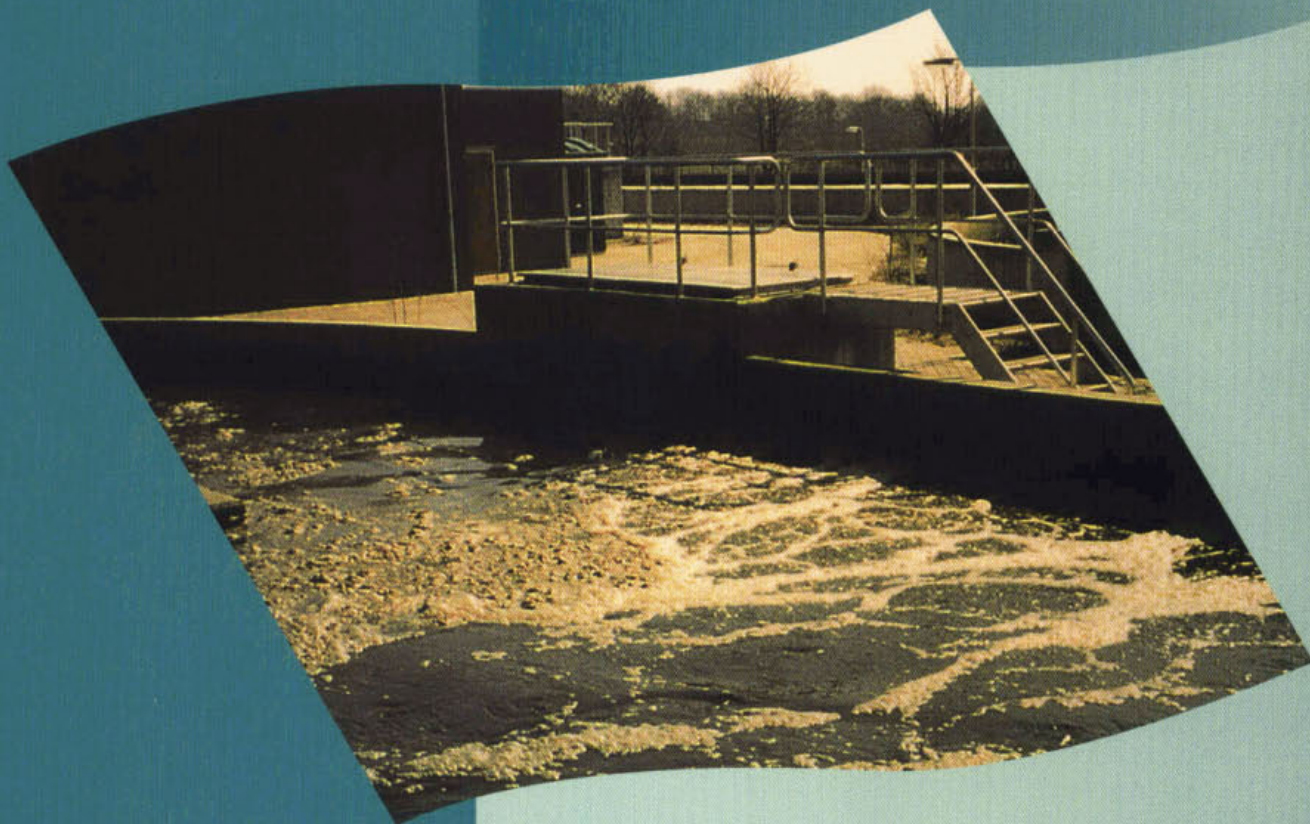


Stikstofverwijdering bij lage BZV/N- verhouding

*Haalbaarheid van biochemische en
fysisch-chemische processen*



97

31

Stikstofverwijdering bij lage BZV/N-verhouding
*Haalbaarheid van biochemische en
fysisch-chemische processen*

97 31

Arthur van Schendelstraat 816
Postbus 8090, 3503 RB Utrecht
Telefoon 030 232 11 99
Fax 030 232 17 66

Publicaties en het publicatie-
overzicht van de STOWA kunt u
uitsluitend bestellen bij:
Hageman Verpakkers BV
Postbus 281
2700 AC Zoetermeer
tel. 079 - 361 11 88
fax 079 - 361 39 27
o.v.v. ISBN- of bestelnummer en
een duidelijk afleveradres.
ISBN 90.74476.93.7

Inhoudsopgave

Ten geleide		1
Samenvatting		3
1	Introductie	5
1.1	Probleemdefinitie en aanpak van de studie	5
1.1.1	Inleiding	5
1.1.2	Probleemstelling	5
1.1.3	Aanpak	6
1.2	Afvalwater en referentieproces	7
2	Inventarisatie van technieken voor ammonium- en nitraatstikstofverwijdering	9
2.1	Fysische technieken	9
2.1.1	Ammoniakstrippen	9
2.1.2	Membraanfiltratie	17
2.1.3	Elektrodialyse	22
2.2	Chemische technieken	26
2.2.1	Precipitatie	26
2.2.2	Reductie	29
2.2.3	Oxydatie	30
2.3	Fysisch/chemische technieken	31
2.3.1	Ionenuisseling	31
2.4	Biochemische technieken	37
2.4.1	Autotrofe denitrificatie met waterstof	37
2.4.2	Autotrofe denitrificatie met elementaire zwavel en zwavelverbindingen	41
2.4.3	Anammox-proces	48
3	Oriëntatie op mogelijke processen	49
3.1	Inleiding	49
3.2	Ammoniumverwijdering uit ruw of bezonken afvalwater ter verhoging van de BZV/N-verhouding	49
3.3	Biologische zuivering zonder nitrificatie met ammoniumverwijdering als nabehandeling	50
3.4	Biologische zuivering met nitrificatie en nitraatverwijdering als nabehandeling	51
4	Ontwerp en kosten van de actief-slibgedeelten	51
4.1	Inleiding	53
4.2	Tankvolumes van het actief-slibgedeelte	53
4.3	Stichtingskosten van de actief-slibgedeelten	56
4.4	Bedrijfskosten	57

5	Kosten van ammoniumverwijdering als voorbehandeling	59
5.1	Inleiding	59
5.2	Ontwerp en kosten van precipitatie	59
5.3	Ontwerp en kosten van ammoniakstrippen	60
5.4	Ontwerp en kosten van kationenwisseling	61
6	Kosten van ammoniumverwijdering als nabehandeling	65
7	Kosten van nitraatverwijdering als nabehandeling	67
7.1	Inleiding	67
7.2	Ontwerp en kosten van anionenwisseling	67
7.3	Ontwerp en kosten van elektrodialyse	68
7.4	Ontwerp en kosten van membraanfiltratie	69
7.5	Ontwerp en kosten van autotrofe denitrificatie met waterstof	70
7.6	Ontwerp en kosten van autotrofe denitrificatie met zwavel	71
8	Kostenvergelijking	73
8.1	Investeringskosten en jaarlijkse kosten	73
8.2	Kostentechnische evaluatie	76
8.3	Invloed van enkele specifieke factoren	76
8.3.1	Invloed voorbezinktank	76
8.3.2	Hergebruik van geproduceerd water	77
8.3.3	Invloed van de methanolprijs	77
8.3.4	Invloed van de concentratie van het afvalwater	77
8.3.5	Invloed van de brijnverwerking bij de ionenwisselingsprocessen	78
9	Slotbeschouwing	79
	Literatuur	83
	Bijlage A	89
	Bijlage B	91
	Bijlage C	95
	Bijlage D	101
	Bijlage E	105
	Bijlage F	107

Ten geleide

Na omzetting van organische en anorganische stikstof door micro-organismen naar ammonium, is nitrificatie en denitrificatie *de* klassieke route voor stikstofverwijdering. De nitrificatie - de oxydatie van ammonium naar nitraat - is een uniek biochemisch proces, waarvoor naar verwachting geen alternatieven zullen zijn.

