

**Behandeling van stikstofrijke
retourstromen
op rioolwaterzuiveringsinrichtingen**

Enkelvoudig reactorsysteem voor
ammoniumverwijdering via nitriet

96-01



Zuiveringsschap Hollandse
Eilanden en Waarden



Afdeling Procestechniek & Installaties

Behandeling van stikstofrijke retourstromen op rioolwaterzuiveringsinrichtingen



Enkelvoudig reactorsysteem voor
ammoniumverwijdering via nitriet

INHOUDSOPGAVE

Ten geleide

Samenvatting	1
1 INLEIDING	3
1.1 Introductie	3
1.2 Probleemstelling	4
1.3 Basis voor procesontwerp	6
1.4 Projectuitvoering	8
1.5 Materiaal en methodes	9
2 RESULTATEN EN DISCUSSIE	11
2.1 Nitrificatie	11
2.2 Nitrificatie en denitrificatie in één reactor	13
3 PROCESONTWERP	16
3.1 Introductie	16
3.2 Dimensioneringsgrondslagen	17
3.3 Effluentkwaliteit	18
3.4 Beluchting	19
3.5 Loogverbruik	19
3.6 Overige aspecten	20
4 KOSTENCALCULATIE	21
4.1 Uitgangspunten	21
4.2 Stichtingskosten	22
4.3 Exploitatiekosten	22
4.4 Kostenraming	24
4.5 Conclusies	25
5 EVALUATIE EN CONCLUSIES	26
5.1 Vergelijking met andere processen	26
5.2 Evaluatie	28
5.3 Conclusies	29
Literatuurlijst	30
Appendix A: Influentkarakteristieken van het rejectiewater	

Ten geleide

Door de aangescherpte stikstofeis, die vanaf 1998 voor het effluent van bestaande rioolwaterzuiveringsinrichtingen (rwzi's) zal gelden, zal voor sommige rwzi's capaciteitsuitbreiding onvermijdelijk zijn. Voor andere rwzi's die de eis $N_{\text{tot}} < 10 \text{ mg/l}$ niet halen, kunnen relatief kleine aanpassingen van het zuiveringssysteem wellicht al voldoende zijn.

De behandeling van interne stikstofrijke retourstromen, vrijkomend bij de slibverwerking na de slibgisting, biedt hier een mogelijkheid om met zeer geringe kosten en ruimtebeslag de stikstofeis alsnog te halen. Stikstofverwijdering uit dit rejectiewater - een relatief zeer geringe hoeveelheid (1-2 % van het influentdebiet) met een relatief hoge concentratie - kan de stikstofbelasting op de bestaande rwzi met 10 tot 20 % verlagen.

In 1994 is door een combinatie van waterkwaliteitsbeheerders, ingenieurbureaus, en de STOWA een aantal behandelingsmethoden voor het stikstofrijke rejectiewater in de praktijk op pilot plant schaal onderzocht. Het betrof een aantal biologische (membraanbioreactor en driefasen-airliftreactor) en chemisch/fysische (lucht- en stoomstrippen en MAP/CAFR) processen. Dit geheel werd gerapporteerd in STOWA rapport 95-08 "Behandeling van stikstofrijke retourstromen op rwzi's; evaluatie van Nederlandse praktijkonderzoeken". Daarnaast is van elk onderzoek apart een STOWA rapportage verschenen.

Flankerend aan het membraanbioreactoronderzoek is op laboratoriumschaal bij de TU Delft (vakgroep bioproces technologie) een onderzoek uitgevoerd naar de toepasbaarheid van een biologisch proces zonder slibretentie. In dit 'SHARON'-proces wordt ammonium tot nitriet genitrificeerd en vervolgens gedenitrificeerd.

Het onderzoek is uitgevoerd in opdracht van de STOWA, de Grontmij, en het Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden. Voor het onderzoek is gebruik gemaakt van het slibwater van de slibgistingsinstallatie "Sluisjesdijk". Het projectteam bestond uit Drs. M. Brouwer, Dr.ir. M.C.M. van Loosdrecht en Prof.dr.ir. J.J. Heijnen. Het SHARON-proces blijkt een simpel stabiel proces dat met lage investeringskosten kan worden toegepast voor de behandeling van stikstofrijke afvalwaterstromen zoals rejectiewater. De opschaalrisico's zijn relatief klein door de eenvoudige procesvoering.

De werkzaamheden werden namens de STOWA begeleid door een commissie bestaande uit ir. P.C. Stamperius, ir. L. van Dijk en Ing. A.A.J.C. Schellen.

Utrecht, November 1995

De directeur van de STOWA

drs. J.F. Noorthoorn van der Kruijff

Samenvatting

In het kader van het STOWA-project 'behandeling stikstofrijke retourstromen op RWZI's' is op pilot-plantschaal onderzoek gedaan naar de verwijdering van stikstof uit ammoniumrijke afvalwaterstromen door middel van biologische en fysisch-chemische technieken.

In samenwerking met het Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden en Grontmij Advies en Techniek is door de TU Delft een flankerend onderzoek verricht naar een alternatief biologisch stikstofverwijderingsproces voor rejectiewater. Het rejectiewater was afkomstig van het slibverwerkingsbedrijf Sluisjesdijk, van de AWZI Dokhaven in Rotterdam. In het project werd financieel door de STOWA, ZHEW en Grontmij geparticipeerd.

Doelstelling van het project was het ontwerpen van een simpel, goedkoop en eenvoudig opschaalbaar proces voor de verwijdering van ammonium uit stromen met een hoog ammoniumgehalte. Denitrificatie was als zodanig niet noodzakelijk (het genitrificeerde water kan naar de hoofdzuivering). Het bleek echter dat pH regeling middels loog dosering duurder was dan middels dosering van methanol. Denitrificatie is met name om deze reden in het proces geïntegreerd.

Omdat een warme rejectiewaterstroom behandeld moest worden werd een zuiverings-systeem ontwikkeld zonder slibretentie. Nitrificatie en denitrificatie vonden plaats in één enkele reactor, die afwisselend aëroob en anoxisch werd bedreven. Het rejectiewater behoeft geen voorbehandeling en er hoeft alleen een koolstofbron voor de denitrificatie te worden toegevoegd. Een pH regeling is niet direct nodig omdat de denitrificatie voldoende alkaliniteit produceert om het verzurend effect van de nitrificatie te compenseren. Vanwege de uitvoering werd de naam SHARON aan het proces gegeven: single reactor for high activity ammonia removal over nitrite.

Een extra doel was de minimalisatie van energie en chemicaliënverbruik van het proces. Dit wordt bereikt door nitriet in plaats van nitraat als intermediair voor de stikstofverwijdering te gebruiken. Dit levert potentieel een besparing van 25% op de beluchtingsenergie en 40 % op de toevoer van een koolstofbron. Daarnaast wordt in het reactorontwerp de alkaliniteit optimaal gebruikt voor de compensatie van de verzuring door de nitrificatie. Hiertoe is met name het schaalaspect op het strippen van koolzuur bestudeerd.

In het onderzoek werd de groeikinetiek van de betrokken nitrificeerders in laboratorium-reactoren met rejectiewater bestudeerd bij 35 °C en pH 7. De maximale groeisnelheid was hoog (1.5 dag^{-1}) en de substraataffiniteit was laag ($63 \text{ mg N} \cdot \text{l}^{-1}$ en $1.35 \text{ mg O}_2 \cdot \text{l}^{-1}$). Ook bleek de groeisnelheid van de ammoniumoxydeerders hoger dan die van de nitrietoxydeerders. Het is dus mogelijk om door instelling van de verblijftijd in het systeem de nitrietoxydeerders selectief uit te spoelen.

Het voorgestelde proces is op laboratoriumschaal (2 liter, open cultuur, rejectiewater, methanoltoevoer voor de denitrificatie) uitgetest. Het bleek mogelijk met een totale verblijftijd van 1,5 dag (1 dag aëroob en 0.5 dag anoxisch) het nitrificatieproces grotendeels naar nitriet (i.p.v. nitraat) te laten lopen. De behaalde nitrificatiecapaciteit van het systeem was $1.0 \text{ kg N} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{dag}^{-1}$, bij een slibbelasting van $10.3 \text{ kg N} \cdot \text{kg DS}^{-1} \cdot \text{dag}^{-1}$. Op basis van het huidige rejectiewater van Sluisjesdijk werd 86% verwijdering van de NH_4^+ -N behaald. Dit lag binnen de doelstelling van het project: met minimale kosten, een significante reductie van het ammoniumgehalte bereiken.

Aan de hand van de verkregen procesgegevens zijn ontwerpgrondslagen gedefinieerd en is een procesontwerp van een installatie voor de locatie Sluisjesdijk gemaakt. De voorgestelde reactor heeft een volume van 1500 m^3 en is uitgevoerd als een platte tank. Een 2-fasen injector type beluchter zorgt voor beluchting en menging. De dimensionering van de reactor is afgestemd op een optimaal strippen van CO_2 uit het water.

