

STIKSTOFEMISSIES UIT BIOLOGISCHE LUCHTWASSERS

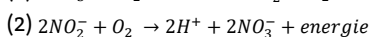
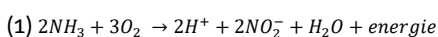
Er wordt geprobeerd om bacteriën deels te vervangen door meetinstrumenten. In veel gevallen gaat dit goed, maar kan helaas tot bijzondere situaties leiden.

DIMITRI LAMERS

Om de ammoniakemissie uit stallen te verminderen worden zogenaamde luchtwassers als *end-of-pipe* techniek toegepast. Een veelgebruikte variant is een luchtwasser met een biologische wasstap, beter bekend onder de noemer 'biologische luchtwasser'. Hierbij wordt verondersteld dat de in de luchtwasser opgeloste ammoniak, door nitrificerende bacteriën, wordt omgezet tot nitriet en nitraat. Er zijn echter aanwijzingen dat, indien er *onvoldoende naar de bacteriën geluisterd* wordt, er als nog emissies van verschillende stikstofverbindingen plaats kunnen vinden.

De stikstofkringloop

De term biologische luchtwasser kent zijn oorsprong in het feit dat de in het water opgeloste ammoniak (NH_3) daadwerkelijk wordt verwijderd door bacteriën. Concreet betreft het hier voornamelijk de nitrificerende bacteriën *Nitrosomonas spp.* en *Nitrobacter spp.* Deze bacteriën zetten de ammoniak in eerste instantie (1) om in nitriet (NO_2^-); dit proces wordt *nitritatie* genoemd. Vervolgens (2) vindt omzetting tot nitraat (NO_3^-) plaats. Dit proces wordt *nitratatie* genoemd. Dit gebeurt volgens de volgende reactievergelijkingen:

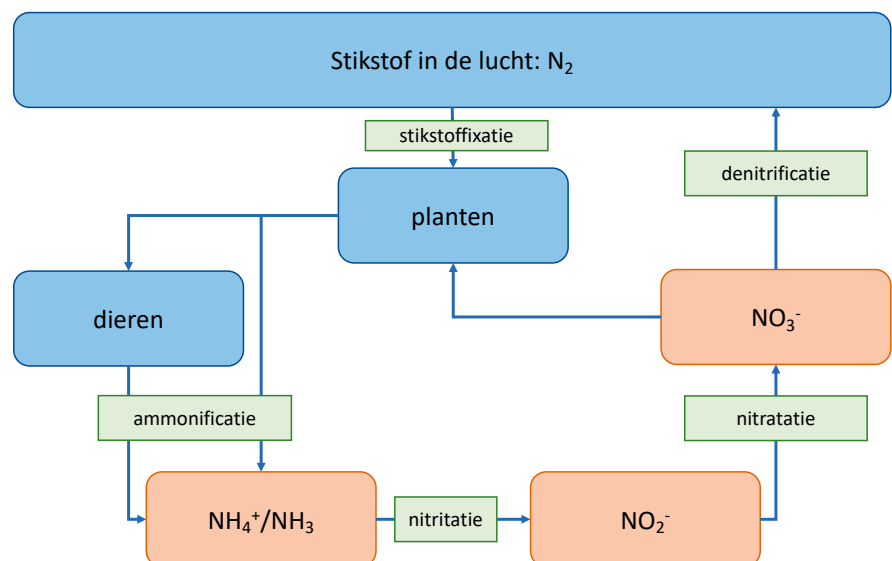


Gezamenlijk worden deze processen *nitrificatie* genoemd. Deze reactievergelijkingen maken duidelijk dat dit een *autotroof* en *aeroob* proces is. Met andere woorden: de bacteriën halen energie uit de stikstofverbindingen en gebruiken zuurstof als elektronenacceptor. Daarnaast blijkt hieruit dat er zuur geproduceerd wordt. Het proces van nitrificatie vindt al vele miljoenen jaren plaats in de natuur en wordt voorafgegaan door het proces van *ammonificatie*, waarbij de eiwitten in organisch materiaal worden afgebroken