Anders ligt dit voor de denitrificatie, waarvoor bij de klassieke route een koolstofbron als elektronen-donor nodig is. In theorie is een BZV/N-verhouding van 2 in de aanvoer van de beluchtingstank voldoende voor een volledige denitrificatie, hoewel de praktijk veiligheidshalve een verhouding van 3 à 4 aanhoudt.

Door verschillende oorzaken kan in een zuiveringsproces de BZV/N-verhouding te laag zijn, zodat voor een goede stikstofverwijdering extra koolstofbron gedoseerd moet worden, een kostenverhogende factor, mede door de toenemende slibproductie.

In het thans voorliggende rapport zijn alternatieven voor de koolstofdenitrificatie geïnventariseerd en geëvalueerd op hun inpasbaarheid in het totale zuiveringsproces en op de globale kosten waarmee dit gepaard gaat. De alternatieve processen betreffen naast enkele biochemische processen met andere elektronendonoren dan koolstof, met name fysisch-chemische processen voor ammoniumverwijdering.

Het onderzoek werd door het bestuur van de STOWA ondergebracht bij de Technische Universiteit Delft, Faculteit der Civiele Techniek, sectie Gezondheidstechniek (projectteam bestaande uit prof.ir. J.H.J.M. van de Graaf, dr.ir. Th.J. Nieuwstad, ir. J.W. Bonekamp en mw. ir. M.M.M. Bolsius). Het project werd namens de STOWA begeleid door een commissie bestaande uit ir. C. Kerstens (voorzitter), ir. M.M.A. Bentvelsen, ir. B.A. Bult, mw. dr. M.M.A. Ferdinandy, dr.ir. A. Klapwijk, ing. A.A.J.C. Schellen, ir. P.C. Stamperius en ir. A. Mulder (technisch secretaris).

Utrecht, augustus 1997

De directeur van de STOWA

drs. J.F. Noorthoorn van der Kruijff

Samenvatting

De verwijdering van stikstofverbindingen uit afvalwater vindt doorgaans plaats in twee stappen. Eerst wordt ammoniumstikstof door autotrofe organismen geoxideerd tot nitraat, de nitrificatie. Daarna wordt door heterotrofe organismen nitraat tot moleculaire stikstof gereduceerd. Om deze zogenaamde conventionele stikstofverwijdering goed te laten verlopen moet aan een aantal voorwaarden worden voldaan. Eén daarvan is het in voldoende mate aanwezig zijn van een koolstofbron die dient als grondstof voor de celsynthese en als elektronendonor bij de nitraatreductie.

De hoeveelheid beschikbare koolstof in het afvalwater wordt vaak uitgedrukt in verhouding tot de hoeveelheid aanwezige stikstof. Dit wordt de BZV/N-verhouding genoemd, waarbij BZV staat voor het Biochemisch ZuurstofVerbruik ($\text{mg O}_2/\text{l}$) en N voor de concentratie stikstof(verbindingen) in mg N/l . De BZV is een indicatie voor de concentratie van organische koolstofverbindingen. Indien de BZV/N-verhouding voldoende groot is (in de praktijk 3 à 4) kan bij een goed geconfigureerd proces - zoals voordennitrificatie met recirculatie - een zodanige stikstofverwijdering behaald worden dat de stikstofconcentratie in het effluent voldoet aan de wettelijke eisen.

Bij een te lage BZV/N-verhouding in het ruwe of voorbezonden afvalwater kan een extra koolstofbron worden toegevoegd om voldoende stikstof te kunnen verwijderen. Een dergelijk proces wordt koolstofdenitrificatie genoemd. Nadelen van het gebruik van een koolstofbron zijn het verbruik van chemicaliën, de toenemende slibproductie en eventueel ook het afnemende zuiveringsresultaat.

De doelstelling van dit onderzoek is om alternatieven voor de koolstofdenitrificatie te inventariseren en te evalueren. Hierbij geldt de koolstofdenitrificatie als referentieproces.

Aannemende dat biologische behandeling altijd nodig zal blijven om de organische stoffen uit het afvalwater te verwijderen, kunnen de volgende mogelijkheden als alternatief voor koolstofdenitrificatie worden genoemd:

- In een voorbehandelingstrap NH_4^+ -N langs niet biologische weg uit het ruwe of bezonden afvalwater verwijderen tot een zodanig lage concentratie dat voor een opvolgend proces weer aan de BZV/N-verhouding voor denitrificatie kan worden voldaan.
- Het afvalwater biologisch zuiveren maar niet nitrificeren en de NH_4^+ -N in een nabehandelingstrap langs niet biologische weg uit het gezuiverde afvalwater verwijderen.
- Het afvalwater biologisch zuiveren en met de beschikbare BZV de stikstof zo ver mogelijk verwijderen en daarna het restant nitraat in een nabehandelingstrap uit het genitrificeerde effluent verwijderen.

Voor deze alternatieven zijn de mogelijke verwijderingstechnieken geïnventariseerd. Daarna is nagegaan hoe die technieken in het totale zuiveringsproces

zouden kunnen worden ingepast en met welke globaal berekende kosten dit gepaard gaat. Uit de inventarisatie is gebleken dat de volgende technieken beschikbaar zijn om ammonium in voorbehandeling of in nabehandeling te verwijderen:

- Precipitatie als magnesium-ammoniumfosfaat (MAP)
- Ammoniak strippen met lucht of stoom
- Ionenwisselen met een synthetische kationenwisselaar of met een natuurlijke zeoliet

Nitraat zou in nabehandeling verwijderd kunnen worden door:

- Ionenwisseling met een anionenwisselaar
- Elektrodialyse
- Membraanfiltratie
- Autotrofe denitrificatie met waterstof
- Autotrofe denitrificatie met elementaire zwavel of zwavelverbindingen

Uit een globale berekening voor de verschillende totale processen blijkt dat processen met ionenwisseling van ammonium- of nitraationen in voor- of nabehandeling qua jaarlijkse totale kosten (680 tot 1580 kf exclusief brijnverwerking) vergelijkbaar zijn met het referentieproces (800 kf). Voor alle andere mogelijkheden zijn zowel de kapitaalslasten als de bedrijfskosten zo hoog dat niet is te verwachten dat zij op korte termijn door optimalisatie qua kosten concurrerend zouden kunnen worden.

Wanneer voor de ionenwisselingsprocessen een goede biologische regeneratieprocedure ontwikkeld zou kunnen worden, bestaande uit nitrificatie van de gebonden ammoniumstikstof en denitrificatie van de door nitrificatie gevormde of door uitwisseling gebonden nitraatstikstof, wordt het probleem van de verwerking van de brijn aanzienlijk verkleind en de aantrekkelijkheid van ionenwisseling als alternatieve stikstofverwijderingsmethode verder verhoogd. Aangezien de stand van kennis en ervaring op dit gebied beperkt is maar zich in het buitenland momenteel enkele zeer interessante ontwikkelingen voordoen, lijkt het zinvol om nader aandacht te besteden aan deze technologie. Punten van onderzoek zouden kunnen zijn de biologische regeneratie van de ionenwisselaars, de levensduur van de wisselaars bij gebruik in afvalwater en de brijnverwerking.

1 Introductie

1.1 Probleemdefinitie en aanpak van de studie

1.1.1 Inleiding

De verwijdering van stikstofverbindingen uit afvalwater in een actief-slibproces vindt plaats in twee stappen. Eerst wordt in een zuurstofrijke omgeving ammonium door autotrofe organismen omgezet tot nitraat, de nitrificatie. Vervolgens wordt door heterotrofe organismen nitraat in een zuurstofarme omgeving gereduceerd tot moleculaire stikstof. Om deze zogenaamde conventionele stikstofverwijdering te kunnen laten verlopen moet aan een aantal voorwaarden worden voldaan. Eén daarvan is het in voldoende mate aanwezig zijn van een koolstofbron in de vorm van BZV, die dient als bouwstof voor de denitrificerende organismen en als elektronendonor bij de reductie van nitraat tot moleculaire stikstof. Een andere voorwaarde is dat het actief-slibproces zo is ontworpen dat het water op een geordende wijze aan zuurstofrijke en zuurstofarme condities wordt onderworpen. In een goed lopend proces is zo een totaal-stikstofconcentratie in het effluent beneden 10 mg N/l haalbaar. Voorwaarde is wel dat de BZV/N-verhouding minstens 4 bedraagt. Hoewel in theorie een BZV/N-verhouding van 2 nog juist voldoende is, zijn hiermee in de praktijk geen lage stikstofconcentraties in het effluent te bereiken.

