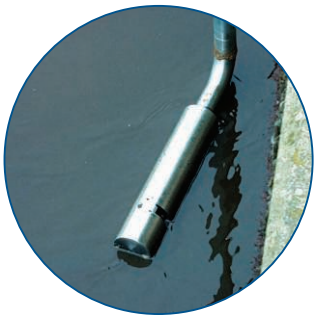
SC 1000-controller voor maximaal acht sensoren - ook geschikt voor een netwerk met bijv. Profibus

beïnvloedt door de aanwezigheid van verschillende soorten industriële bedrijven, regionale verschillen in eetgewoontes (afvoer van keukenafval via de riolering), en verschil in de grond- en drinkwaterkwaliteit. In communaal afvalwater is de C:N:P-verhouding in de praktijk ongeveer 100:20:5.
Een overmaat aan N- en P-verbindingen kan met de huidige methoden meestal zonder al te grote problemen uit het afvalwater worden verwijderd.

Wanneer het afvalwater naar de biologische fase een tekort heeft aan nutriënten, kunnen daardoor een aantal problemen ontstaan (tabel 3).

Voor een goede denitrificatie is een bepaalde hoeveelheid eenvoudig biologisch afbreekbare C-verbindingen noodzakelijk.

In voorgezuiverd communaal afvalwater is de BZV_5:N-verhouding 100:25 (=4). Wordt de waarde lager dan 100:40 (=2,5), dan vindt het denitrificatieproces slechts in beperkte mate plaats en komen hoge nitraatwaarden in het effluent voor.



NITRATAX sc-sensor voor de bepaling van online-nitraat

Tabel 2: oorzaken en gevolgen van hoge zwavelconcentraties

Oorzaken/herkomst van het afvalwater	Mogelijke gevolgen	Maatregelen
• Hoge concentraties van zwavelverbindingen uit de chemische en eiwitverwerkende industrie (verwerking van vlees en gevogelte) • Anaërobe processen in het rioolnet met reductie van de zwavelverbindingen tot zwavelwaterstof	• Corrosie van de rioolbuizen en bassinwanden in zuiveringsinstallaties • Stankoverlast voor de omwonenden • Versterkte toename van zwaveloxiderende draadbacteriën (type 021 N)	• Corrosie van de rioolbuizen en bassinwanden in zuiveringsinstallaties • Stankoverlast voor de omwonenden • Versterkte toename van zwaveloxiderende draadbacteriën (type 021 N)

Tabel 3: oorzaken en gevolgen van een nutriëntentekort in de biologische fase van de afvalwaterreiniging

Tekort aan	Oorzaken/herkomst van het afvalwater	Mogelijke gevolgen	Maatregelen
Koolstof	• Lange verblijftijd in het rioolnet, • Verregaande voorzuivering van het afvalwater, • Industrieel afvalwater met een hoog stikstofgehalte, bijv. afkomstig van de melk- en vleesverwerking	• Sterke ontwikkeling van draadbacteriën (drijfslib en schuim), • Onvoldoende denitrificatie,	• Achterwege laten van voorzuivering, • Vergroting van het denitrificatievolume met handhaving van voldoende volume voor de nitrificatie (minimumleeftijd van het slib 9 dagen)
Stikstof	Stikstofarm afvalwater afkomstig van de: • Papierindustrie • Fruit- en groenteverwerking	• Hoge CZV-/TOC-waarden in het effluent van de zuiveringsinstallatie • Draadvormende bacterien	Verbetering van de nutriëntenverhouding door: • Dosering van N-verbindingen (goedkope technische producten zoals ureum) • Dosering van huishoudelijk afvalwater, afvalwater uit de gistingstank
Fosfaat	• Afvalwater van vuilstortplaatsen, afvalwater afkomstig van de fruit- en groenteverwerking	• Hogere CZV-/TOC-waarden in het effluent • Draadvormende bacterien	Verbetering van de nutriëntenverhouding door: • Dosering van P-verbindingen (goedkope technische producten zoals fosforzuur of fosfaatmest voor de landbouw) • Dosering van huishoudelijk afvalwater

Wanneer het weglaten van voorzuivering en het verhogen van denitrificatievolume niet tot verbetering leiden, moet gedacht worden aan dosering van eenvoudig afbreekbaar substraat (externe C-bron). Koolstofbronnen voor de nutriëntbalans zijn:

- Interne C = gehydrolyseerd of verzuurd primair slib
- Externe C = reststoffen uit de industrie (brouwerijen, zuivelfabrieken, suikerindustrie) en technische producten (methanol, ethanol, azijnzuur).