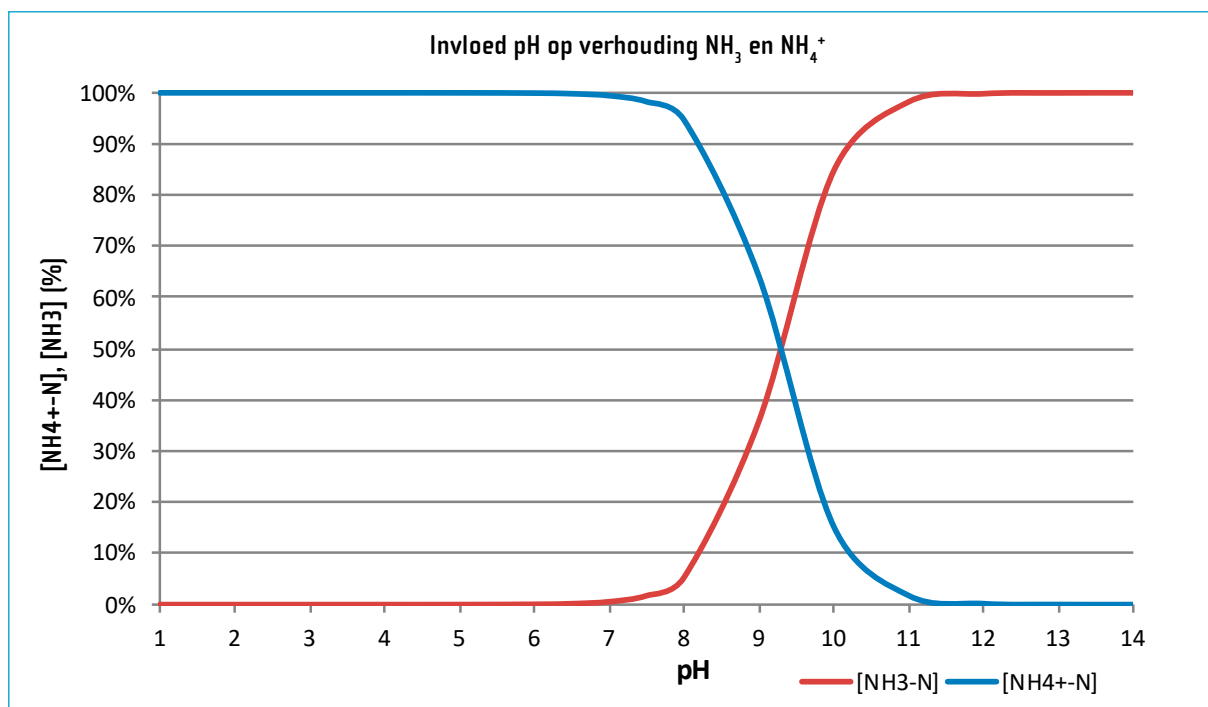
tot NH_3 . Nadat het gevormde NH_3 is genitrificeerd (1 en 2) kan het proces genaamd *denitrificatie* plaatsvinden waarbij de gevormde nitraat wordt omgezet tot stikstofgas (N_2). In figuur 1 wordt de stikstofkringloop in vereenvoudigde vorm weer gegeven.

Toepassing van de stikstofkringloop

In vele zuiveringsprocessen wordt gebruik gemaakt van kennis over de stikstofkringloop. Bijvoorbeeld bij rioolwaterzuive-

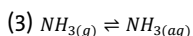


Figuur 1. Schematische weergave stikstofkringloop.