Aangezien er een tendens is waar te nemen dat de BZV/N-verhouding in afvalwater afneemt, zou er een moment kunnen komen dat de stikstof niet meer in voldoende mate langs biologische weg in een actief-slibstelsel uit het afvalwater kan worden verwijderd. Hoewel er veel onderzoek is verricht naar de toevoeging van externe koolstofbronnen zoals methanol ter verhoging van de BZV/N-verhouding van het afvalwater, is het niet duidelijk waar dit daadwerkelijk wordt toegepast. In principe kan de BZV/N-verhouding ook worden aangepast door de stikstofconcentratie in het binnenkomende water te verlagen. In de praktijk zijn daar echter geen voorbeelden van te vinden.

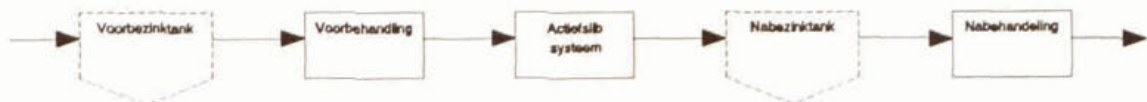
1.1.2 Probleemstelling

De vraag is nu of er, als aanvulling op een actief-slibstelsel, methoden zijn te bedenken volgens welke zonder toevoegen van een extra koolstofbron voldoende stikstof uit afvalwater verwijderd kan worden om in het effluent ten hoogste 10 mg N/l te laten resteren. Extra voorwaarde is dat die alternatieve processen qua kosten concurrerend zijn of op termijn zouden kunnen worden met het proces waarbij methanol als extra BZV wordt toegevoegd.

Het doel van het onderzoek is om, na een inventarisatie van methoden om stikstof uit water te verwijderen, de technische en economische haalbaarheid van deze methoden globaal te evalueren en vast te stellen welke processen in aanmerking zouden kunnen komen voor verdere bestudering en ontwikkeling. Er is hierbij van uitgegaan dat een actief-slibstelsel in alle gevallen de basis van de totale zuiveringsinrichting zal moeten vormen. Er is dus niet gezocht naar volledig alternatieve zuiveringsprocessen.

1.1.3 Aanpak

Als basis van het onderzoek geldt dat er via het actief-slibproces een groot deel van de aangeboden stikstof kan worden verwijderd. Vanwege de ongunstige BZV/N-verhouding wordt niet alle stikstof geëlimineerd en resteert er een aanzienlijk deel als ammonium of als nitraat. In principe kan er voor gekozen worden om het teveel aan stikstof te verwijderen voor of na het actief-slibgedeelte, verder aan te duiden met respectievelijk voorbehandeling en nabehandeling. Eventueel zou zelfs voor een voor- en een nabehandeling gekozen kunnen worden. Schematisch ziet het proces er dan uit als in figuur 1.



Figuur 1 Basisschema voorbehandeling en nabehandeling voor stikstofverwijdering.

De bij het actief-slibstelsel behorende nabezinktank is gestippeld weergegeven omdat dit onderdeel altijd aanwezig zal zijn en bovendien vrijwel steeds even groot en even duur zal zijn. De voorbezinktank is eveneens gestippeld weergegeven omdat de latere berekeningen processen omvatten die soms wel en soms niet een voorbezinktank omvatten.

Voorbehandeling is geplaatst na de voorbezinktank omdat voorbehandeling van ruw afvalwater vaak veel moeilijker zal zijn dan van voorbezonden water. De nabehandeling is altijd geplaatst na de nabezinking.

Voorbehandeling betekent hier dat de stikstofconcentratie vóór het actief-slibstelsel zodanig wordt verlaagd dat het actief-slibgedeelte met een gunstige BZV/N-verhouding gaat werken. Aangezien in het ruwe influent de stikstof met name in de vorm van ammonium aanwezig is gaat het hier om methoden om ammonium te verwijderen.

Nabehandeling betekent hier dat de stikstofconcentratie in het effluent van de actief-slibbehandeling nog moet worden verlaagd tot de effluenteis. Er zijn nu twee mogelijkheden:

Ammonium blijft over als er gekozen wordt voor een hoogbelaste biologische stap waarbij alleen het BZV wordt omgezet en de Kj-stikstof als ammonium overblijft in het effluent en daaruit met de alternatieve methode verwijderd zal gaan worden. In dit geval vindt bewust geen nitrificatie en/of denitrificatie plaats in het actief-slibgedeelte.

Nitraat blijft over na een actief-slibstelsel waarbij met het beschikbare BZV zoveel mogelijk stikstof langs biologische weg wordt verwijderd. Het effluent zal dan goed genitrificeerd zijn maar nog wel vrij veel nitraat bevatten.

Door middel van literatuuronderzoek zijn de mogelijke methoden om ammonium- of nitraatstikstof uit water te verwijderen geïnventariseerd. Met name in de drinkwaterwereld blijkt een aantal bruikbare processen onderzocht te zijn. Vervolgens is door het maken van globale ontwerpen en kostenberekeningen voor de volledige processen, inclusief het altijd voorkomende actief-slibgedeelte, nagegaan welke processen perspectief bieden voor verdere ontwikkeling.

1.2 Afvalwater en referentieproces

Voor het afvalwater moeten aannames worden gedaan. Er wordt uitgegaan van een situatie waarin de BZV/N-verhouding in het binnenkomende water met 2 qua stikstofverwijdering ongunstig is voor alleen een actief-slibbehandeling. Ook wordt er uitgegaan van een bepaald debiet dat maatgevend is voor een gemiddelde Nederlandse situatie. De gegevens van het *referentieafvalwater* zijn:

Dagafvoer	10.000	m ³ /d
Droogweerafvoer	900	m ³ /h
BZV	150	mg/l
N-Kj-concentratie	75	mg/l

De droogweerafvoer is berekend uit de dagafvoer gedeeld door 11. Als de alternatieve processen op dit debiet worden ontworpen, mag verwacht worden dat de debietschommelingen over de dag opgevangen kunnen worden. Bovendien kan door deze aanpak een regenweeraanvoer tot ruim tweemaal de dagaanvoer verwerkt worden, mits er geen al te grote pieken in het debiet optreden.

Er is voor gekozen om de kosten van de alternatieve processen te vergelijken met die van een representatief actief-slibstelsel met voordennitrificatie waarbij de BZV/N-verhouding wordt verhoogd tot 4 door methanol als externe koolstofbron te doseren. Dit proces wordt het referentieproces genoemd.

Voordat er ontworpen kan worden is er een overzicht nodig van wat de verschillende in figuur 1 weergegeven onderdelen moeten verwijderen. In tabel 1 is een overzicht van de concentraties gegeven die in de verschillende fasen gelden. Daaruit kan worden afgeleid wat een voorbehandeling, het actief-slibgedeelte en een nabehandeling in verschillende configuraties moeten presteren ten aanzien van stikstof- en BZV-verwijdering. Hierbij wordt uitgegaan van de ongunstige situatie met een BZV/N-verhouding van 2 (150 mg/l : 75 mg/l) en het feit dat het actief-slibgedeelte bij een BZV/N-verhouding van 4 wel goed zou presteren. De effluenteis voor stikstof is 10 mg N/l totaal, waarvan in alle gevallen is aangenomen dat hier 2 mg N/l organisch gebonden stikstof bij is inbegrepen en wel in de N-Kj-fractie.