CZV:BZV_5-verhouding

Deze beide somparameters vormen een maatstaf voor de biologische afbreekbaarheid van de vuilvracht van het afvalwater. Bij een CZV:BZV_5-verhouding van maximaal 2:1 spreekt men van een goede afbreekbaarheid. Hogere waarden duiden op biologisch moeilijk afbreekbare media.

Voorbeeld

Een communale zuivering met een hoog aandeel industrieel afvalwater heeft in de aanvoer naar de biologische fase de volgende nutriëntenparameters (tabel 5).

De BZV_5:N-verhouding van 2,45 is te laag voor een voldoende denitrificatie. Dat betekent dat er externe koolstofverbindingen moeten worden toegevoegd. Hiervoor zijn verschillende berekeningen nodig:

1. Hoeveelheid niet te denitrificeren stikstof ($\Sigma N_{n.z.d.}$):

→ zie tabel 6

2. Berekening van de hoeveelheid stikstof die via het afvalwater kan worden gedenitrificeerd:

Bij voorgeschakelde denitrificatie en een V_D:V_{BB}-verhouding van 0,5 blijkt uit tabel 7 een denitrificatievermogen van C_{Deni} = 0,15 kg NO_3-N_D/kg BZV_5.

$S_{NO3\text{-}N,\ D} = C_{Deni} \times BZV_{5\ toel.bel.}$

= 0,15 × 110 mg/L = 16,5 mg/L

Dat wil zeggen. 16,5 mg/L NO_3-N kan langs biologische weg gedenitrificeerd worden.



De eenvoudige LANGE-kuvetten-tests worden voor alle belangrijke parameters aangeboden.



In combinatie met analytische kwaliteitsborging worden de meetreasultaten door de overheid erkend.

Tabel 4: Oorzaken en effecten van ongunstige CZV:BZV_5 verhoudingen

Oorzaken/herkomst van het afvalwater	Mogelijke gevolgen	Tegen maatregelen
• Percolatiewater van stortplaatsen, afvalwater van compostfabrieken, behandeling van restafval en chemische industrie • Sterke BZV_5-afbraak in het rioolnet in de zomer • Intensieve voorzuivering van het afvalwater	• Onvoldoende denitrificatie (hoge nitraatwaarden in het effluent) • Hoge CZV in het effluent van de zuiveringsinstallatie • Verslechtering van de bio-P	• Toevoer van C-bronnen ter verbetering van de denitrificatie • Bij biologisch moeilijk/niet-afbreekbare stoffen, toepassing van chemische/fysische processen (ozonbehandeling, actieve-koolstoffilter, membraantechnologie)



Bij grote aantallen monsters zijn auto-analysers een handig hulpmiddel.

Regeling van de substraatdosering door middel van NO_3-N-meting

Tabel 5: daggemiddelden van een communale zuivering

	Daggemiddelden
Aanvoerhoeveelheid [m³/d]	10.000
$BZV_{5\ toel.bel.}$ [mg/L]	110
$TN_{toel.bel.}$ LATON [mg/L]	45
$P_{tot.toel.bel.}$ [mg/L]	3,5
$BZV_{5\ toel.bel.}$: $TN_{toel.bel.}$ = 110:45 =	**2,45**

Tabel 6: rekenvoorbeeld voor de hoeveelheid niet te denitrificeren stikstof ($\Sigma N_{n.t.d.}$)

N opgenomen in biomassa (5% van $BZV_{5\ toel.bel.}$)	5,5 mg/L
$N_{org.e}$ (e = aangenomen streefwaarde in effluent)	2 mg/L
NH_4-N_e (e = aangenomen streefwaarde in effluent)	0 mg/L
NO_3-N_e (e = aangenomen streefwaarde in effluent)	8 mg/L
Totaal	**15,5 mg/L**