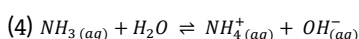


Figuur 2. Invloed van de pH op de aanwezigheid van NH_3 of NH_4^+ . Dit is een grafische weergave van reactievergelijking 4.

ringsinstallaties (rwzi's), die verspreid door heel Nederland te vinden zijn, wordt het principe van de stikstofkringloop toegepast. Het is dus ook logisch om deze kennis en ervaring in te zetten op andere plekken waar stikstof een probleem vormt, zoals bij luchtwassers. Echter, bij de meeste biologische luchtwassers wordt alleen het onderdeel *nitrificatie* toegepast. Het proces van *ammonificatie* vindt niet of nauwelijks in de luchtwasser plaats. Dit hoeft in principe ook niet, omdat dit proces al in de stal heeft plaatsgevonden. Er is dus reeds NH_3 gevormd en in de gasfase aanwezig. Dit zal in de luchtwasser oplossen volgens (3):

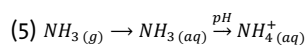


NH_3 is een base en eenmaal opgelost zal het reageren met water tot ammonium (NH_4^+) volgens de reactie (4):



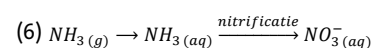
Zowel reactievergelijking 3 als 4 zijn evenwichtsreacties. Dit betekent dat er bij vergelijking 3 net zoveel NH_3 vanuit de gasfase de waterfase ingaat als er NH_3 uit de waterfase teruggaat naar de gasfase. Dit laatste is niet wenselijk, want het is immers de bedoeling om de NH_3 definitief uit de gasfase te verwijderen. Dit evenwicht is te beïnvloeden. Vergelijking

4 zorgt er namelijk voor dat de opgeloste NH_3 reageert tot NH_4^+ . NH_4^+ kent geen gasvormige fase. Dit zorgt ervoor dat de stikstof opgelost blijft in het water en niet meer terug kan keren naar de gasfase. Vergelijking 4 is dus een evenwichtsreactie; dat betekent dat er steeds NH_3 wordt omgezet en gevormd. In dit evenwicht speelt de pH een belangrijke rol in de beïnvloeding van dit evenwicht. Dit is samen te vatten in de volgende vergelijking:



In vergelijking 5 is te zien dat er géén sprake meer is van evenwichtsreacties. Er is immers nog maar een enkele pijl zichtbaar en geen pijl meer in tegenovergestelde richting. In deze situatie zal de NH_3 -concentratie in de waterfase heel laag blijven waardoor NH_3 uit de gasfase op zal blijven lossen. Op deze manier wordt een hoog NH_3 verwijderingsrendement behaald. Feitelijk is dit het werkingsprincipe van de tegenhanger van de biologische luchtwasser; de chemische luchtwasser. Door zuur toe te voegen aan het waswater blijft de pH laag, waardoor vergelijking 5 zal blijven verlopen. Deze reactie vindt ook plaats in de biologische luchtwasser. Hier wordt geen zuur toegevoegd, wat zou betekenen dat de pH op zal gaan