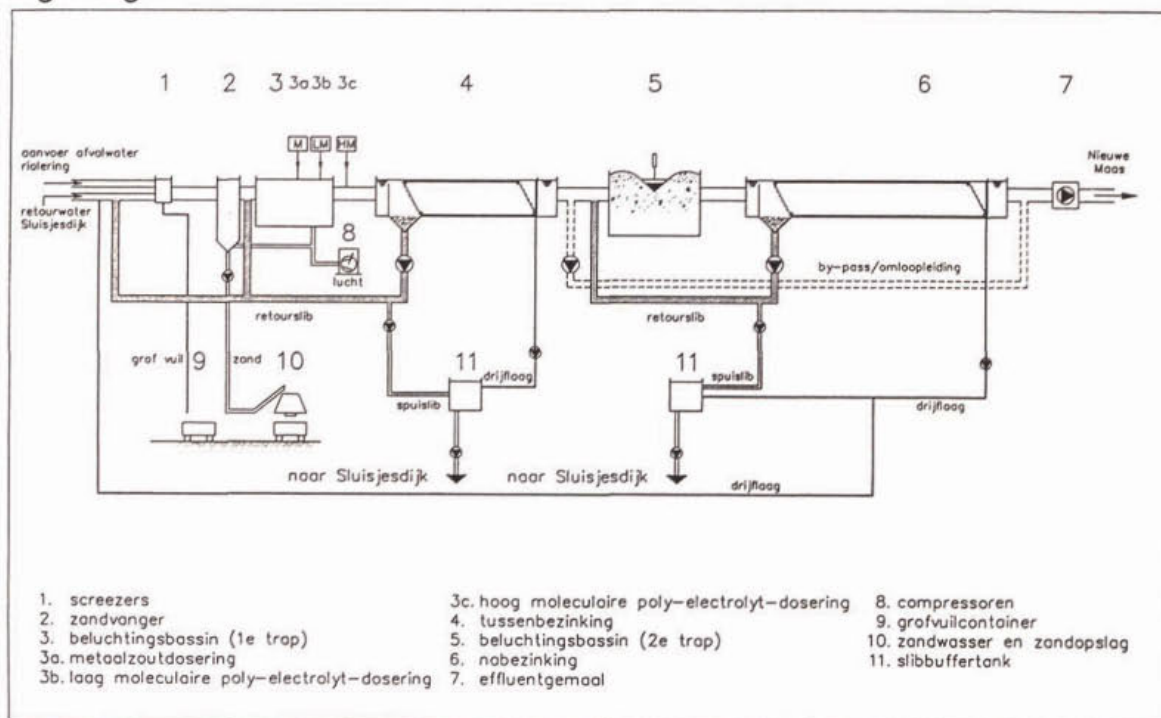
Op basis van het technologisch ontwerp werd door Grontmij Advies en Techniek bv een kostenraming gemaakt van het SHARON-proces. Voor de situatie van Sluisjesdijk (500.000 i.e. en N_{Kj} -concentraties van 475 - 1900 mg N/l) werden de totale kosten per kg verwijderd NH_4 -N berekend op f 2,60 - f 3,30. Voor de technieken die in de STOWA studie "Behandeling van stikstofrijke retourstromen op rwzi's" op pilot-schaal zijn onderzocht, leverde een vergelijkbare calculatie f 5,50 - f 17,50 per kg verwijderde N op.

1 INLEIDING

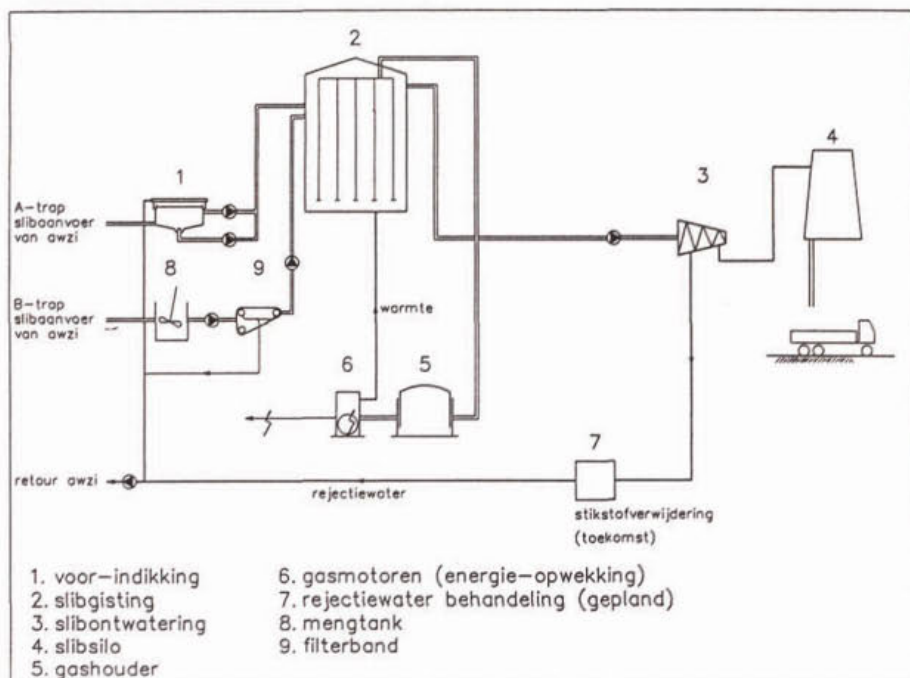
1.1 Introductie

Het Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden (ZHEW) zuivert huishoudelijk en industrieel afvalwater in de afvalwaterzuiveringsinrichting (AWZI) Rotterdam-Dokhaven die is uitgevoerd volgens het AB-systeem (figuur 1). De aangescherpte effluenteis voor stikstof noodzaakt tot een steeds betere en meer uitgebreide procesvoering op Dokhaven. In 1998 wordt een stikstofnorm van 10 mg totaal $N \cdot l^{-1}$ van kracht voor het effluent van de AWZI Dokhaven. Met de huidige installatie kan deze eis niet worden gehaald. De concentratie aan stikstofhoudende verbindingen in het effluent was in 1994 jaargemiddeld 22 mg $N \cdot l^{-1}$.

In het huidige zuiveringsproces wordt surplus slib van de A- en de B-trap vergist. Dit vindt plaats op het slibverwerkingsbedrijf Sluisjesdijk, op circa 600 meter afstand van Dokhaven (figuur 2). In het slibgistingsproces wordt het organisch koolstof deels omgezet in methaangas en wordt organisch gebonden stikstof omgezet in ammonium. Het effluent van de slibgisting wordt in centrifuges gescheiden van de vaste stoffen. Deze vaste stoffen worden afgevoerd om elders te worden verbrand. Het resterende rejectiewater, dat grotendeels gezuiverd is van organisch koolstof, bevat een aanzienlijke hoeveelheid ammonium ($800 - 1.000 \text{ mg} \cdot l^{-1} \text{ NH}_4^+ \cdot \text{N}$). Op dit moment wordt de deelstroom teruggevoerd naar de A-trap van de AWZI, en vormt hiermee een aanzienlijke belasting. Bovendien wordt een geconcentreerde stroom ammonium verdund en afgekoeld (was 35°C), hetgeen uit een procestechnologisch gezichtspunt ongunstig is.



Figuur 1: Schema van het tweetraps-zuiveringsproces van de AWZI Dokhaven.



Figuur 2: Processchema van het slibverwerkingsbedrijf Sluisjesdijk.

Om de stikstofbelasting van AWZI's te verlagen, teneinde aan de toekomstige stikstofeis te kunnen voldoen, werd in het STOWA-project "behandeling van N-rijke stromen" op pilot-plantschaal onderzoek uitgevoerd naar een viertal behandelingstechnieken voor rejectiewater.

Binnen dit STOWA-project is in opdracht van ZHEW door Grontmij Advies & Techniek de zogenaamde membraanbioreactor beproefd op de locatie van het slibverwerkingsbedrijf Sluisjesdijk. Met deze technologie vindt stikstofverwijdering plaats door biologische nitrificatie en denitrificatie gevolgd door membraanfiltratie.

Naast dit deelonderzoek is tevens een flankerend onderzoek uitgevoerd naar de biologische stikstofverwijdering uit het rejectiewater van Sluisjesdijk door de vakgroep Bioprocesstechnologie van de Technische Universiteit Delft met als doel meer inzicht te krijgen in de factoren die de biologische stikstofverwijdering in geconcentreerde stromen beïnvloeden en te komen tot eventuele procesoptimalisaties of procesvarianten.

1.2 Probleemstelling

Conventionele nitrificatie/denitrificatie van **geconcentreerde** afvalstromen (zoals bijvoorbeeld het rejectiewater uit de slibbehandeling) gaat gepaard met een aantal potentiële problemen die samenhangen met de volgende aspecten (uitgaande van een concentratie van $1200 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NH}_4^+ \text{-N}$ en 100% omzetting):

Nitrificatie

- * Warmteproductie leidt tot een temperatuurstijging van circa 4°C (in geval van nitrietvorming) tot 5.5°C (nitraatvorming).
- * Er is een zuurproductie van 2 mol H⁺ per mol NH₄⁺-N.
- * Bij hoge NO₂⁻-gehaltenes kan er inhibitie van nitrificatie optreden.

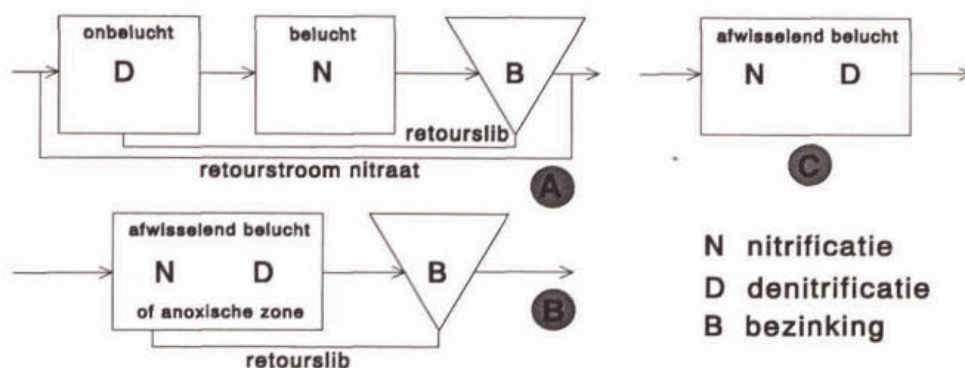
Denitrificatie

- * Warmteproductie leidt tot een temperatuurstijging van 7.5°C (denitrificatie van nitriet) tot 11°C (denitrificatie van nitraat).
- Er is een zuurconsumptie van 1 mol H⁺ per mol NO₃⁻-N.

Bestaande procesconcepten (post- of predenitrificatie) waarbij van gescheiden compartimenten gebruik wordt gemaakt (figuur 3a), kennen de volgende complicerende aspecten:

- * Een (te) sterke pH-daling in de nitrificatie of een te sterke pH-stijging in de denitrificatie.
Dit noodzaakt tot:
- * Loog- en zuurdosering, hetgeen de kosten voor chemicaliën en verzouting met zich meebrengt.
- * Vloeistofrecirculatie tussen het nitrificatie- en denitrificatiecompartiment, waardoor de pH in beide reactoren in de gewenste richting schuift. Een dergelijke vloeistofcirculatie is echter complicerend en vereist sturing en pompenergie.
- * Grote thermische effecten (totale opwarming 15°C), hetgeen kan leiden tot ongewenste temperatuurgradiënten in gepakte systemen. Uitgaande van een afvalwatertemperatuur van 30°C zal bij voordenenitrificatie de nitrificatietemperatuur tot maximaal 45°C oplopen, terwijl de denitrificatie bij 40°C zal verlopen. Bij nadenitrificatie zal de nitrificatie zich bij circa 40°C afspelen en de denitrificatie bij maximaal 45°C. Indien er recirculatie (ten behoeve van pH-controle) tussen beide reactoren plaatsvindt zullen beide processen op circa 45°C worden bedreven. Afhankelijk van de kinetische eigenschappen zal wellicht temperatuurbeheersing nodig blijken.
- * Bij hoge nitrietgehaltenes en hoge temperaturen zijn inhibitieproblemen te voorzien. Ook nu geldt weer dat een vloeistofrecirculatie de concentratieniveau's zal verlagen en de inhibitie zal verminderen. Het is echter niet mogelijk om de recirculatie oneindig op te voeren.