Tabel 7: omvang van denitrificatievermogen volgens ATV-A131 (richtwaarden voor droge weersomstandigheden en temperaturen van 10 tot 12 °C)

V_D/V_{BB} Volume deni/Volume beluchtingsbassin	C_{Deni} (denitrificatievermogen in kg NO_3-N_D / kg BZV_5)	
	Voorgeschakelde denitrificatie	Simultane en intermitterende denitrificatie
0,2	0,11	0,06
0,3	0,13	0,09
0,4	0,14	0,12
0,5	0,15	0,15

V_D: voor denitrificatie gebruikt volume van het beluchtingsbassin
V_{BB}: volume van het beluchtingsbassin

Tabel 8: externe koolstofbronnen voor de berekening van de benodigde doseerhoeveelheid

		Azijnzuur	Methanol	Ethanol
CZV	kg/kg	1,07	1,50	2,09
TOC	kg/kg	0,40	0,38	0,52
BZV_5	kg/kg	0,70	0,96	1,35
Soortelijke massa	kg/m³	1.060	790	780

In dit voorbeeld komt 1 kg azijnzuur overeen met 1,07 kg CZV.

3. Berekening van de substraatdosering

Het gehalte aan nog te denitrificeren stikstof is gelijk aan de totale stikstoftoevoer min de hoeveelheid niet te denitrificeren stikstof min de hoeveelheid door de installatie te denitrificeerbare stikstof:

$S_{NO3\text{-}N,\ D,\ Ext} = TN_{aanvoer} - \Sigma N_{n.t.d.} - S_{NO3\text{-}N,\ D}$
= 45 mg/L - 15,5 mg/L - 16,5 mg/L
= 13 mg/L

Voor het denitrificeren van de resterende 13 mg/l stikstof moet een extra koolstofbron beschikbaar gesteld worden aan de organismen in het actief slib. Bij een dagelijkse hoeveelheid afvalwater van 10.000 m³ bedraagt de stikstofvracht 130 kg. De behoefte aan externe koolstof bedraagt volgens DWA-Arbeitsblatt A131 5 kg CZV/1 kg NO_3-N. Dit houdt in dat voor een volledige denitrificatie 650 kg CZV per dag nodig is. Volgens tabel 8 s dit voor azijnzuur 607 kg per dag. De noodzakelijke dosering hangt af van de NO_3-N-waarden.