Tabel 1 Globale waarden van de stikstofconcentraties (mg N/l) en BZV (mg/l) in verschillende stromen bij BZV/N = 2 in influent.

Proces en code	Influent		Na voorbehandeling		Na actief-slibgedeelte			Na nabehandeling		
	N-Kj	BZV	N-Kj	BZV	N-Kj ¹	NO ₃ ⁻	BZV	N-Kj ¹	NO ₃ ⁻	BZV
Referentieproces: a.s. ² met methanoldosering (RefPro)	75	150	nvt	nvt	5	5	10	nvt	nvt	nvt
a.s. met nabehandeling nitraatverwijdering ³ (NO3Na)	75	150	nvt	nvt	5	37,5	10	5	5	10
a.s. met voorbehandeling ammoniumverwijdering ⁴ (NH4Voor)	75	150	37,5	150	5	5	10	nvt	nvt	nvt
a.s. met nabehandeling ammoniumverwijdering ⁵ (NH4Na)	75	150	nvt	nvt	69	1	10	9	1	10

¹ inclusief 2 mg N/l organisch gebonden stikstof

² a.s. = actief-slib

³ er wordt zoveel mogelijk stikstof biologisch verwijderd

⁴ verhoging BZV/N van 2 tot 4 door N-verwijdering

⁵ hoogbelast, stel nitraatvorming 1 mg N/l, gedeeltelijke inbouw N in slib

Het actief-slibgedeelte heeft blijkens deze tabel telkens een andere functie. Als er een voorbehandeling heeft plaatsgevonden is in principe alle BZV nog aanwezig en moet het actief-slibgedeelte dus BZV en stikstof tot de effluenteis verwijderen. Hiertoe zou een voordennitrificatiesysteem kunnen worden toegepast. Als een nabehandeling na het actief-slibgedeelte het overschot nitraat verwijdert tot de effluenteis, heeft het actief-slibgedeelte de taak om het BZV te verwijderen tot de effluenteis en de stikstof zo ver mogelijk te verwijderen en in ieder geval volledig te nitrificeren zodat er nitraat overblijft en ammonium tot de effluenteis is verwijderd. Een voordennitrificatiesysteem zou deze functie kunnen vervullen. Als de nabehandeling uit verwijdering van ammonium bestaat zal het actief-slibgedeelte niet moeten nitrificeren maar wel het BZV verwijderen tot de effluenteis. Het actief-slibgedeelte kan dan op een relatief hoge slibbelasting worden ontworpen.

Bij de werkelijk te verwijderen hoeveelheid stikstof zal nog rekening moeten worden gehouden met de inbouw in het slib. Inbouw wordt gesteld op 10 mg N/l bij BZV = 300 mg/l (referentieproces, inclusief de methanol) en op 5 mg N/l bij BZV = 150 mg/l (overige processen). Voor de berekening van de zuurstofbehoefte (bijlage B) is het van belang te weten hoeveel stikstof aan de diverse omzettingen wordt onderworpen.

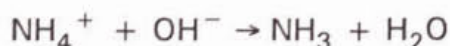
2 Inventarisatie van technieken voor ammonium- en nitraatstikstofverwijdering

2.1 Fysische technieken

2.1.1 Ammoniakstrippen

Principe

Het stripproces wordt gebruikt om vluchtige gassen, zoals ammoniak (NH_3), uit de vloeistoffase te verwijderen. Dit wordt gedaan door stoom, lucht of een ander gas door de vloeistof te blazen [Noyes, 1994]. Door het concentratieverschil tussen de vloeistoffase en de gasfase diffundeert het ammoniak naar de gasfase. De snelheid waarmee het ammoniak uit de vloeistoffase kan worden verwijderd, is sterk afhankelijk van zowel de pH als de temperatuur. In een waterige oplossing stelt zich het volgende evenwicht in:



De pH en de temperatuur bepalen de ligging van het evenwicht [Rautenbach *et al.*, 1994] welke wordt beschreven met de volgende formule:

$$\text{NH}_3\text{-N} = \text{NH}_4^+\text{-N} * \frac{10^{\text{pH}}}{e^{\left(\frac{6344}{273 + T}\right)} + 10^{\text{pH}}} \quad (2.1)$$

waarin:

$\text{NH}_3\text{-N}$	ammoniakstikstofconcentratie [mg/l]
$\text{NH}_4^+\text{-N}$	ammoniumstikstofconcentratie [mg/l]
pH	zuurgraad [-]
T	systeemtemperatuur [$^{\circ}\text{C}$]

Uit formule 2.1 blijkt dat hoe hoger de temperatuur en de pH, des te meer het evenwicht naar het gasvormige ammoniak verschuift.

Het strippen kan worden gezien als een evenwicht tussen de gas- en de waterfase dat zich opnieuw instelt. De uitwisseling vindt plaats in een evenwichtstrap. Afhankelijk van het gewenste scheidingsrendement wordt een aantal evenwichtstrappen achter elkaar geschakeld tot een stripkolom. Het aantal benodigde trappen wordt ook wel aangegeven met het NTU-getal (Number of Transfer Units). Het NTU-getal is te berekenen met de volgende formule [Bunert *et al.*, 1995]:

$$NTU = \frac{\ln\left[\left(1 - \frac{1}{S}\right) * \left(\frac{X_{\text{ink}} - X_{\text{uit}}^*}{X_{\text{uit}} - X_{\text{uit}}^*}\right) + \frac{1}{S}\right]}{1 - \frac{1}{S}} \quad (2.2)$$

waarin:

NTU	Number of Transfer Units [-]
S	scheidingsfactor [-]
X_{ink}	molverhouding inkomende waterfase [mol/mol]
X_{uit}^*	molverhouding uitgaande waterfase bij fasenevenwicht [mol/mol]
X_{uit}	molverhouding uitgaande waterfase [mol/mol]

De scheidingsfactor geeft de grootte aan van de verhouding aan oplosbare stof in de gas- en waterfase en is een maat voor de productiviteit per evenwichtstrap. De scheidingsfactor kan worden beschreven met de volgende formule [Bunert *et al.*, 1995]:

$$S = \frac{H_{\text{NH}_3}}{p_{\text{gez}}} * \frac{G}{L} \quad (2.3)$$

waarin:

S	scheidingsfactor [-]
H_{NH_3}	constante van Henry voor ammoniak [Pa]
p_{gez}	gezamenlijke druk of systeemdruk [Pa]
G	molstroom van de gasfase [mol/s]
L	molstroom van de vloeistoffase [mol/s]

De theoretisch minimaal benodigde hoogte van een evenwichtstrap wordt HTU (Height of one Transfer Unit) genoemd. Deze kan worden beschreven met de volgende formule [Bunert *et al.*, 1995]:

$$HTU = \frac{L}{k_L * a * A_{\text{kol}}} \quad (2.4)$$

waarin:

HTU	Height of one Transfer Unit [m]
L	molstroom van de vloeistoffase [mol/s]
k_L	stofovergangscoefficient [mol/(s*m ²)]
a	fasengrensvlak betrokken op uitwisselingsvolume [m ² /m ³]
A_{kol}	oppervlakte dwarsdoorsnede kolom [m ²]

De HTU-waarde is afhankelijk van het type pakking. Deze waarde is veelal bekend bij de leverancier van de pakking [STOWA, 1995¹]. De totaal benodigde hoogte van de striptoren wordt gegeven door:

$$H_{\text{tot}} = \text{NTU} * \text{HTU} \quad (2.5)$$

waarin:

H_{tot} hoogte totale striptoren [m]

Naast de hierboven beschreven factoren die invloed hebben op het rendement van het stripproces kan ook worden genoemd de hoeveelheid stripmedium (lucht, stoom) die per volume-eenheid water door de stripkolom wordt gevoerd [Halling-Sørensen en Jørgensen, 1993]. De in de literatuur beschreven minimaal benodigde hoeveelheid lucht loopt uiteen van $10 \text{ m}^3/\text{m}^3$ tot $6000 \text{ m}^3/\text{m}^3$ [Pöpel, 1974]. De grote spreiding hierin wordt voornamelijk veroorzaakt door de ammoniakconcentratie in het influent en de gewenste eindconcentratie ervan in het effluent. Bij een hoge influentconcentratie is het concentratieverschil (deficit) met de doorstromende lucht groot. De uitwisseling zal hierdoor snel plaatsvinden en er is minder lucht nodig. Bij een klein deficit is de uitwisselingssnelheid laag en zal, om eenzelfde hoeveelheid ammoniak uit het water te verwijderen, meer stripmedium benodigd zijn. Dit wordt voor lucht uitgedrukt in de R/Q-factor ($\text{m}^3_{\text{lucht}}/\text{m}^3_{\text{water}}$), voor stoom in de V/L factor ($\text{kg}_{\text{stoom}}/\text{m}^3_{\text{water}}$).