De conclusie is dan ook dat er bij toepassing van gescheiden slibsystemen een vloeistofrecirculatie en zowel temperatuur- als pH-controle nodig zijn. Dergelijke systemen worden al snel complex en moeilijk beheersbaar.



Figuur 3: Processchema van een aantal typen stikstofverwijderingsprocessen: Het twee-reactorenproces met slibretentie (A) waarin voordennitrificatie plaatsvindt en het éénreactorproces met slibretentie (B) of zonder slibretentie (C; het beschouwde ontwerp).

1.3 Basis voor procesontwerp

Een te overwegen alternatief voor het twee-reactorenconcept is een eenvoudig nitrificatie/denitrificatieproces in één reactor (figuur 3).

Nitrificatie en denitrificatie van geconcentreerd afvalwater in een enkele reactor heeft een aantal voordelen boven het gescheiden slibstelsel:

- * één versus twee reactoren;
- * ongecompliceerd temperatuur- en pH-gedrag;
- * geen complexe vloeistofrecirculatie;
- * geen substraat- of produktinhibities door te hoge concentraties.

In een dergelijke opzet dienen aërobe en anoxische condities te worden opgelegd door afwisselend te beluchten en in de niet-beluchte tijd electrondonor voor de denitrificatie toe te voegen.

Nitrificatie en denitrificatie in een één-slibsoortstelsel is goed bekend (figuur 3b). Deze processen worden bedreven bij lange slibleeftijden teneinde een goede effluentkwaliteit te bereiken ($<1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1} \text{ NH}_4^+ \text{-N}$).

Voor deelstroombehandeling van het rejectiewater is dit niet relevant, 80-90% verwijdering is voldoende. Immers het uiteindelijke effluent wordt teruggevoerd in de AWZI.

De specifieke nitrificatieactiviteit van de biomassa is in conventionele systemen over het algemeen laag, waardoor de N-omzettingscapaciteit in deze systemen beperkt is. Een algemene reden voor een dergelijk lage activiteit is dat door de opgelegde lange slijbleeftijd er een natuurlijke selectie plaatsvindt van traaggroeiende nitrificeerders met een lage activiteit. Uit de literatuur (Hunik, 1993) blijkt dat, zeker bij hogere temperaturen, nitrificeerders kunnen groeien bij slijbleeftijden korter dan 1 dag. In het algemeen geldt dat door het opleggen van een korte slijbleeftijd er geselecteerd wordt op micro-organismen met een hoge groeisnelheid en hoge N-omzettingscapaciteit.

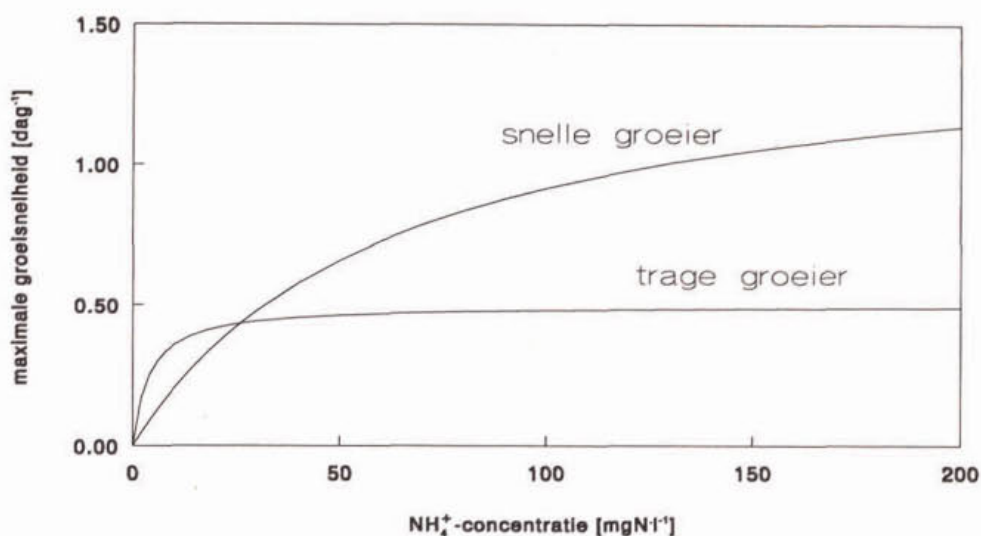
Vaak wordt geconstateerd dat een hoge specifieke omzettingscapaciteit gepaard gaat met een minder goede substraataffiniteit van de micro-organismen en dus verhoogde NH_4^+ -concentraties in het effluent. Zoals gezegd is dit in het geval van het rejectiewater niet erg, zolang meer dan 80% conversie wordt bereikt. Het verschil tussen snelle groeiers en trage groeiers wordt geïllustreerd in figuur 4.

Uit de literatuur (Hunik, 1993; Pot 1995) blijkt dat er een duidelijk verschil is in maximale groeisnelheid (μ^{max}) tussen ammoniumoxydeerders en nitrietoxxydeerders als functie van de temperatuur. Met name bij hoge temperatuur groeien de ammoniumoxydeerders sneller dan de nitrietoxxydeerders. In theorie is het dus mogelijk om via het instellen van een geschikte slijbleeftijd de nitrificatie en denitrificatie via nitriet te laten lopen. Dit is aantrekkelijk omdat uit de stoichiometrie van de nitrificatie en denitrificatie is af te leiden dat nitrificatie via nitriet 25% besparing oplevert op de kosten voor beluchting en 40% op de kosten van methanol voor de denitrificatie (Pot, 1995).

In de literatuur wordt ook geopperd dat het mogelijk is door het instellen van een suboptimale pH of door inhibitie de nitrificatie tot nitriet te laten verlopen (Anthonissen 1976). Het blijkt echter dat in deze gevallen de nitrietophoping slechts tijdelijk is; de nitrietoxxydeerders adapteren aan de suboptimale condities en de nitrificatie gaat toch geheel naar nitraat verlopen (Pot, 1995). Deze mogelijkheid om de nitrietvorming te stimuleren leidt dus niet tot een stabiel proces.

Voor denitrificatie zijn maximale groeisnelheden bekend van circa 0.4h^{-1} bij 30°C . Een anoxische slijbleeftijd van enkele uren lijkt dan ook voldoende bij $30\text{--}40^\circ\text{C}$. In de literatuur is echter weinig informatie over denitrificatie op basis van nitriet te vinden.

Op basis van deze uitgangspunten zou bij de hoge temperatuur van $30\text{--}40^\circ\text{C}$ nitrificatie en denitrificatie in een enkele reactor zonder slijbretentie met een totale verblijftijd van 1 tot 2 dagen mogelijk moeten zijn (figuur 3c). In dit eenvoudige reactorontwerp is de draulische verblijftijd gelijk aan de slijbleeftijd.



Figuur 4: Binnen een populatie micro-organismen van dezelfde soort bestaan vaak stamvariaties. Er zijn snelle groeiers (voorbeeld: $\mu^{\max}=1.5 \text{ dag}^{-1}$, $K_s=64 \text{ mgN}\cdot\text{l}^{-1}$) en trage groeiers ($\mu^{\max}=0.5 \text{ dag}^{-1}$, $K_s=4 \text{ mgN}\cdot\text{l}^{-1}$).

Er is dus geen slibretentie (via bezinking, membraanfiltratie of slib-op-dragertechnieken) nodig. Uiteraard spoelt er dan continu slib uit de reactor; aangezien dit effluent weer naar de AWZI wordt teruggevoerd is dit geen probleem. Wellicht heeft dit nog een positief effect door de continue enting van de AWZI met nitrificeerders en denitrificeerders.

De reactor wordt gedimensioneerd op een verblijftijd van 1-2 dagen, bij een rejectiewater-debiet van $40 \text{ m}^3\cdot\text{uur}^{-1}$. Het reactorvolume is dan $1000\text{-}2000 \text{ m}^3$. De afwisselende aërobe/anoxische condities zijn eenvoudig te realiseren door afwisselend te beluchten of alleen te mengen.

Uit dit overzicht kan worden geconcludeerd dat nitrificatie/denitrificatie in een één-reactorsysteem volgens het concept van selectie van snelle nitrificeerders perspectieven biedt. Doch voor een reële inschatting zijn betrouwbare kinetische gegevens van de nitrificatie bij korte sibleeftijden vereist.

1.4 Projectuitvoering

Het onderzoek werd uitgevoerd in laboratoriumreactoren, met rejectiewater van het slibverwerkingsbedrijf Sluisjesdijk. Het project bestond uit drie fasen:

- 1- **Nitrificatieproces.** Vaststellen van de kinetische parameters van nitrificeerders in het voorgestelde proces.
- 2- **Denitrificatieproces.** Uittesten van het proces op haalbaarheid, stabiliteit en te verwachten effluentkwaliteit. De denitrificatie werd verkregen door in het nitrificatieproces afwisselend te beluchten en stikstof door te blazen. In de anoxische fase werd methanol als koolstofbron gedoseerd.
- 3- **Procesontwerp** voor stikstofverwijdering via het voorgestelde proces, met

name gericht op de locatie Sluisjesdijk. Hiervoor werden de resultaten van de onderzoeksfase gebruikt. Er is met name aandacht gegeven aan schaalvergrotingsaspecten. Door Grontmij Advies en Techniek is een kostencalculatie op basis van het procesontwerp gemaakt.

1.5 Materiaal en Methoden

Micro-organismen

Alle reactoren werden beënt met nitrificerend en/of denitrificerend slib uit de proefinstallatie (Membraanbioreactor) van de Grontmij op Sluisjesdijk. De continue selectie op een populatie snelgroeiende micro-organismen werd gewaarborgd door de reactor als chemostaat (zonder slibretentie) te bedienen, met een vloeistofverblijftijd (HRT) dicht bij de minimale slibleeftijd ($\tau^{\min}$). Slib uit de proefinstallatie van de Grontmij werd ook gebruikt voor de bepaling van de substraataffiniteit voor ammonium en zuurstof.