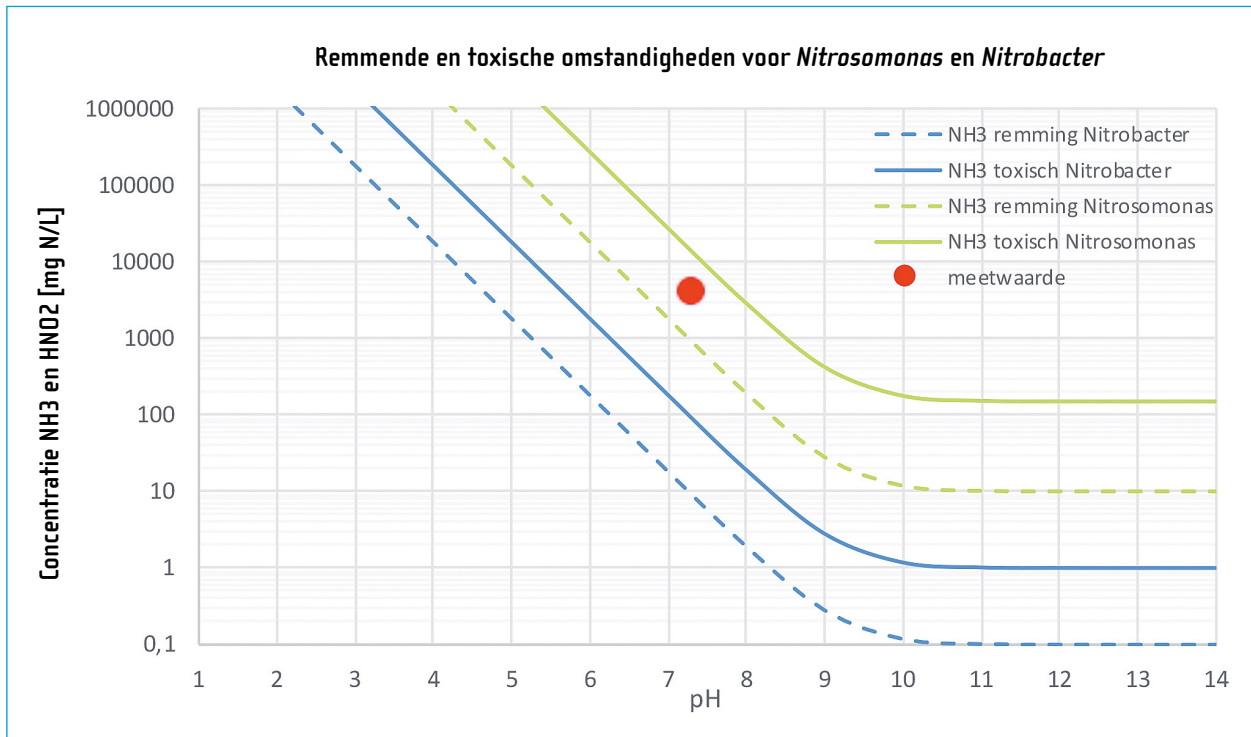
lopen; NH_3 is immers een base (4). De biologische luchtwasser beïnvloedt het evenwicht door de NH_3 om te zetten met behulp van bacteriën tijdens het nitrificatieproces. Dit leidt tot (6):



In de natuur en in rwzi's wordt *nitrificatie* gevolgd door *denitrificatie*. In de meeste biologische luchtwassers is deze processtap echter niet in het ontwerp opgenomen, omdat men bang is voor de vorming van het broeikasgas lachgas (N_2O). *Denitrificatie* zorgt er niet alleen voor dat de stikstofverbindingen worden omgezet tot onschadelijk stikstofgas, maar ook dat het bij de *nitrificatie* gevormde zuur wordt geneutraliseerd. In biologische luchtwassers moet op dit laatste dus worden gestuurd aangezien er meer zuur (1 en 2) dan base (4) gevormd wordt. Dit gebeurt door het overtollige zuur met het zogenaamde spuiwater af te voeren.

De biologische luchtwasser

Uit voorgaande blijkt dat de pH een belangrijke parameter is die bijdraagt aan het behalen van hoge NH_3 verwijderingsrendementen. Zodra de pH hoger wordt dan 7,5 worden lage rendementen gevonden van 22 %¹. Dit is ook te verklaren met behulp van figuur 2. Hierin is te zien dat →



Figuur 3. Toxiciteitsgrafiek NH_3 en HNO_2 . In deze grafiek is te zien bij welke concentraties NH_3 en HNO_2 een remmend of een toxisch effect hebben op de micro-organismen. De rode stip in de grafiek geeft de meetwaarde van het water in de nitrificatietank weer ten tijde van het onderzoek.

bij lage pH (<6) de stikstof vooral voorkomt in de vorm van NH_4^+ (blauwe lijn ligt nagenoeg op 100%) en dus niet meer uit het water kan ontsnappen. Bij een hoge pH (>12) ligt dit evenwicht precies andersom. Daartussen verschuiven de verhoudingen waarbij bij een pH van ongeveer 9,2 NH_3 en NH_4^+ in even grote hoeveelheden voorkomen. Een lage pH leidt dus tot hoge zuiveringsrendementen. Melse *et al.* (2018)¹ hebben aangetoond dat NH_3 verwijderingsrendementen van 100% haalbaar zijn. Zij hebben echter ook aangetoond dat de tijdens de *nitritatie* tot NO_2^- omgezette NH_3 voor een deel verdwijnt naar de gasfase en wordt uitgestoten naar de omgeving. Dit komt doordat voor deze vorm van stikstof dezelfde soort reactievergelijkingen (3 en 4) bestaan als voor NH_3 . Dit houdt in dat juist bij lagere pH salpeterigzuur (HNO_2) wordt gevormd, dat ook relatief makkelijk naar de gasfase kan ontsnappen; dit geldt voor ongeveer 61 % van de afgevangen NH_3 .