Door het verhogen van de pH ontstaat het risico op neerslaan van calciumcarbonaat. Dit wordt scaling genoemd. Scaling kan er toe leiden dat leidingen en installaties verstopt raken. Scaling kan worden voorkomen door CO_2 uit water en stripmedium te verwijderen.

De bekendste uitvoeringsvormen van het ammoniakstripproces zijn het luchtstrip- en het stoomstripproces. Voor het luchtstripproces bestaan er verschillende soorten installaties, zoals de diffuse beluchter, de cross-flow toren en de Packed Tower Aerator (PTA) [Kavanaugh en Rhodes Trussell, 1980]. De PTA, die het meest wordt toegepast, is een toren gepakt met een vulmateriaal met een hoog specifiek oppervlak. De PTA wordt vrijwel altijd tegenstrooms bedreven. Hierbij wordt het te strippen water boven in de toren ingevoerd en de striplucht onderin. Deze werkwijze heeft als voordeel dat er een grote lucht/water-verhouding toegepast kan worden waarbij een groot uitwisselingsoppervlak ontstaat. Daarnaast kunnen eventuele emissies goed gecontroleerd worden. De belangrijkste onderdelen van de PTA zijn de kolom, de pakking, de ventilator voor luchttoevoer, de waterpomp en meet- en regelinstrumentarium. Het luchtstripproces is vrij gevoelig voor lage temperaturen. Zo is het praktisch onmogelijk om beneden temperaturen van 5 à 7°C te werken [Halling-Sørensen en Jørgensen, 1993]. De oplosbaarheid van ammoniak wordt dan te groot en er ontstaat kans op bevriezing. Vanwege deze problemen dient de striplucht te worden verwarmd of moet de gehele installatie geïsoleerd worden opgesteld. Na het strippen dient de ammoniakrijke lucht gezuiverd te worden. Hiertoe kan in een scrubber de ammoniakrijke lucht in tegenstroom door zwavelzuur- of fosforzuuroplossing worden geleid [STOWA, 1995²]. Hierdoor ontstaat ammoniumsulfaat of -fosfaat, een zout dat handmatig kan worden afgelaten. De gezuiverde lucht wordt weer teruggevoerd naar de striptoren waarmee wordt voorkomen dat steeds opnieuw CO_2 (scaling) wordt ingevoerd.

Het stoomstripproces wordt meestal uitgevoerd als een continu proces in een gepakte toren [Noyes, 1994]. Het voorverwarmde water wordt boven in de toren ingevoerd en loopt naar beneden waarbij het in contact komt met de stijgende stoom. Door de pakking wordt het specifiek oppervlak in de kolom vergroot. De pH dient voor dit proces te worden verhoogd tot ca. 11 [STOWA, 1995¹]. Hiertoe wordt bijvoorbeeld kalkmelk aan de waterfase toegevoegd. Dit heeft tevens tot gevolg dat de in het water aanwezige CO_3^{2-} en HCO_3^- neerslaat waardoor scaling in de reactor wordt voorkomen.

Om een bruikbaar eindproduct te verkrijgen wordt de stoom gecondenseerd waarna in een rectificeerkolom de ammoniakoplossing wordt verwarmd. Hierdoor ontstaat een geconcentreerde oplossing, zogenaamd ammoniakaal water. Er bestaan hiervoor diverse afzetmogelijkheden zoals hulpstof bij DeNox-installaties en als grondstof voor de kunstmestindustrie [STOWA, 1995³]. Ten opzichte van het luchtstripproces kan een stoomstripinstallatie compacter worden uitgevoerd. Ook is er minder stoom nodig aangezien de affiniteit van ammoniak voor stoom groter is dan voor lucht. Wel is het ontwerp van een stoomstripinstallatie kritischer en is er kans op fouling [Noyes, 1994].

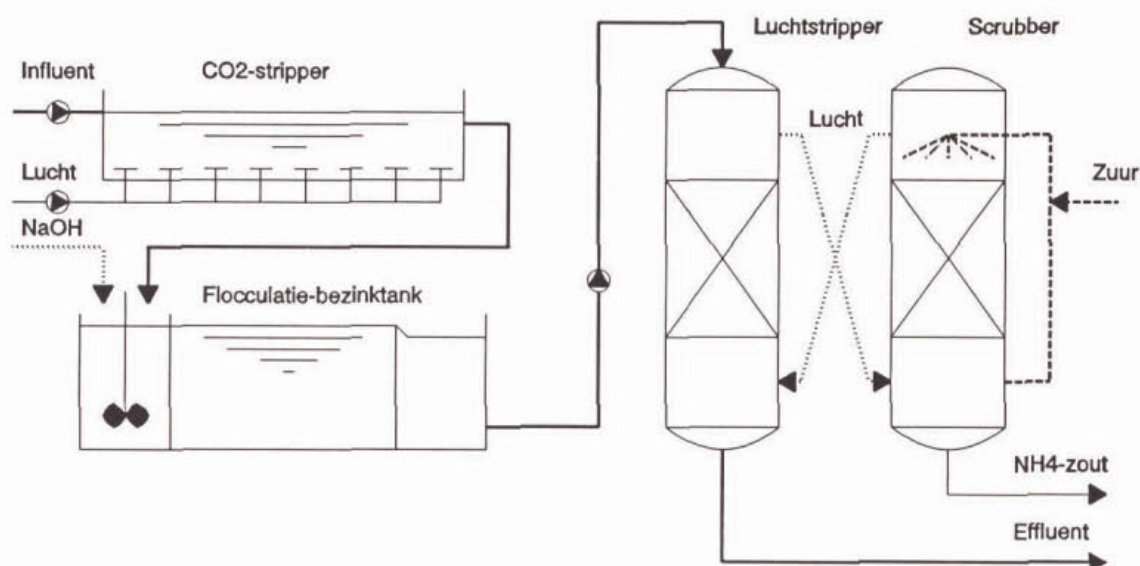
Toepassing in de praktijk

Ammoniakstrippen wordt incidenteel in de praktijk toegepast, zowel met lucht als met stoom. Voorbeelden zijn de ammoniumverwijdering uit retourwater van de slibverwerking, behandeling van dierlijke mest, behandeling van ammoniakrijke afvalwaterstromen in de industrie en behandeling van percolatiewater van vuilstortplaatsen. De stikstofconcentratie in dergelijke stromen is doorgaans veel hoger dan in huishoudelijk afvalwater. Hieronder worden enkele specifieke toepassingen besproken.

In het kader van het onderzoekprogramma "Behandeling van stikstofrijke retourstromen op rioolwaterzuiveringsinrichtingen" van de STOWA is praktijkonderzoek uitgevoerd met lucht- en stoomstripinstallaties [STOWA, 1995¹], [STOWA, 1995²].