Rejectiewater

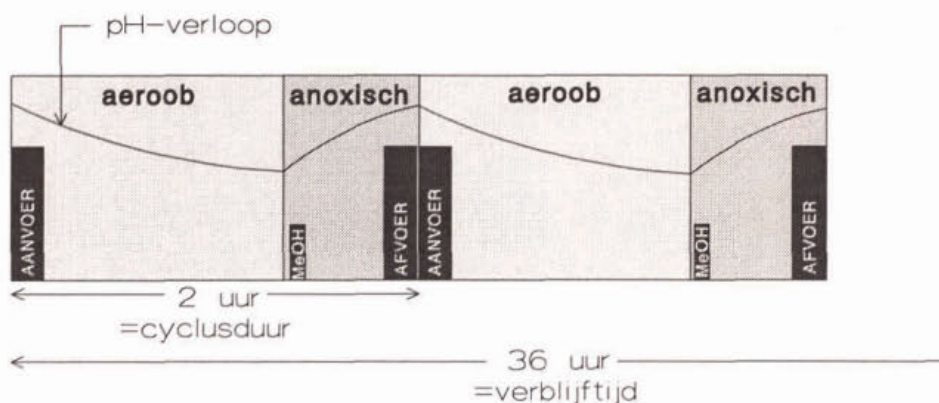
Het rejectiewater werd om de 3-4 weken gehaald op Sluisjesdijk en gekoeld bewaard. Methanol ($1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$), werd gebruikt als koolstofbron voor de denitrificeerders. Er werden geen andere nutriënten gedoseerd. In tabel 1 staat de gemiddelde samenstelling van het rejectiewater in de onderzoeksperiode. In appendix A zijn de gemeten influentconcentraties weergegeven.

Tabel 1: Gemiddelde samenstelling van het rejectiewater.

component	eenheid	waarde
CZV	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	810
BZV	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	230
N-Kj	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	1053
$\text{NH}_4^+ \text{-N}$	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	1000
P-tot	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	27
SS	$\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	56
HCO_3^-	$\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$	67
pH	-	8.1-8.4

Proefopstelling

De proefopstelling bestond uit een tweetal 2 liter fermentoren. De nitrificatiereactor werd als chemostaat met continue aanvoer en discontinue afvoer bedreven. Er werd elke 2 uur, 6 minuten afgepompt. De nitrificatie/denitrificatiereactor werd semicontinu bedreven. Er werd stapsgewijs gevoed en afgepompt. Besturing van pompen en kleppen werd gerealiseerd via een schakelkastje gekoppeld aan het PC-programma. Het processchema van het nitrificatie/denitrificatiesysteem wordt geïllustreerd in figuur 4. Beide reactoren werden bij temperaturen tussen de 30 en 40°C bedreven. Om groei van micro-organismen in het rejectiewater te voorkomen, werd het voorraadvat gekoeld tot 6°C. De pH in de nitrificatiereactor werd op 7 gehouden door geregeld door HCl of Na_2HCO_3 . De pH in de nitrificatie/denitrificatiereactor werd vrijgelaten tussen de 7.0 en 8.5.



Figuur 4: Cyclusopbouw van de nitrificatie/denitrificatiereactor. Een beluchte periode van 80 minuten wordt afgewisseld met een onbeluchte (N_2 -begassing) periode van 40 minuten. Er gaan 18 beluchte+onbeluchte periodes (cycli) in een verblijftijd van 36 uur.

Analyses

De reactoren werden dagelijks bemonsterd. Alle analyses zijn verricht volgens standaard methodes. Gemeten werden ammonium, nitraat, nitriet, TOC, anorganisch koolstof, en pH van influent en effluent. Daarnaast werden het loog- en zuurverbruik, en de concentraties zuurstof en koolzuur in het ingaande en uitgaande gas gemonitord. Alle data zijn steeds op consistentie gecontroleerd door het verifiëren van (stikstof-, koolstof- en reductie-) balansen.

Voor het bepalen van de meeste kinetische gegevens is gebruik gemaakt van respirometrie.

In dit rapport zijn alleen de samenvattende resultaten weergegeven. In een interne rapportage van het Kluiverlaboratorium voor Biotechnologie-TUD zijn alle meetgegevens beschikbaar.

2 RESULTATEN EN DISCUSSIE

2.1 Nitrificatie

De nitrificatie is gedurende een periode van 230 dagen bedreven. Gedurende deze periode was de omzetting over het algemeen stabiel. Optredende verstoringen waren meestal het gevolg van specifieke laboratoriumcondities te doen (b.v. excessieve groei aan wanden en in slangetjes). De resultaten van de omzettingen in de nitrificatiereactor zijn samengevat in tabel 2.

Tabel 2: Resultaten van de conversie in de nitrificatie reactor gedurende de onderzoeksperiode. Bij de middeling zijn ook de periodes met storingen meegenomen.

verblijftijd [dag]	Temp. [°C]	$\text{NH}_4^+_{\text{in}}$ [mg N/l]	Effluent			
			NH_4^+ [mg N/l]	NO_2^- [mg N/l]	NO_3^- [mg N/l]	η_n [%]
1.0	30-35	830	199	469	181	76
1.5	30	777	108	172	467	86

verblijftijd [dag]	slibbelasting [kg N·kg DS ⁻¹ ·dag ⁻¹]	capaciteit [kg N·m ⁻³ ·dag ⁻¹]
1.0	10.3	0.63
1.5	6.9	0.45

nitrificatierendement

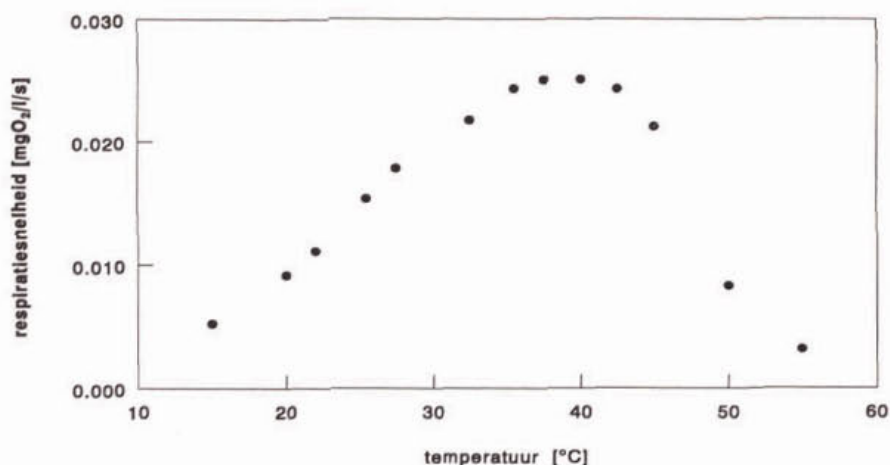
Bij een verblijftijd van 1.0 dag werd een nitrificatierendement van 76% waargenomen. Een langere verblijftijd leidt tot een hoger rendement. Het is bij deze configuratie, waarbij geen slibretentie plaats heeft, goed te beseffen dat de effluentconcentratie wordt bepaald door de verblijftijd en de substraataffiniteit van de betrokken organismen. Dit betekent dat bij een hogere influentconcentratie het rendement (en de volumetrische omzetting) toeneemt. Om deze reden is het proces met name geschikt voor water met hogere ammoniumgehaltenes.

temperatuur

Het effect van temperatuur op de nitrificatieactiviteit werd bepaald met behulp van respiratiemetingen. De resultaten zijn weergegeven in figuur 5.

Nitrificatie vond plaats bij temperaturen tussen 30 en 40°C met een verblijftijd van 1.0 tot 1.5 dag. Tijdens het onderzoek bleek dat bij een temperatuur van 40°C het systeem zich instabiel ging gedragen. De ammoniumconcentratie in het effluent fluctueerde tussen

14 en 700 $\text{mgN}\cdot\text{l}^{-1}$, met een matig gemiddeld nitrificatierendement van 58%. Het is mogelijk dat de netto maximale groeisnelheid (groeisnelheid - afsterving) van de nitrificeerders bij 40°C dicht bij de ingestelde verblijftijd ligt. Nitrificatie bij 35°C was goed mogelijk en verstoringen hadden slechts in geringe mate effect op de conversie.



Figuur 5: Het effect van de temperatuur op de maximale respiratiesnelheid van nitrificeerders. Het slib werd opgekweekt bij 30°C en pH 7. Voor de bepaling werd 50 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ NH_4^+ aan het monster toegevoegd bij pH 7.

nitrificatie via nitriet

In het procesontwerp wordt uitgegaan van nitrificatie via nitriet. Uit tabel 2 blijkt dat over een lange periode de nitrificatie voor 72% tot nitriet verliep bij een verblijftijd van 1.0 dag en nog maar voor 27% bij een verblijftijd van 1.5 dag. Dit is in overeenstemming met de verwachtingen. De vorming van nitraat zal op volle schaal nog minder zijn. In de labreactor is relatief een groot wandoppervlak aanwezig. Hierop kunnen de nitriet-oxydeerders een biofilm vormen en zich zodoende handhaven. In een reactor op ware grote is dit effect waarschijnlijk verwaarloosbaar.

stoichiometrische en kinetische parameters

Voor het procesontwerp zijn betrouwbare gegevens nodig over de stoichiometrie van het proces en het kinetische gedrag van de micro-organismen. Het kinetisch gedrag van de nitrificeerders en de invloed hierop van temperatuur en pH werd gemeten met behulp van respirometrische bepalingen.

De kinetiek van de nitrificeerders uit de nitrificatiereactor is vergeleken met het slib van de membraanbioreactor (MBR) van de Grontmij om een idee te krijgen van de verschillen tussen 'snelle' groeiers en 'trage' groeiers.

De resultaten van de bepalingen van stoichiometrische en kinetische parameters zijn opgesomd in tabel 3.

Bij de conversie van ammonium is de concentratie van ammonia (NH_3) de snelheidsbepalende concentratie. Het effect van de pH op de conversiesnelheid kan volledig aan de ligging van het ammonium-ammonia evenwicht worden toegeschreven. Een hoge pH leidt dus tot een hogere omzetting en in dit proces ook tot een lagere effluentconcentratie.

Dit effect is binnen dit onderzoek geverifieerd.