Conclusie

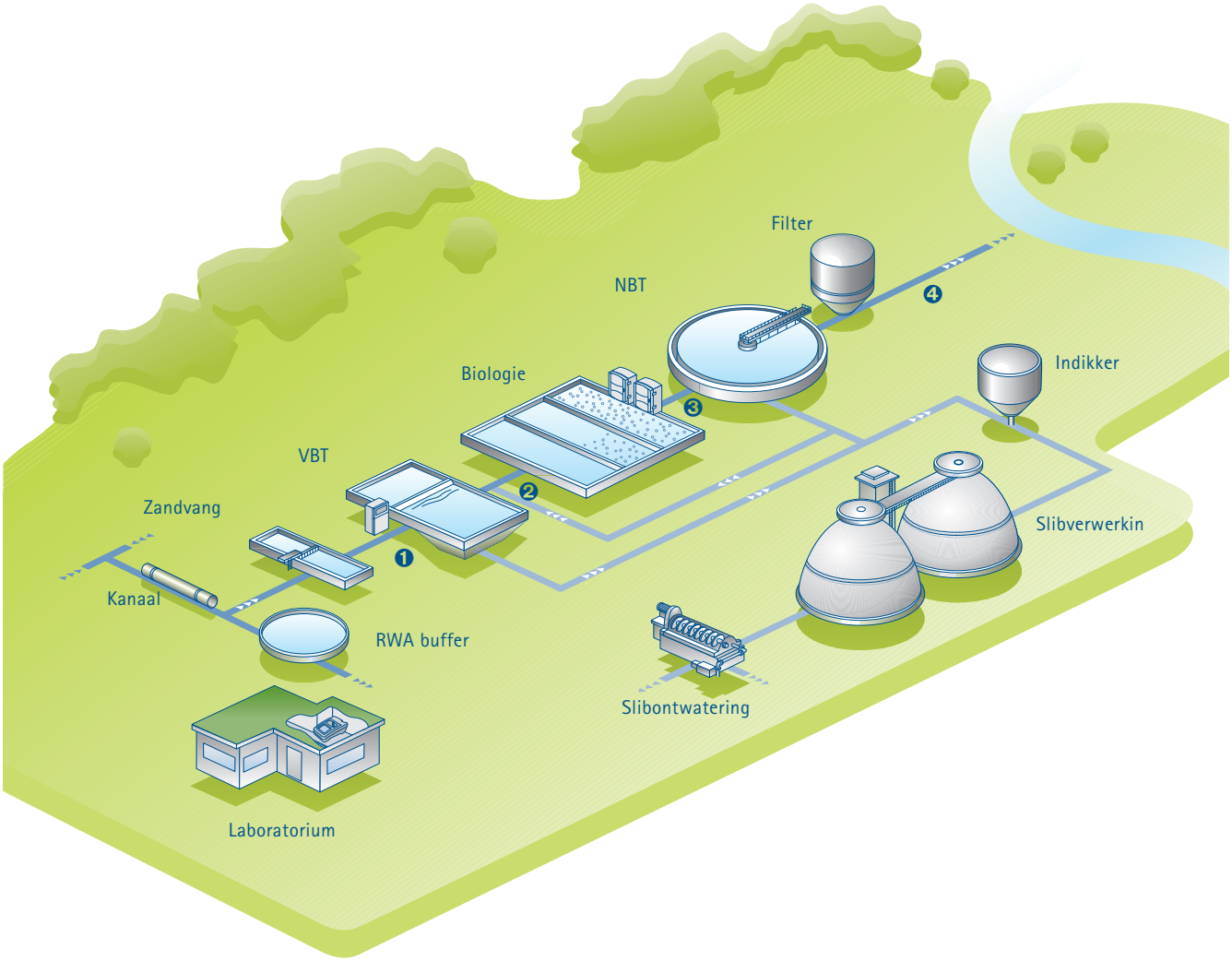
Ongunstige nutriëntenverhoudingen en hoge concentraties van afzonderlijke substanties hebben een negatieve invloed op de afbraakcapaciteit van biologische afvalwaterzuiveringsprocessen. Daarom is vroegtijdige herkenning en continue bewaking van kritische parameters absoluut noodzakelijk om, indien nodig, snel tegenmaatregelen te kunnen treffen. Alleen op deze wijze kunnen de wettelijke effluenteisen betrouwbaar gewaarborgd worden en kan eventueel bespaard worden op afvalwaterheffingen. LANGE-kuvettentests en continu werkende procesmeetapparatuur zijn daarbij onmisbare hulpmiddelen gebleken op weg naar meer transparantie en zekerheid.

Typische meetpunten voor de bewaking van nutriënten in zuiveringsinstallaties

❶ Aanvoer voorzuivering: bepaling en bewaking van de belasting van installatie
❷ Aanvoer beluchting: optimalisatie van de aanvoer van nutriënten
❸ Effluent: controle en optimalisatie van de C-afbraakcapaciteit, nitrificatie/denitrificatie en P-eliminatie
❹ Effluent van de zuiveringsinstallatie: bewaking van grenswaarden, controle van de zuiveringsinstallatie

De te onderzoeken nutriëntenparameters zijn, afhankelijk van de interne controlevoorschriften/interne bewakingsvoorschriften:

→ **CZV** (eventueel **TOC**)
→ **BZV_5**
→ **ortho PO_4-P**
→ **P_{tot}**
→ **NH_4-N**
→ **TKN** (Kjeldahl-stikstof: som van NH_4-N en organ. N)
→ **$N_{tot.anorg.}$** (anorgan. N: som van NH_4-N, NO_3-N en NO_2-N)
→ **TN_b** (totaalstikstof: som van org. en anorg. N)