Het onderzoek met de luchtstripinstallatie is uitgevoerd bij de RWZI Utrecht [STOWA, 1995²]. De opbouw van de installatie is als volgt. Een voorbehandeling, bestaande uit een CO_2 -stripinstallatie en een flocculatie/precipitatieëenheid, waarin loog aan het water wordt toegevoegd, brengt het influent op de juiste pH. Een stripkolom, waarin het uitwisselingsproces plaatsvindt en een scrubber, waarmee de ammoniak in de striplucht met een zuuroplossing wordt uitgewassen. Deze scrubber is in een verdere fase van het onderzoek vervangen door een katalytische verbrandingsinstallatie. Bij verbranding wordt de ammoniak verwijderd door omzetting in stikstof en water. Een processchema van de proefinstallatie wordt gegeven in figuur 2.

Er zijn bij deze installatie verschillende tests uitgevoerd waarbij onder andere de temperatuur, de stikstofconcentratie in het influent, de lucht/water-verhouding en de pH zijn gevarieerd. In tabel 2 wordt een overzicht gegeven van de gevarieerde procescondities op het striprendement [STOWA, 1995²]. Uit deze



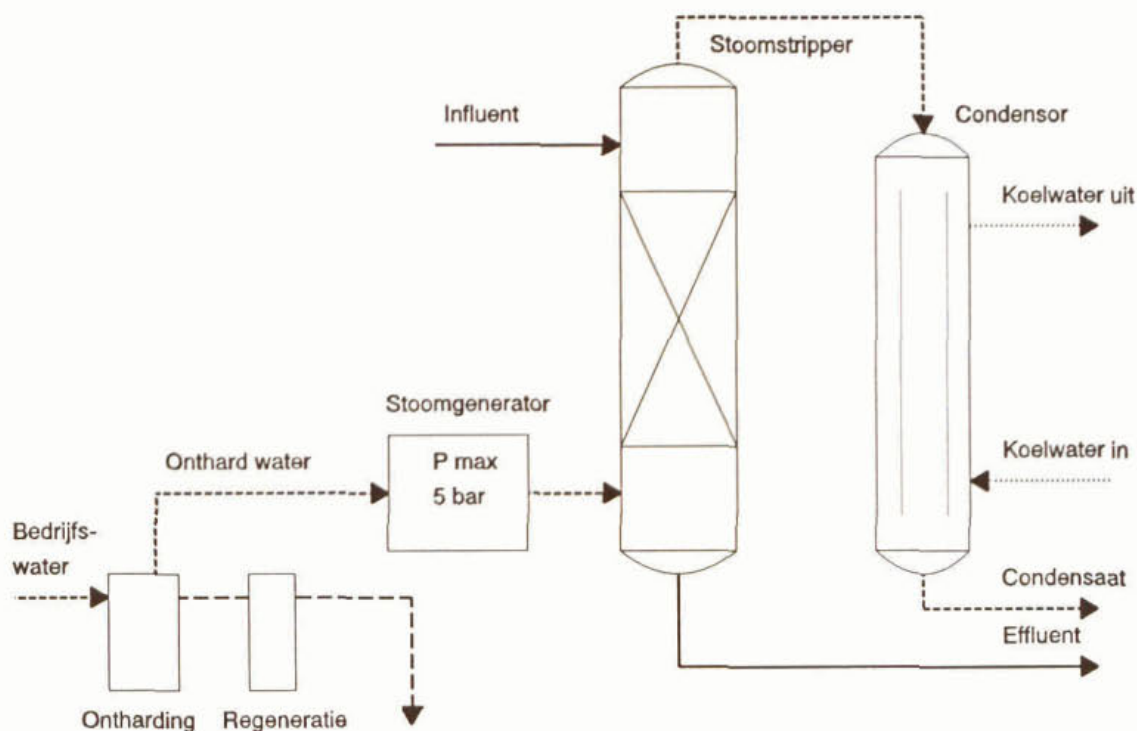
Figuur 2 Processchema van de luchtstripinstallatie op rwzi Utrecht.

gegevens blijkt dat het verwijderingsrendement niet afhankelijk is van de ammoniakconcentratie in het influent. Verder kan worden waargenomen dat bij 25 °C het verwijderingsrendement toeneemt bij stijgende lucht/water-verhouding. Bij dezelfde temperatuur neemt het verwijderingsrendement ook toe bij stijging van de pH tot een waarde van 10,5. Daarboven is geen significante stijging waarneembaar. Bij een bedrijfstemperatuur van 50 °C is zowel de invloed van de pH als die van de lucht/water-verhouding minder groot.

Tabel 2 Procescondities van de luchtstripinstallatie op rwzi Utrecht.

T [°C]	pH [-]	Lucht/water- verhouding [Nm ³ /m ³]	Rendement [%]		
			400 mg N/l	1000 mg N/l	2000 mg N/l
25	10	1000	31,5	37,4	25,3
		1500	39,4	36,8	36,6
		2000	47,5	44,7	44,4
		2500	51,7	45,6	58,0
	10,5	1000	48,0	23,3	39,1
		1500	56,2	50,9	49,5
		2000	62,0	58,5	58,8
		2500	66,8	62,7	63,9
50	11	500	51,8	49,4	64,0
		750	-	63,2	69,7
		1000	68,3	78,8	82,8
		1500	78,5	-	-

De stoomstripinstallatie is zowel onderzocht bij de rwzi Utrecht als bij de rwzi Amsterdam-Oost. De voorbehandeling bij de stoomstripinstallatie in Utrecht bestaat, net zoals bij de luchtstripinstallatie, uit een CO₂-stripinstallatie en een flocculatie/precipitatieëenheid [STOWA, 1995²]. De overige onderdelen van deze installatie zijn een striptoren, een stoomgenerator en een condensor. In de stoomgenerator wordt onthard water elektrisch verwarmd. De stoom die de striptoren aan de bovenzijde verlaat, wordt door een condensor geleid. Deze bestaat uit twee concentrische buizen. Door de buitenste buis stroomt koelwater, in de binnenste buis condenseert de stoom. Figuur 3 toont het proces-schema van deze installatie.

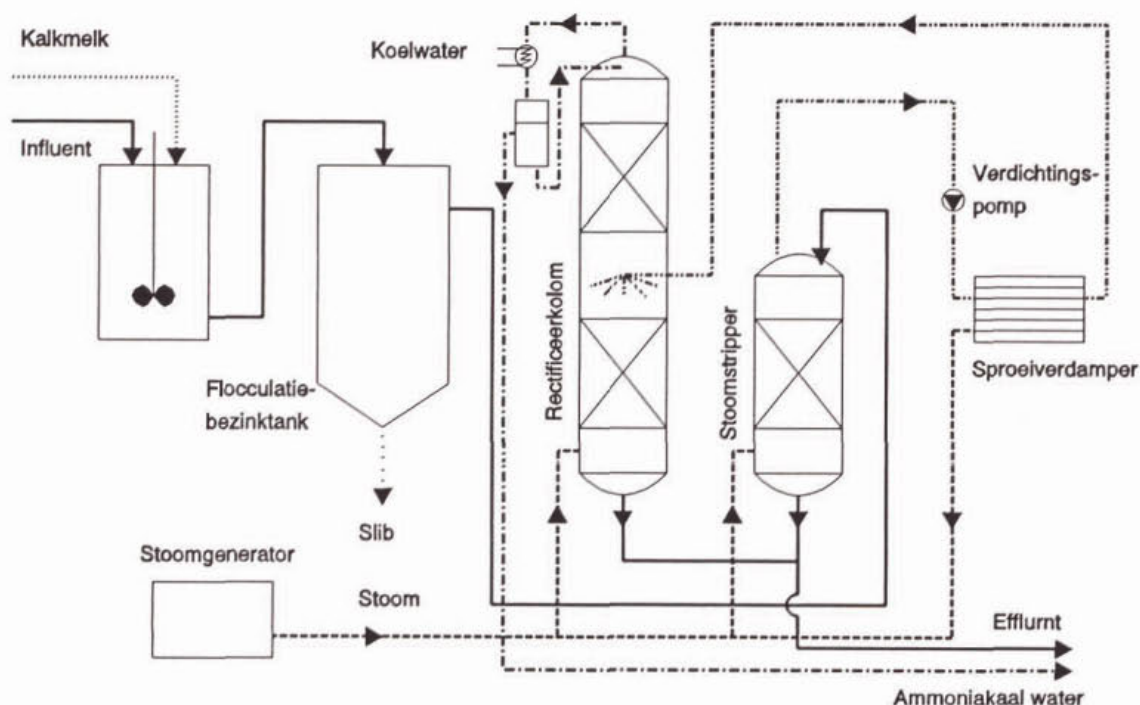


Figuur 3 Processchema van de stoomstripinstallatie op rwzi Utrecht.