De substraataffiniteit van de snelle groeiers is (zoals verwacht) duidelijk minder dan voor de trage groeiers uit de membraanreactor. Het verschil tussen beide systemen voor de affiniteit voor zuurstof kan echter ook een gevolg zijn van verschillende condities het labsysteem werd bedreven bij een hoge opgeloste-zuurstofconcentratie, de membraanreactor bij een lage zuurstofconcentratie. Dit kan leiden tot een selectie van verschillende organismen. Een ander opmerkelijk punt zijn de zeer hoge inhibitieconstanten voor ammonium en nitriet voor de nitrificeerders. Dit laat zien dat micro-organismen zich goed kunnen aanpassen aan langdurige blootstelling aan bijvoorbeeld nitriet.

De slibopbrengstfactor (Y_{sx}) is in overeenstemming met literatuurwaarden.

Tabel 3: Overzicht van de bepaalde kinetische constanten van de nitrificatie. De affiniteits-constante (K) voor zowel ammonium als ammonia is gegeven. De onbetrouwbaarheid wordt gegeven als een tweezijdig betrouwbaarheidsinterval van 95%.

Parameter	Conditie	Bepaalde waarde	
K_{NH_4}	30°C, pH=7.0	52.64±39.00	mgN·l ⁻¹
K_{NH_3}		0.423±0.313	mgN·l ⁻¹
K_{NH_4}	35°C, pH=7.0	63.19±10.68	mgN·l ⁻¹
K_{NH_3}		0.709±0.120	mgN·l ⁻¹
K_{NH_4}	40°C, pH=7.0	17.13±3.55	mgN·l ⁻¹
K_{NH_3}		0.266±0.055	mgN·l ⁻¹
K_o	30°C, pH=7.0	1.45±0.24	mgO ₂ ·l ⁻¹
K_o	40°C, pH=7.0	1.26±0.10	mgO ₂ ·l ⁻¹
$K_i(NO_2^-)$	40°C, pH=7.0	1400	mgN·l ⁻¹
$K_i(NH_4^+)$	40°C, pH=7.0	>6000	mgN·l ⁻¹
Y_{sx}^{max}	30°C, pH=7.0	0.1±0.02	gDS·gN ⁻¹
Max. groeisnelheid	30°C, pH=7.0	1.5	dag ⁻¹
K_{NH_4}	33°C, pH=7.0	0.813±0.071	mgN·l ⁻¹
K_{NH_3}	Membraanbioreactor	0.0080±0.0007	mgN·l ⁻¹
K_o	33°C, pH=7.0	0.485±0.03	mgO ₂ ·l ⁻¹
	Membraanbioreactor		

2.2 Nitrificatie en denitrificatie in één reactor

Gedurende een periode van 100 dagen werd denitrificatie gecombineerd met het nitrificatieproces. De reactor werd daarvoor afwisselend belucht (aërobe fase) en begast met stikstof (anoxische fase) terwijl methanol werd gedoseerd aan het begin van de anoxische fase.

Tabel 4 geeft een overzicht van de gemiddelde omzettingen en het nitrificatierendement

bij de ingestelde verblijftijden.

Tabel 4: Omzettingen en nitrificatierendement in de nitrificatie/denitrificatiereactor bij verschillende verblijftijden en bij 35°C.

aërobe verblijftijd [dag]	anoxische verblijftijd [dag]	$\text{NH}_4^+_{\text{in}}$ [mg N/l]	NH_4^+ [mg N/l]	NO_2^- [mg N/l]	NO_3^- [mg N/l]	η_n [%]
1.0	0.5	794	141	130	96	82
2.0	1.0	784	237	265	14	70

CZV-verbruik denitrificatie

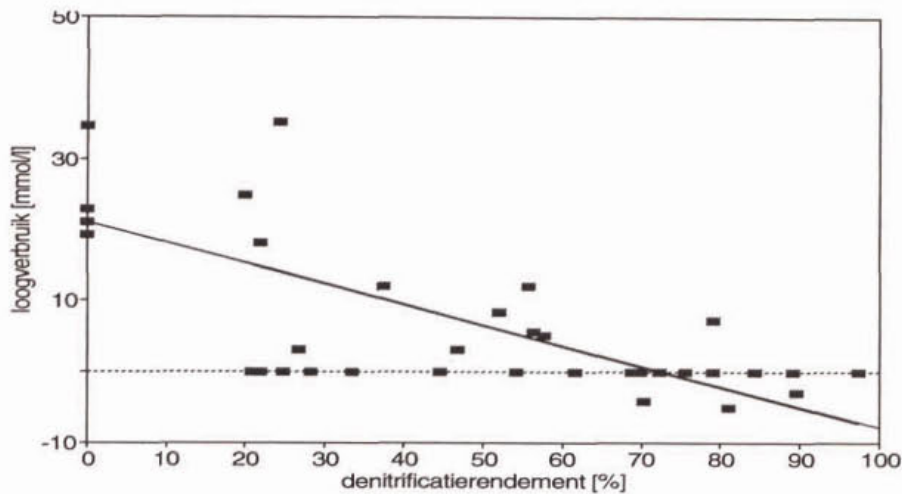
De waargenomen CZV/N-verhouding in de denitrificatie bedroeg 3.1 g CZV·g N⁻¹ (0.9 mol MeOH·mol N⁻¹). Er werd zo weinig methanol gedoseerd dat methanol het limiterende substraat was in de denitrificatiefase. Het denitrificatierendement was in deze periode 50-70%.

ammoniumverwijdering

Bij een aërobe verblijftijd van 1.0 dag werd een nitrificatierendement waargenomen van 82%. Dit is conform de conversie-eis van 80% en vergelijkbaar met de gevonden waarde in het nitrificatieproces onder dezelfde omstandigheden (76%). Er kan dus geconcludeerd worden dat het cyclisch beluchten geen merkbare invloed heeft gehad op de activiteit van de nitrificeerders.

loogverbruik als functie van het denitrificatierendement

In dit stikstofeliminatieproces wordt de verzuring door de nitrificatie gecompenseerd door de alkaliniteit in het influent en alkaliniteit geproduceerd door de denitrificatie. Wanneer deze tekort schiet is dosering van loog noodzakelijk. Omdat parameters zoals de carbonaat/ammonium-verhouding, de ammoniumconcentratie in het rejectiewater en het nitrificatierendement voortdurend variëren, kan uit de meetgegevens een grove schatting worden gemaakt van het percentage denitrificatie dat vereist is om loogdosering tot nul te beperken. Uit figuur 6 volgt dat hiervan sprake is bij een denitrificatierendement van circa 70%.



Figuur 6: Loogverbruik als functie van het denitrificatie-rendement in de nitrificatie/denitrificatiereactor. De doorgetrokken lijn is een regressielijn door de meetpunten. Het loogverbruik wordt tot nul gereduceerd bij $\eta_d \approx 70\%$. Onder bepaalde omstandigheden wordt echter ook waargenomen dat het loogverbruik nul is bij een rendement vanaf 20%. Reden is dat het nitrificatierendement in deze gevallen laag is.

cyclusopzet

De kinetiek van de denitrificeerders werd niet bestudeerd. Wel werd waargenomen dat als de denitrificatieperiode relatief te kort werd (per cyclus 96 minuten aëroob en 24 minuten anoxisch) er geen volledige denitrificatie plaatsvond. Daarom werd een cyclusopzet aangehouden waarin de anoxische verblijftijd de helft was van de aërobe verblijftijd.

De lengte van de cyclus was 2 uur.

3 Procesontwerp voor het SHARON^{*}-proces

Single reactor system for High activity Ammonium Removal Over Nitrite

3.1 Introductie

In dit hoofdstuk wordt het procesontwerp voor het nitrificatie-denitrificatie proces zonder slibretentie (SHARON-proces) gegeven. Enkele procesparameters (pH en het loogverbruik, de temperatuur, de druk en de luchtgift) hebben een belangrijke invloed op de uitvoering, het bedrijven en dus op de kosten van het proces. Hieronder worden deze parameters kwalitatief besproken, met name voor wat betreft de invloed op het procesontwerp. Daarna worden de diverse ontwerparameters paragraafsgewijs toegelicht.

pH en loogverbruik

Tijdens de onderzoeksperiode werd de pH tussen 6.5 en 8.5 gehouden door loog of zuur te doseren. Nitrificatie en denitrificatie vonden plaats in één reactor. De pH mag binnen de aangegeven grenzen fluctueren, maar voorkomen moet worden dat fluctuaties zo groot worden dat aan de pH-ondergrens loog gedoseerd moet worden en aan de bovengrens zuur.

Een hoge pH-waarde heeft een positieve invloed op:

- * de nitrificatieactiviteit (en dus de effluentconcentratie) door beïnvloeding van de pK_a van het substraat ammonia. Dit effect is zeer sterk. De substraatconcentratie verdubbelt bij elke stijging van 0.3 pH-eenheden;
- * de mate van inhibitie van de nitrificatie door beïnvloeding van de concentratie toxisch HNO_2 .

Een hoge pH-waarde heeft een negatieve invloed op:

- * het strippen van CO_2 uit de reactor en dus op het loogverbruik.

temperatuur

Het bouwen van voorzieningen ter voorkoming van een te grote opwarming van de reactor kost geld en moet indien mogelijk vermeden worden (tenzij deze warmte ergens anders gebruikt kan worden). Bij de stikstofverwijdering via nitraat ontstaat meer warmte dan bij de stikstofverwijdering via nitriet. Dit kan een extra reden zijn om voor de nitriet-route te kiezen.

Een hoge temperatuur heeft een positieve invloed op:

- * de groeisnelheid van de micro-organismen. Experimenteel wordt een optimum waargenomen tussen 35-42°C;
- * het strippen van CO_2 uit de reactor;
- * de ammoniumconcentratie, door beïnvloeding van de pK_a van het substraat ammonia
- * de concentratie toxisch HNO_2 door beïnvloeding van de pK_a van het substraat nitriet.

Een hoge temperatuur heeft een negatieve invloed op:

- de stabiliteit van het slib (boven 35°C).

druk

De meest voor de hand liggende methode voor het verhogen van de gemiddelde druk in de reactor is door deze uit te voeren als een smalle hoge tank.

Een hoge druk heeft een positieve invloed op:

- de zuurstofoverdracht.

Een hoge druk heeft een negatieve invloed op:

- het strippen van CO₂ uit de reactor.
- * de kosten van compressie en reactoruitvoering.

zuurstofverbruik/luchtgift

Zuurstofoverdracht is in dit proces zonder slibretentie niet een belangrijke beperkende factor. Dimensionering van de luchtgift heeft echter wel een grote invloed op het strippen van koolzuurgas en daarmee op de loogbehoefte.