Vanwege, onder meer, bovenstaande theorie is in de vigerende regelgeving voor biologische luchtwassers bij stallen opgenomen dat de pH van het waswater in een luchtwasser binnen de range van 6,5 – 7,5 dient te vallen. In deze pH-range varieert het aandeel NH_3 in het waswater van 0,18 – 1,74 %. Onder deze omstandigheden worden NH_3 verwijderingsrendementen gevonden van 65 %¹, waarbij verwaarloosbare HNO_2 emissies zijn vastgesteld (<0,2 %).

De uitzonderingen...

Uit meerdere onderzoeken (niet gepubliceerd) naar biologische luchtwassers door HAS Hogeschool zijn bijzondere resultaten naar voren gekomen die het vermelden en verklaren waard zijn. Zo is er een wasser onderzocht waarbij de pH van het waswater geruime tijd tussen de 7 en 7,5 varieerde. Echter, hierbij werd een negatief NH_3 verwijderingsrendement vastgesteld; er is op meerdere momenten een hogere concentratie NH_3 gemeten na de

luchtwasser (19 ppm) dan voor de luchtwasser (16 ppm). Wateranalyses hebben aangetoond de NH_3 -concentraties erg hoog waren, zelfs zo hoog dat deze een toxisch effect hebben op de *Nitrobacter spp.* en een remmende werking op *Nitrosomonas spp.* Dit is gevisualiseerd in figuur 3. Dit betekent dat de *nitritatie* (vorming van nitriet) deels plaatsvindt, maar de *nitratatie* (verdere omzetting tot nitraat) niet plaatsvindt. Dit leidt tot ophoping van NH_3 zodanig dat een concentratie bereikt is waarbij de evenwichtsconcentratie in het water hoger ligt dan die in de lucht. Het gevolg is dan dat er uitdamping van NH_3 naar de gasfase ontstaat.

Het lastige in deze hele situatie is dat er enige biologische activiteit plaatsvindt die ervoor zorgt dat er een beetje zuur wordt gevormd (vergelijking 1). Deze hoeveelheid zuur is net voldoende om het basische effect van NH_3 grotendeels te compenseren, waardoor er maar een hele beperkte pH-stijging heeft plaatsgevonden en deze binnen de gestelde range is gebleven.

Zoals vermeld dient er actief gestuurd te worden op de concentraties in het waswater. Dit gebeurt door een Electric

'pH-waarde van grote invloed op NH_3 verwijderingsrendement'

Conductivity meting, kortweg EC-meting, die de spui pomp aanstuurt welke een deel van het water wegpompt. Dit gespuide water wordt aangevuld met schoon water waardoor de concentratie onder de gewenste waarde komt. In figuur 4 is een schematische weergave opgenomen van een biologische lucht-wasser.

De EC is een maat voor het elektrisch geleidingsvermogen van het water. Hoe meer ionen er opgelost zijn in het waswater van de luchtwasser, hoe hoger de EC wordt. Bij een EC van 20 mS/cm wordt het waswater voor een deel weggepompt (gespuid) en vervangen door vers water. Echter, niet alle ionen dragen even sterk bij aan de EC. H^+ en OH^- ionen dragen zeer sterk hieraan bij. Rond de neutrale pH van 7 zijn er relatief weinig van deze ionen aanwezig in het waswater. NO_3^- draagt redelijk bij aan de EC, maar deze wordt niet meer gevormd omdat de *nitratie* niet meer

kan plaatsvinden. NH_4^+ draagt ongeveer even sterk bij aan de EC, maar begint langzaam steeds meer omgezet te worden in NH_3 wat geen ion is en dus niet bij zal dragen aan de EC. Al deze zaken hebben er voor gezorgd dat de spuiregeling niet in werking is getreden; dat heeft er weer aan bij gedragen dat de NH_3 -concentratie verder is toegenomen. Zoals vermeld zijn er bij meerdere onderzoeken opvallende zaken waargenomen waarbij NH_3 -toxiciteit een rol speelt. De verklaring is in een aantal gevallen echter een stuk eenvoudiger. Waar de hiervoor beschreven situatie een diepgaande, fysische-chemische toelichting behoeft om te verklaren waarom er geen water wordt gespuid zijn er ook eenvoudigere verklaringen te geven. Zo zijn er luchtwassers waarbij de EC-meting op verkeerde plekken is