Ook deze installatie is bedreven met verschillende procescondities. De resultaten bij een NH₄⁺-concentratie van 1000 mg N/l [STOWA, 1995²] tonen aan dat bij een pH waarde vanaf 9,5 de stoom/water-verhouding slechts een beperkte invloed heeft op het verwijderingsrendement; boven een bepaalde waarde blijft de verwijdering constant. Ten gevolge van de hoge temperaturen trad snel scaling op. De scaling op het verdeelwerk van de vloeistof in de kop van de striptoren resulteerde in een afname van het rendement.

De stoomstripinstallatie bij de RWZI Amsterdam-Oost heeft een kalkdosering met bezinking als voorbehandeling. Calciumhydroxyde (Ca(OH)₂) wordt gedoseerd tot een pH van 11 [STOWA, 1995¹]. Hierdoor ontstaat een neerslag dat kan bezinken in de bezinktank. Het afvalwater wordt, voordat het in de kolom wordt gevoerd, met een warmtewisselaar opgewarmd tot circa 92 °C. De striptoren is voorzien van een pakking om het uitwisselingsoppervlak te

vergroten. De ammoniakrijke stoom wordt met een blower zodanig verdicht dat de condensatietemperatuur van de stoom boven het kookpunt van het gestripte water ligt. Vervolgens wordt in een sproeiverdamper de condensatiewarmte van de verdichte stoom gebruikt voor de productie van stoom uit het gestripte water. Op deze manier is het mogelijk het grootste deel van de in de stripkolom benodigde stoom te produceren uit het gestripte water. Dit betekent een drastische vermindering van het energieverbruik. In een rectificeerkolom wordt de in de sproeiverdamper gecondenseerde ammoniakoplossing met een warmtewisselaar verwarmd. Hierdoor wordt de ammoniakoplossing geconcentreerd van circa 1% tot 25%. Dit ammoniakaal water kent, afhankelijk van de kwaliteit, verschillende afzetmogelijkheden. Een processchema van de gehele installatie is gegeven in figuur 4.



Figuur 4 Processchema van de stoomstripinstallatie op rwzi Amsterdam-Oost.

Deze installatie is gedurende de proefperiode bedreven met drie verschillende ammoniumconcentraties in het influent, te weten 500 à 600 mg/l, 1000 à 1200 mg/l en 1800 à 2000 mg/l. Het scheidingsrendement is afhankelijk van de stoom/water-verhouding, die gedurende de proefperiode constant is gehouden. Het scheidingsrendement was tijdens de gehele proefperiode redelijk constant (ca. 91%). De verschillende concentraties in het influent bleken geen invloed te hebben op de stikstofverwijdering. Dit is in overeenstemming met de theorie. In de laatste fase van de proefperiode is de invloed van de pH onderzocht door deze te variëren tussen 10 en 12. In dit pH-bereik bleek geen duidelijke toe- of afname van het rendement.

Scaling trad voornamelijk op in de warmtewisselaar en de stripkolom. Dit werd waarschijnlijk veroorzaakt door kalkdoorslag uit de bezinktank. De stripkolom heeft door de scaling niet slechter gefunctioneerd.

Een ander voorbeeld van dezelfde toepassing, namelijk ammoniakverwijdering uit slibwater, is de luchtstripinstallatie van de RWZI Frederikshavn in Denemarken [Thøgersen, 1992]. Eerst wordt kalk aan het water toegevoegd waardoor de aanwezige fosfor zich als calciumfosfaat afzet. Tevens wordt hierdoor de pH verhoogd, waardoor de stikstof zich vooral in de ammoniakvorm in het water bevindt. In de luchtstriptoren wordt deze ammoniak uitgewisseld. De striplucht wordt vervolgens door een scrubber geleid waar met zwavelzuur ammoniumsulfaat wordt gevormd. Zowel het calciumfosfaat als het ammoniumsulfaat worden aan het gecentrifugeerde slib toegevoegd ter verhoging van de bemestingswaarde.

Het slibwaterdebiet bedraagt bij deze installatie 100 à 110 m³/d. De totaalstikstofconcentratie bedraagt hierbij ongeveer 850 mg/l. Er worden met de luchtstripinstallatie verwijderingsrendementen behaald van 80% tot meer dan 95%. Aangezien het slibwater wordt teruggevoerd naar de toeloop van de zuivering wordt de totale stikstofbelasting van de zuivering met ongeveer 40% gereduceerd.

Om een indruk te geven van de ervaringen in ammoniakstripping bij gemiddelde stikstofconcentraties in het influent (~ 50 mg N/l) wordt hier een voorbeeld besproken van deze toepassing bij zuivering van huishoudelijk afvalwater.

Om een vergaande stikstofverwijdering te South-Tahoe (V.S.) te bewerkstelligen is een luchtstripinstallatie als een van de behandelingsstappen ontworpen [Nieuwstad, 1985]. Deze luchtstriptoren is gedimensioneerd op het halve debiet van de RWZI, te weten 14.250 m³/d. De hoogte van de toren is 14 m en het grondoppervlak bedraagt 200 m². Het water wordt boven in de toren verdeeld over een uit latten opgebouwde pakking. Met een ventilator in het dak wordt lucht naar binnen gezogen met een R/Q ratio van 2000 m³/m³. Afhankelijk van de weersomstandigheden wordt een verwijderingsrendement gehaald van 50% tot 90%. Problemen ontstaan door bevrozing bij lage temperaturen en kalkafzetting op het latwerk waardoor druppelvorming en waterverdeling nadelig worden beïnvloed. Verwijderen van de kalkaanslag is door de pakkingswijze moeilijk.

Mogelijkheden voor zuivering van huishoudelijk afvalwater

Zowel uit de theorie als uit de praktische toepassingen lijkt strippen toepasbaar voor lage ammoniakconcentraties. Om het gewenste verwijderingsrendement te bereiken (50% bij voorbehandeling en 85% bij nabehandeling) is, gezien de lage beginconcentraties (beide ca. 70 mg NH₄⁺-N/l), een relatief grote hoeveelheid stripmedium nodig. Deze hoeveelheid kan worden beperkt door stoom te gebruiken omdat ammoniak daarvoor een grotere affiniteit heeft dan voor lucht. Ook kan de temperatuur van het water worden verhoogd. Dit heeft bij luchtstrippen als belangrijk bijkomend voordeel dat dichtvriezen van de toren wordt vermeden. Een mogelijke voorbehandeling is een hoogbelaste actief-slibinstallatie. Een dergelijke installatie moet zodanig worden gedimensioneerd dat BZV-verwijdering en ammonificatie plaatsvinden. Vermeden moet worden dat er nitrificatie optreedt.