Een hoge luchtgift heeft een positieve invloed op:

- het strippen van CO₂ uit de reactor;
- * de zuurstofoverdracht;
- * de nitrificatieactiviteit;
- * de menging van de reactor.

Een hoge luchtgift heeft een negatieve invloed op:

- * de kosten voor compressie van de lucht.

3.2 Dimensioneringsgrondslagen

Er is een ontwerp gemaakt voor een proces waarin zowel nitrificatie als denitrificatie plaatsvindt. Indien men geïnteresseerd is in een variant met uitsluitend nitrificatie, kan die op basis van onderstaande informatie worden afgeleid. Er wordt een berekening gemaakt van de kosten per kg verwijderde stikstof voor het nitrificatie/ denitrificatieproces. Die berekening wordt uitgevoerd voor drie basisvarianten:

- * variant 1: ondergrens: situatie waarbij het rejectiewater een relatief lage ammoniumconcentratie bevat.
- * variant 2: gemiddelde situatie: **huidige** situatie Sluisjesdijk waarbij het rejectiewater een relatief hoge ammoniumconcentratie bevat.
- variant 3: bovengrens: **toekomstige** situatie Sluisjesdijk waarbij mechanische indikking plaatsvindt voor vergisting.

Er is ervan uitgegaan dat het hele proces via nitriet verloopt. De pH wordt tussen 7.0 en 8.5 vrijgelaten. Er is een 'worst case' benadering gekozen voor de parameterkeuze van de substraataffiniteit (K_s). Experimenteel wordt een betere affiniteit gevonden. De

ammoniumconcentratie in het effluent is daarom aan de hoge kant geschat. De gekozen C/N-verhouding in het influent is de laagste uit de experimenteel gevonden waarden. Deze varieerden tussen 1.0 en 1.2. Mogelijkerwijs wordt het loogverbruik dus wat overschat. De uitgangspunten voor het procesontwerp zijn samengevat in tabel 5.

Tabel 5: Uitgangspunten voor de dimensionering.

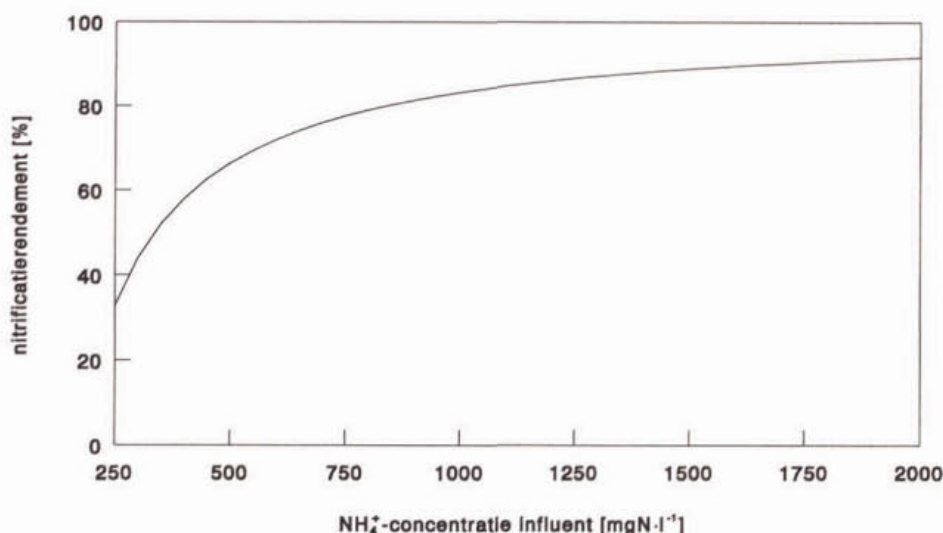
	symbool	dimensie	Variant 1	Variant 2	Variant 3
Stikstofvracht	$\phi_{NH_4, in}$	$[kg \cdot dag^{-1}]$	1200	1200	1200
Ammoniumconcentratie	$C_{NH_4, in}$	$[mg \ NH_4^+-N \cdot l^{-1}]$	500	1200	2000
Rejectiewaterdebiet	ϕ_w	$[m^3 \cdot dag^{-1}]$	2400	1000	600

Parameter	symbool	dimensie	waarde
Temperatuur	T	$[^{\circ}C]$	35
pH	pH	$[-]$	7
Aërobe verblijftijd	T_n	$[dag]$	1.0
Anoxische verblijftijd	T_d	$[dag]$	0.5

Substraataffiniteit	K_{NH_4}	$[mg \ N \cdot l^{-1}]$	64
MeOH-behoefte op basis van nitrietvorming	MeOH/N	$[mol \cdot mol^{-1}]$	0.905
O ₂ -behoefte op basis van nitrietvorming	Y_{SO}	$[g \cdot g^{-1}]$	3.43
C/N-verhouding rejectiewater	C/N	$[mol \cdot mol^{-1}]$	1.0

3.3 Effluentkwaliteit

De effluentkwaliteit wordt geheel bepaald door de kinetiekgegevens. De kinetiek is niet schaalafhankelijk. De groeisnelheid van het micro-organisme wordt opgelegd door de verblijftijd in het systeem. Omdat de groeisnelheid ook afhangt van de substraatconcentratie, wordt de effluentconcentratie direct bepaald door de verblijftijd. In het geval van nitrificatie is er dus een directe koppeling tussen verblijftijd en ammonium in het effluent. Anderzijds is er geen relatie tussen de effluent en de influentconcentratie. Het zuiveringsrendement wordt hierdoor sterk afhankelijk van de influentconcentratie. Deze relatie wordt in figuur 7 geïllustreerd.



Figuur 7: Het effect van de ammoniumconcentratie in het inkomende rejectiewater op het nitrificatierendement. In dit voorbeeld is aangenomen dat $\tau=1.0$ dag, $\mu^{\max}=1.5$ dag⁻¹ en $K_{\text{NH}_4} = 64$ mg N·l⁻¹.

3.4 Beluchting

De zuurstofconsumptiesnelheid in de reactor is evenredig met de ammoniumconversie in de reactor. Van der Lans (1994) heeft een relatie afgeleid tussen zuurstofoverdracht en de karakteristieken van een reactor (hoogte, opgeloste zuurstof, stofoverdrachts coëfficiënt en druk). Hiermee kan op eenvoudige wijze de benodigde luchtgift bij een bepaalde reactor en omzetsnelheid worden berekend.

3.5 Loogverbruik

De concentratieverhouding $\text{HCO}_3^-/\text{NH}_4^+$ in het rejectiewater is een belangrijke parameter die invloed heeft op het loogverbruik. Uit de meetresultaten is af te leiden dat deze verhouding varieert tussen 1.0 en 1.2. Het loogverbruik is ook een functie van de verhouding in lucht- en waterdebiet. Het is mogelijk een relatie af te leiden die het verband tussen loogdosering, procescondities en reactorgeometrie beschrijft (Brouwer 1995). In het algemeen kan gesteld worden dat het loogverbruik toeneemt wanneer de hoogte/diameter-verhouding van de reactor toeneemt. Daarnaast zal het gebruik van fijne bellen beluchting ook leiden tot een extra loogbehoefte. In beide gevallen wordt de toename in loogverbruik veroorzaakt doordat de zuurstofoverdracht in de reactor toeneemt, en de luchtgift dus afneemt. Bij het ontwerp kan eventueel overwogen worden om de luchtgift niet af te stemmen op de zuurstofbehoefte, maar op het strippen van koolzuur.

3.6 Overige aspecten

Voor de procestechnologische berekeningen (energieverbruik, menging, warmtebalans) is gebruik gemaakt van standaardcorrelaties uit de literatuur (Brouwer 1995). Uit de berekening van de warmtebalans kwam duidelijk naar voren dat alleen het warmte effect van de biologische conversies van belang is. Warmteverliezen naar de omgeving kunnen worden verwaarloosd.

4 KOSTENCALCULATIE

4.1 Uitgangspunten

Voor de volledige kostenraming is uitgegaan van:

- Aërobe verblijftijd 1.0 dag, anoxische verblijftijd 0.5 dag
- Diameter van de reactor 19.5 m
- Opgeloste-zuurstofgehalte $3.5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$

Op basis van de uitgangspunten en de verkregen kinetische constanten is met de in hoofdstuk 3 beschreven ontwerpaanpak voor de drie varianten de dimensionering van het proces opgesteld (tabel 6). Deze dimensionering diende als grondslag voor de kostenraming.

Tabel 6: Dimensionering van het nitrificatieproces voor kostenramingen.

			Variant 1	Variant 2	Variant 3
Stikstofvracht	$\phi_{\text{NH}_4, \text{in}}$	$[\text{kg}\cdot\text{dag}^{-1}]$	1200	1200	1200
Ammoniumconcentratie	$C_{\text{NH}_4, \text{in}}$	$[\text{mg NH}_4^+-\text{N}\cdot\text{l}^{-1}]$	500	1200	2000
Rejectiewaterdebiet	ϕ_w	$[\text{m}^3\cdot\text{dag}^{-1}]$	2400	1000	600
Nitrificatierendement	η_n	$[-]$	0.66	0.86	0.92
Denitrificatierendement	η_d	$[-]$	0.70	0.90	0.95
Hoogte reactor	H_r	$[\text{m}]$	12.1	5.0	3.0
Diameter reactor	D_r	$[\text{m}]$	19.5	19.5	19.5
standaard luchtgift	ϕ_g^o	$[\text{m}^3\cdot\text{s}^{-1} \text{ (st.)}]$			

Op basis van dit gepresenteerde technologisch ontwerp zijn door Grontmij Advies & Techniek kostenramingen gemaakt voor de drie varianten.

In de kostenramingen wordt rekening gehouden met:

civiel:

- betonnen tanks gefundeerd op staal
- geen grondverbetering
- bestaande influentpompput, met mangat
- tankdak van kunststof, met mangat
- functioneel gebouwtje
- chemicaliënopslag overdekt

mechanisch:

- leidingwerk HDPE
- 2 pompen, 1 in bedrijf en 1 stand by
- blowers met omkasting in gebouw
- blowers dichtbij tank

elektrotechnisch: -hoge graad van automatisering
 -regeling voor O₂, volume, ammonium, by-pass
 -voldoende voeding in gebouwtje

4.2 Stichtingskosten

Op grond van de dimensionering van de diverse varianten zijn de investeringskosten berekend. De stichtingskosten zijn als volgt opgebouwd:

- de bouwsom inclusief de onvolledigheidstoeslag wordt bepaald op basis van bij Grontmij gehanteerde kentallen;
- de onvolledigheidstoeslag bedraagt 10% van de bouwsom;
- onder de bijkomende kosten vallen o.a. kosten van verzekeringen, heffingen, vergunningen, uitbreiding nutsvoorzieningen, grondonderzoek en leges. Deze kosten worden op 10% van de bouwsom plus de onvolledigheidstoeslag gesteld;
- de post onvoorzien wordt gesteld op 10% en wordt gerekend over het totaal van de bovengenoemde posten.
- de advieskosten worden gesteld op 10% en worden gerekend over het totaal van bovengenoemde posten.
- over alle genoemde posten wordt 17,5% B.T.W. gerekend.