'Vertrouw niet
blind op
de EC-meting'

geïnstalleerd en zijn er luchtwassers onderzocht waarbij EC-meters zijn geïnstalleerd met een niet toereikend meetbereik. Alle situaties zorgen er uiteindelijk voor dat geen spuiwater wordt geproduceerd.

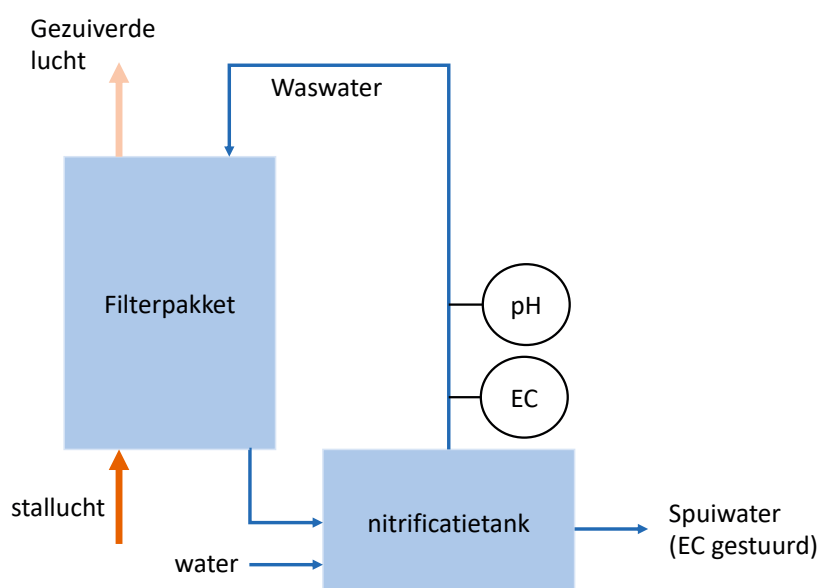
Luister naar de bacteriën

Omdat er in een aantal situaties geen waswater wordt gespuid, vindt er dus ook geen *simulatie van het denitrificatieproces* plaats. Dit is wel wat bacteriën nodig hebben. De hele evolutie in de stikstofkringloop heeft uiteindelijk geleid tot alle beschreven evenwichtssituaties. Als mensen gebruik willen maken van deze kringloop zal er dus goed geluisterd moeten worden naar de bacteriën die verantwoordelijk zijn voor de uitvoering. Als er dan voor wordt gekozen om een deel van deze processen te vervangen door meetinstrumenten als een EC-meter, dan zal dit zorgvuldig moeten gebeuren met aandacht én gevoel voor het achterliggende, biologische proces. ■

Dimitri Lamers is werkzaam aan HAS Hogeschool als docent bij de opleiding Milieukunde.

Referenties

- ¹ Melse, R.W., G.M. Nijeboer, G.C.C. Kuper, J.P.M. Ploegaert, 2018. *Emissie van stikstofverbindingen uitluchtewassers met biologische wasstap*. Wageningen Livestock Research, Rapport 1112.
- ² Anthonisen, A.C., Loehr, R.C., Prakasam, T.B.S., Srinath, E.G., 1976, "Inhibition of Nitrification by Ammonia and Nitrous Acid". Water Pollution Control Federation, Volume 48, No. 5, p. 835-852.



Figuur 4. Schematische weergave van een biologische luchtwasser. Het water dat enerzijds verdampt wordt en anderzijds wordt gespuid op basis van de EC-meting, wordt gecompenseerd door schoon water toe te voegen. Hierdoor blijven de concentraties onder de ingestelde waarden.