Afb. 2: Schematische weergave van een zuiveringsinstallatie met meetpunten voor de bewaking van nutriënten

Optimale nutriëntenverhouding met moderne meettechniek

Meetset voor laboratoriumanalyses

DR 3900	Compacte en krachtige spectrofotometer (320–1100 nm) met RFID-technologie voor betrouwbare en traceerbare meetresultaten in routine-analyses en gebruikerstoepassingen; barcodelezer (IBR) voor automatische evaluatie van kuvettentesten van LANGE; verlicht grafisch display met touchscreen
LT 200	Thermostaat voor standaard- en speciale ontsluitingen, voorgeprogrammeerd voor de ontsluiting ten behoeve van o.a. CZV, totaal-N, totaal-P, TOC, organische zuren, metalen
Alternatief	
HT 200S	Hoogtemperatuurthermostaat voor de snelle ontsluiting ten behoeve van CZV, totaal-N, totaal-P, metalen in slechts 35 minuten; standaardontsluitingen van TOC
Kuvettentests	Reagentia met maximale gebruikersveiligheid; uiterst nauwkeurige, beproefde methode: meer dan 50 parameters en meetbereiken

Installatie voor on-line meting

AMTAX sc	Procesmeetapparatuur voor continue bepaling van de fosfaatconcentratie in water- en afvalwatermonsters met weinig vaste stof. Er wordt gemeten volgens de vanadaat-molybdaat-methode.
PHOSPHAX sc	Procesmeetapparatuur voor continue bepaling van de fosfaatconcentratie in water- en afvalwatermonsters met weinig vaste stof. Er wordt gemeten volgens de vanadaat-molybdaat-methode.
AISE sc **AN-ISE sc** **NISE sc**	ISE-sensor voor constante bepaling van de ammoniakconcentratie (AISE sc, AN-ISE sc) en nitraatconcentratie (NISE sc, AN-ISE sc) in een vloeistof. De meting wordt uitgevoerd met behulp van een ionselectieve elektrode (ISE) met automatische compensatie van kalium en chloride. Zeer eenvoudig in gebruik dankzij de CARTRICAL PLUS-sensorcartridge.
NITRATAX sc	Processensor voor de bepaling van het nitraatgehalte direct in water, afvalwater of actief slib; zelfreinigend; reagentiavrij proces; verschillende meetbereiken.
SC 1000 Controller	Een SC 1000-controllersysteem bestaat uit een displaymodule en één of meer sensormodules. Het systeem wordt volgens specificaties van de klant modulair geconfigureerd en kan op elk moment worden uitgebreid met aanvullende sensoren, in- en uitgangen en businterfaces. Elke module stuurt maximaal acht sensoren aan.
Alternatief	
SC 200 Controller	Stuurt maximaal twee sensoren aan (geldt niet voor AMTAX sc en PHOSPHAX sc).



Werkplek voor laboratoriumanalyses, uitgerust met fotometer DR 3900, thermostaat LT 200 en LANGE-kuvettentesten

Literatuur

1. ATV-Handbuch: Biologische und weitergehende Abwasserreinigung, Ernst & Sohn-Verlag 1997
2. K. Hänel: Biologische Abwasserreinigung mit Belebtschlamm, VEB Gustav Fischer Verlag, 1986
3. K. Mudrack, S. Kunst: Biologie der Abwasserreinigung, Gustav Fischer Verlag, 1994
4. Arbeitsblatt DWA A 131
5. S. Kunst, C. Helmer, S. Knoop: Betriebsprobleme auf Kläranlagen durch Blähschlamm, Schwimmschlamm, Schaum, Springer-Verlag 2000
6. D. Jenkins, M. G. Richard, G. T. Daigger: Manual on the causes and control of activated sludge bulking, foaming, and other solids separation problems, Lewis Publishers 2004
7. Poster „Betriebssicherheit und Kosteneinsparung mit HACH LANGE", DOC140.72.00449

DOC040.56.10005.Oct12