4.3 Exploitatiekosten

De jaarlijkse lasten per variant betreffen de exploitatiekosten voor het behandelen van het afvalwater. Voor het berekenen van de jaarlijkse lasten is uitgegaan van het prijspeil van januari 1995. De volgende uitgangspunten zijn gehanteerd:

- voor de afschrijving van de civieltechnische werken wordt een periode van 30 jaar aangehouden. Voor de afschrijving van de mechanische en elektrotechnische werken wordt een periode van 15 jaar aangehouden;
- de kapitaallasten worden berekend met de annuïteitenmethode. Als rentepercentage wordt 8% aangehouden;
- de onderhoudskosten voor civieltechnische werken worden op 0.5% per jaar gesteld; de onderhoudskosten voor mechanische en elektrische werken worden op 3% per jaar gesteld;
- voor personeel wordt uitgegaan van personeelslasten van f80.000,- per jaar en een bezetting van 1.5 mensdag per week;

- Voor de energie en chemicaliën kosten worden de bedragen van tabel 7 gehanteerd:

Tabel 7: Prijzen van grondstoffen.

grondstof		prijs (ex. btw)	
energie	elektriciteit	[f/kWh]	0.15
electrondonor denitrificatie	methanol	[f/kg]	0.38 (minimaal) 0.65 (gebruikt) 0.90 (maximaal)
loog	33% natronloog	[f/kg]	0.27

- het heffingstarief voor de lozing van stikstof bedraagt:

in 1995	f.42,00 per v.e. ¹	=f 3.90 per kg N
na 1996	f.32,50 per v.e.	=f 3.00 per kg N

¹ 1 vervuilingseenheid (v.e.) komt overeen met 10.87 kgN/jaar.

4.4 Kostenraming

Met bovenstaande uitgangspunten werden de kosten berekend per kg verwijderde ammonium-stikstof:

Tabel 8: Kostenramingen voor het SHARON-proces
(procesontwerp TUDelft, kostenberekening Grontmij).

		Variant 1	Variant 2	Variant 3
$\phi_{\text{NH}_4, \text{in}}$	[kg·dag ⁻¹]	1200	1200	1200
ϕ_w	[m ³ ·dag ⁻¹]	2400	1000	600
$C_{\text{NH}_4, \text{in}}$	[mg·l ⁻¹]	500	1200	2000
Investering				
E-M	[kf]	1.903	2.182	1.991
Civiel	[kf]	864	542	483
Afschrijving				
E-M	[kf/jaar]	222	255	233
Civiel	[kf/jaar]	77	48	43
Onderhoud				
E-M	[kf/jaar]	57	65	60
Civiel	[kf/jaar]	4	3	2
Personeel	[kf/jaar]	25	25	25
Totaal afschrijving/ onderhoud/ personeel	[kf/jaar]	385	396	363
Elektriciteit	[kf/jaar]	237	394	460
Methanol	[kf/jaar]	285	482	535
Loog	[kf/jaar]	225	56	70
Restlozing	[kf/jaar]	586	291	146
Totale kosten	[kf/jaar]	1.715	1.619	1.574
Kosten per kg N excl. restheffing	[f]	2.58	3.03	3.26
Kosten per kg N incl. restheffing	[f]	3.91	3.70	3.59

4.5 Conclusies

Het blijkt dat de lopende kosten de belangrijkste factor zijn in dit proces. Als restheffingen worden betrokken in de kostenberekeningen zijn alle drie varianten ongeveer even duur. Worden restheffingen niet meegeteld, dan is variant 1 (de laagste ammoniumconcentratie in het rejectiewater) het goedkoopst. Reden hiervoor is dat door het relatief slechte nitrificatierendement er minder belucht hoeft te worden en het chemicaliënverbruik omlaag gaat.

5 EVALUATIE EN CONCLUSIES

5.1 Vergelijking met andere processen

Naast het in dit rapport beschreven SHARON proces zijn in STOWA verband meerdere technieken voor de behandeling van stikstofrijke stromen geëvalueerd (STOWA rapporten nr. 95-8 t/m 95-15). Deze processen zijn alle op pilot plant schaal onderzocht. Voor deze processen is een economische evaluatie gemaakt. In tabel 9 wordt het SHARON proces met deze andere processen vergeleken. De getallen dienen niet teveel als absolute waarde te worden gezien. Alhoewel het SHARON proces niet op pilot plant schaal is bestudeerd, zijn de getallen wel goed vergelijkbaar omdat tijdens het onderzoek slibwater van een rwzi is gebruikt en de opschaling van het SHARON proces eenvoudig kan plaatsvinden.

Uit de vergelijking kunnen de volgende zaken worden afgeleid:

<u>Rendement:</u>	Het SHARON proces heeft een lager rendement in vergelijking met de andere processen. Een hoger rendement is mogelijk maar dan zal het chemicaliën- en energieverbruik licht toenemen. Het rendement van het SHARON proces neemt sterk toe met toenemende influentconcentraties.
<u>Chemicaliën:</u>	Het chemicaliënverbruik van de biologische processen is relatief laag omdat er geen voorbehandeling nodig is.
<u>Energieverbruik:</u>	Het energieverbruik van de diverse processen is vergelijkbaar. Bij stoomstrippen van ammonia dient te worden bedacht dat energie nodig is voor het produceren van stoom.
<u>Reststoffen</u>	De biologische processen produceren een geringe hoeveelheid slib. De chemische processen produceren o.a. door de noodzakelijke voorbehandeling een veel grotere afval- en reststoffenstroom. Sommige restproducten zijn te hergebruiken (zie STOWA rapport 95-14).
<u>Kosten:</u>	Het SHARON komt als goedkoopste naar voren, vooral omdat de investeringskosten beduidend lager zijn dan voor de andere processen.

Op basis van deze vergelijking komt duidelijk naar voren dat het SHARON proces voordeliger is dan de andere alternatieven bij de behandeling van geconcentreerde stikstofstromen. Daarbij wordt ervan uitgegaan dat het proces bedoeld is om eenvoudig een groot deel van het ammonium te verwijderen. Indien een vergaande verwijdering gewenst is (99 %) kan het SHARON proces eenvoudig worden aangepast. De kosten zullen dan hoger uitvallen, maar waarschijnlijk onder die van de andere biologische technieken blijven. In dit geval blijft het voordeel dat het SHARON proces een eenvoudig proces dat relatief lage investeringen vergt.

Tabel 9 Vergelijking van diverse processen voor de verwijdering van stikstof uit effluent van de slibgisting.
 Alle getallen zijn op basis van verwijderde hoeveelheid stikstof. Uitgangspunten: rwzi 100.000 en 400.000 i.e.;
 N_{kj} : 475, 950, en 1900 mg/l.

Proces	NH ₄ -rendement (% eliminatie)	Chemicaliën verbruik (kg /kg N)	Energie verbruik (kWh/kg N)	Reststoffen productie (kg/kg N)	Kosten (f/kg N)	Kosten voor praktijksituatie (f/kg N)
SHARON	70 - 90	NaOH 0,02 - 0,1 CH ₃ OH 2,1	2,2 - 3,3	-		2,60 - 3,30 (500.000 i.e)
Luchtstrippen 20 °C	95	CaO 5,9 H ₂ SO ₄ 3,4	1,5 - 6,0	Kalkslib 9 - 11 25 % ammoniak 3,7 - 4,6	8,90 - 27,90	13,10 (500.000 i.e)
Luchtstrippen 50°C	95	CaO 5,9 H ₂ SO ₄ 3,4 Methaan 0,9 - 3,6	0,5 - 2,2	Kalkslib 9 - 11 25 % ammoniak 3,7 - 4,6	7,60 - 22,80	10,00 (500.000 i.e)
Stoomstrippen sproeiverdamping	95	CaO 5,9 Stoom 10-40	7,7 - 13,7	Kalkslib 9 - 11 25 % ammoniak 3,7 - 4,6	7,70 - 31,20	8,50 (750.000 i.e)
Stoomstrippen stoomgenerator	95	CaO 5,9 Stoom 60 - 230	0,4 - 1,2	Kalkslib 9 - 11 25 % ammoniak 3,7 - 4,6	8,20 - 28,20	17,60 (500.000 i.e)
MAP	90	NaOH 0,7 MgO 3,0 H ₃ PO ₄ 7,3	0,55 - 1,1	Primair slib onbekend MAP-slib 19	13,50 - 29,40	13,20 (500.000 i.e)
Airlift reactor	90	NaOH 1,0 - 1,2 antischuim 0,01 - 0.02	6 - 8	-	12,40 - 24,70	12,60 (500.000 i.e)
Membraanbioreactor Nitraatroute	100	NaOH 0,74 - 1,1 CH ₃ OH 2,2 - 2,3 membranen	6,4 - 9	-	9,20 - 24,70	6,10 (500.000 i.e)
Membraanreactor Nitrietroute	100				8,60 - 24,30	5,50 (500.000 i.e.)

5.2 Evaluatie

Uit het onderzoek is naar voren gekomen dat het SHARON proces haalbaar is. Het is mogelijk gebleken over langere tijd een stabiele conversie van ammonium naar nitriet te verkrijgen. Het SHARON-proces is vooral daar toepasbaar voor deelstroombehandeling waar de effluentkwaliteit niet hoeft te voldoen aan hoge standaards. De efficiëntie neemt wel wat toe met een toenemende influentconcentratie. Het behalen van een hogere effluentkwaliteit is echter wel mogelijk met een geringe slibretentie of een iets langere verblijftijd (2 dagen i.p.v. 1 dag). In deze gevallen zal de stikstofeliminatie echter via nitraat verlopen. Dit betekent dat er 33 % meer beluchtingsenergie en 66 % meer CZV nodig is dan wanneer het proces via de nitrietroute verloopt.

Opschaalbaarheid

Het proces is eenvoudig opschaalbaar. De kinetiek kan eenvoudig op kleine schaal worden uitgezocht. Omdat het proces plaatsvindt in een goed gemengde tankreactor zijn opschaalregels goed bekend. De investeringskosten zijn relatief laag, het merendeel van de kosten van het proces zijn exploitatiekosten. Deze aspecten maken het mogelijk om snel, zonder al te grote risico's, tot implementatie van dit proces te komen.

Inpasbaarheid

Op bestaande rwzi's is veelal na de gistingstank een slibindikker aanwezig. In sommige gevallen is deze tank niet meer in gebruik omdat de ontwatering met centrifuges verloopt. De slibindickers hebben een volume dat ongeveer nodig is voor het SHARON proces, waardoor de investeringskosten nog lager kunnen uitvallen. Bij rwzi's waar nu het slib nog wordt ingedikt zou aan de optie van het gelijktijdig invoeren van centrifuges voor de ontwatering kunnen worden gedacht. Het SHARON proces heeft een relatief gering chemicaliënverbruik vergeleken met conventionele stikstofverwijderingsprocessen. Indien dit proces goed blijkt te functioneren zou het wellicht nuttig zijn om te trachten de stikstofopname in het slib te vergroten om zodoende meer stikstof in de deelstroom te kunnen behandelen. Deze optie is met name wenselijk indien de hoeveelheid CZV in het afvalwater de denitrificatie limiteert.

Onzekerheid

Onzekere aspecten aan het proces zijn de stabiliteit tijdens het ontbreken van influent en de temperatuurhuishouding. Door de relatief korte verblijftijd van het slib in de SHARON reactor kan het afwezig zijn van een influent een grote negatieve invloed hebben. Op het laboratorium is gebleken dat verstoringen in het proces relatief weinig effect hebben op de conversie in de reactor, maar de vertaalbaarheid van deze waarnemingen naar volle schaal is erg lastig. Bij het procesontwerp zal dus nagedacht moeten worden over dit aspect.

Indien de temperatuur rond 40°C komt, wordt het proces relatief gevoelig voor verstoringen. Aanbevolen wordt daarom het proces bij ongeveer 35° uit te voeren. Dit betekent dat de reactor gekoeld moet worden. De optie om te verdunnen met (koud) effluent van de hoofduivering leidt tot een verslechtering van de omzetting in het proces en is dus niet geschikt. Er zal dus via warmtewisselaars warmte uit de reactor moeten worden afgevoerd. Wellicht is het mogelijk dit te combineren met het opwarmen van het slib dat de gistingsinstallatie ingaat.

Duurzaamheid

Bij de behandeling van geconcentreerde stikstofstromen is het uit het oogpunt van duurzaamheid wenselijk om het ammonium terug te winnen. Enkele technieken zoals strippen maken dit mogelijk. Uit STOWA onderzoek blijkt dat dit tot hogere kosten leidt. Dit hoeft geen probleem te zijn. Het is echter wel nodig om een volledige afweging te maken tussen energie- en grondstofverbruik voor de terugwinning t.o.v. productie en eliminatie van ammonium.

Toekomst

Momenteel wordt zowel door het Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden als de Provincie Utrecht het SHARON proces nader onderzocht.

5.3 Conclusies

Het SHARON-proces waarbij nitrificatie en denitrificatie zonder slibretentie in dezelfde tank plaatsvinden, is een goede techniek om stikstofrijk warm afvalwater te behandelen.

De stikstofeliminatie kan stabiel via nitriet kan verlopen. Ten opzichte van systemen met slibretentie kan zodoende significant op energie en chemicalienkosten worden bespaard.

De effluentconcentratie wordt bepaald door de hydraulische verblijftijd en niet door de influentconcentratie.

Bij hoge temperaturen is de groeisnelheid van nitrietoxydeerders lager dan van ammoniumoxydeerders. Oxydatie tot nitraat kan hierdoor worden voorkomen door het beperken van de Aërobe hydraulische verblijftijd.

Bij temperaturen boven 40 °C wordt het proces instabiel.

De kosten van het proces voor de situatie op sluisjesdijk bedragen f 2,50 - f 3,20 per kg N-verwijderd. Deze kosten nemen af met een toenemende ammoniumconcentratie in het afvalwater. De kosten worden hoofdzakelijk bepaald door de exploitatiekosten.

Literatuurlijst

Anthonissen, A.C., Loehr, R.C., Prakasam, T.B.S., Srinath, E.G. (1976) Inhibition of nitrification by ammonia and nitrous acid. *JWCPF* 48(5): 835

Brouwer, M., Biologische stikstofverwijdering op Sluisjesdijk met het SHARON-proces. Eindrapport tweede fase opleiding BSDL, TUDelft, April 1995.

Dijk, L. van, Roncken, G.C.G. (1994) Combinatie van biologische afvalwaterzuivering en membraan-technologie. *H₂O* 27(2): 41

Groen, D.J., Lans, R.G.J.M. van der, Luyben, K.Ch.A.M. (1993) Scale dependence of mixing in bioreactors. *Proc. Int. Symp. on Bioreactor performance*, Helsingør, Denmark

Heijnen, J.J. (1993) Collegediktaat Biokinetiek, TU-Delft.

Holt, J.G. (hoofdredacteur) (1989) *Bergey's manual of systematic bacteriology*. 9th ed. Williams & Wilkins, Baltimore. *Het belangrijkste naslagwerk op het gebied van de taxonomie van prokaryoten*.

Huisman, J. (1993) Reservestoffen in bacteriën. Syntheseroutes, kinetische aspecten en toepassingen van polyhydroxyboterzuur en andere reservestoffen. Literatuurscriptie TU Delft.

Hunik, J.H., Meijer, J.G., Tramper, J. (1992) Kinetics of *Nitrosomonas europaea* at extreme substrate, product and salt concentrations. *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 37: 802

Hunik, J.H. (1993) Engineering aspects of nitrification with immobilized cells. Proefschrift Landbouw Universiteit Wageningen

Klop, J.M., Laar, J.F. van de (1993) Biologische stikstofverwijdering met behulp van een airlift- en fluid-bedreactor. Fabrieksvoorontwerp, FVO nr. 2974, TU-Delft.

Laanbroek, J.H., Gerards, S. (1993) Competition for limiting amounts of oxygen between *Nitrosomonas europaea* and *Nitrobacter winogradskyi* grown in mixed cultures. *Arch. Microbiol.* 159: 453

Lans, R.G.J.M. van der (1994) Gas-liquid interphase transport. In *Advanced course on Environmental Biotechnology 1994*. TU-Delft.

Perry, R.H. (1985) *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 50th ed., McGraw Hill Book Company, New York

Pot, M., (1995) STOWA-RWZI-2000 rapportage

Riet, K. van 't, Tramper, H. (1991) *Basic bioreactor design*. Marcel Dekker Inc. New York

Roels, J.A., Heijnen, J.J. (1980) Power dissipation and heat production in bubble columns: approach based on nonequilibrium thermodynamics. *Biotechnol. Bioeng.* 22: 2399

Suzuki, I., Dular, U., Kwok, S.C. (1974) Ammonia or ammonium ion as substrate for oxidation by *Nitrosomonas europaea* cells and extracts. *J.Bact.* 120 (1): 556

Vishniac, W., Santer, M. (1975) The *Thiobacilli*. *Bacteriol. Rev.* 21: 195-213

Wiesmann, U. (1994) Biological nitrogen removal from wastewater. In *Advances in Biochem. Eng./Biotechnol.* vol. 51. ed. by A. Fiechter. Springer-Verlag Berlin, New-York, pp 113-154.

Appendix A:
Influentkarakteristieken rejectiewater

INFLUENTCONCENTRATIES									INFLUENT VERHOUDINGEN		
DATUM	CZV [mg/l]	BZV [mg/l]	N-Kj [mg/l]	NH ₄ ⁺ -N [mg/l]	P _{tot} [mg/l]	SS [mg/l]	HCO ₃ ⁻ [mmol/l]	pH [-]	BZV/CZV	CZV/ N-Kj	NH ₄ ⁺ -N/ HCO ₃ ⁻
240194	1140	360	1205	1071	47	73	73	8	0.316	0.946	1.044
280194	850	290	1065	1077	25	83	82	8.1	0.341	0.798	0.941
310194	845	250	1060	1104	28	80	95	8.3	0.296	0.797	0.829
020294	955	280	1145	1063	28	63	79	8.4	0.293	0.834	1.957
040294	1650	580	1365	1232	56	250	70	8	0.352	1.209	1.264
070294	980	275	1165	1113	32	55	64	8.2	0.281	0.841	1.236
090294	1010	275	1215	1040	31	52	74	8.2	0.272	0.831	1.010
110294	1050	355	1115	1120	31	82	73	8.3	0.338	0.942	1.090
140294	1260	510	900	861	48	339	46	8.1	0.405	1.400	1.334
160294	1010	410	1185	1146	27	36	67	8.3	0.406	0.852	1.227
180294	980	420	1085	1050	40	48	62	8.1	0.429	0.903	1.213
210294	83	34	160	147	11	15	13	.1	0.410	0.519	0.820
230294	1240	600	145	37	28	172		7.3	0.484	8.552	
250294	1110	340	1215	1182	49	201	85	8	0.306	0.914	0.994
280294	830	225	1140	1044	35	190	76	8.5	0.271	0.728	0.985
020394	750	255	1050	955	30	147	71	8.7	0.340	0.714	0.960
040394	590	125	1025	978	24	222	90	8.4	0.212	0.576	0.774
070394	800	180	1195	1147	36	230	84	8.4	0.225	0.669	0.975
090394	870	200	1210	1197	34	164	88	8.4	0.230	0.719	0.977
110394	750	185	1050	964	32	165	60	8.4	0.247	0.714	1.154
140394	710	170	1130	1098	25	54	79	8.2	0.239	0.628	0.987
160394	755	215	1180	1121	28	104	27	8.2	0.285	0.640	2.478
180394	995	355	995	18	32	130	69	8.2	0.357	1.000	0.952
210394	935	245	1220	1109	33	71	82	8.2	0.262	0.766	0.968
230394	1010	265	1255	1191	44	58	84	7.9	0.262	0.805	1.014
250394	945	390	1165	1092	37	29	73	8	0.413	0.811	1.066
280394	1020	355	1225	1153	40	109	85	7.9	0.348	0.833	0.972

* [mol NH₄⁺-N/mol HCO₃⁻]