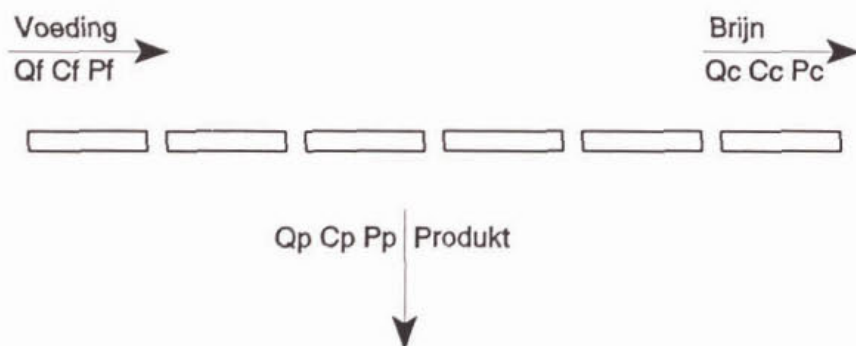
De nabehandeling van het afvalwater na het strippen zal moeten bestaan uit recarbonatie. Dit kan bijvoorbeeld plaatsvinden door het toevoegen van CO₂.

Het stripmedium zal moeten worden ontdaan van de ammoniak. Voor striplucht kan dit geschieden door het binden van de ammoniak aan een zuur of door katalytische verbranding, waarbij stikstofgas wordt gevormd. De stripstoom kan worden gecondenseerd en eventueel worden geconcentreerd tot een oplossing waarvoor afzetmogelijkheden bestaan. De lage stikstofconcentratie in het afvalwater vormt hier mogelijk wel een probleem.

2.1.2 Membraanfiltratie

Principe

Bij membraanfiltratie wordt onder grote druk water door een semi-permeabel membraan geperst, waarbij de in het water aanwezige stoffen worden tegengehouden. Er worden bij dit proces dan ook drie stromen onderscheiden: de voeding, de productstroom en de brijn [Van Dijk, 1991]. Dit laatste is de concentraatstroom welke door het membraan wordt tegengehouden. Schematisch kan het proces worden weergegeven als figuur 5.



Figuur 5 Schematische voorstelling membraanfiltratie.

De recovery (γ) is de verhouding tussen het productdebiet en het voedingsdebiet.

$$\gamma = \frac{Q_p}{Q_f} \quad (2.6)$$

Dit is de belangrijkste ontwerpparameter bij membraanfiltratiesystemen. De zoutconcentratie in het concentraat kan nu worden beschreven met:

$$C_c = C_f * \frac{1}{1 - \gamma} \quad (2.7)$$

Hierbij wordt verondersteld dat de zoutconcentratie in het product nagenoeg nul is.

De waterflux is de hoeveelheid water die per oppervlakte-eenheid door het membraan stroomt. Deze flux wordt bepaald door drie factoren. Ten eerste de eigenschappen van het membraan, zoals dikte, porositeit etc. Ten tweede de viscositeit van het water, die afhankelijk is van de watertemperatuur. Als laatste de druk waarmee het water door het membraan wordt geperst. Deze drijvende kracht ($\Delta P - \Delta \pi$) is het verschil tussen de voedingsdruk ΔP (minus de hydraulische verliezen) en de osmotische druk $\Delta \pi$. Het productdebiet kan nu worden beschreven met de volgende formule:

$$Q_p = \frac{\rho * d^2}{8 * \mu * \tau * l} * A * (\Delta P - \Delta \pi) \quad (2.8)$$

waarin:

Q_p	productdebiet [m^3/s]
ρ	membraanporositeit [-]
d	poriediameter [m]
μ	absolute viscositeit [$N*s/m^2$]
τ	vormfactor van het membraan [-]
l	membraandikte [m]
A	membraanoppervlak [m^2]
ΔP	voedingsdrukverschil [N/m^2]
$\Delta \pi$	osmotische drukverschil [N/m^2]

De zoutflux is de hoeveelheid zout die per oppervlakte-eenheid het membraan passeert. Deze flux is onder andere afhankelijk van de eigenschappen van het membraan, zoals dikte en poriegrootte, en de diffusie door het membraan. Daarnaast is ook het verschil in zoutconcentratie van invloed op de zoutflux. De zoutflux is onafhankelijk van de druk. Bij een drukverhoging zal de waterflux toenemen, hierdoor zal de zoutconcentratie in het productwater afnemen. Een drukverhoging heeft dus slechts indirect een positieve invloed op de zoutconcentratie [Van Efferen, 1995].

De poriegrootte bepaalt het scheidend vermogen van het membraan. Hoe groter de poriën, des te meer stoffen er worden doorgelaten. De volgende processen kunnen worden onderscheiden. *Microfiltratie*, hierbij worden gesuspendeerde en colloïdale materialen verwijderd. Voorbeelden zijn bacteriën, geflocculeerd materiaal en zwevende stoffen. *Ultrafiltratie* verwijdert macromoleculen met een molecuulgewicht van $1*10^3$ tot $100*10^3$. Ook vindt retentie plaats van virussen, colloïden en proteïnen. Met *nanofiltratie* kunnen deeltjes worden tegengehouden van 1 à 2 nm. Dit zijn vooral kleine organische moleculen en opgeloste zouten. Tweewaardige zouten worden voor 90 à 98% tegengehouden, eenwaardige voor 50 à 80% [Van Efferen, 1995]. Toepassingen voor nanofiltratie zijn het verwijderen van kleur en organische microverontreinigingen, ontharding en reductie van de totale hoeveelheid opgeloste stoffen. Nanofiltratie vindt ook toepassing in de afvalwaterbehandeling. *Hyperfiltratie* is de meest vergaande verwijderingstechniek. Dit wordt ook wel omgekeerde osmose (RO) genoemd. Hiermee kan 95 à 99% van alle opgeloste zouten worden verwijderd. De toepassingen zijn derhalve zeer gevarieerd. Ontzouting van zeewater, afvalwa-

terterugwinning en productie van industrieel proceswater zijn enkele voorbeelden.

Belangrijkste beperking van het gebruik van membranen is de gevoeligheid voor vervuiling op het membraanoppervlak. De vervuilende stoffen vormen een grenslaag waardoor de concentratie aan het membraanoppervlak hoger is dan in het voedingswater. Dit wordt concentratie-polarisatie genoemd [Van Efferen, 1995]. Dit heeft een grote invloed op de prestaties van het membraan. Bij ophoping namelijk zal de waterflux door het membraan afnemen maar de zoutflux door het membraan toenemen. Er worden drie soorten vervuiling onderscheiden, scaling (neerslag van zouten), fouling (afzetting van organische verbindingen) en de afzetting van micro-organismen op het membraan. Micro-organismen verstoppem niet alleen het membraan, maar kunnen dit ook biologisch afbreken.

Membraanvervuiling kan op verschillende manieren worden tegengegaan. Belangrijkste preventieve maatregel is een goede voorzuivering. Ook het gebruik van chemische middelen, het verlagen van de recovery of de flux en het verhogen van de stroomsnelheid (meer turbulentie) kan een positieve invloed hebben op membraanvervuiling.

De belangrijkste eigenschappen waaraan een membraan moet voldoen zijn: hoge selectiviteit, hoge permeabiliteit, mechanische stabiliteit, thermische stabiliteit en chemische weerstand [Rautenbach en Albrecht, 1994]. Om deze eigenschappen te verbeteren zijn en worden er steeds nieuwe membranen ontwikkeld.

Het vroegste type is het homogeen membraan [Van Dijk, 1991]. Dit heeft dikte van ongeveer 10 μm . Vanaf 1960 was men in staat om asymmetrische membranen te produceren. Deze bestaan uit een dunne toplaag (1 μm) met een poreuze ondersteunende laag. De laatste jaren worden ook composietmembranen ontwikkeld. Deze bestaan uit een zeer dunne toplaag (0,1 μm), met daaronder verschillende ondersteunende en dragende lagen. Deze hebben enkele voordelen ten opzichte van asymmetrische membranen. Ze zijn niet samendrukbaar, zijn ongevoelig voor biologische afbraak en er treedt geen hydrolyse op [Van Efferen, 1995]. Een recente ontwikkeling is het vloeibaar membraan. Hierbij bestaat de membraanfase uit een vloeistoflaag van organisch materiaal met daarin opgelost een "carrier" [Van den Boomgaard, 1994]. Deze carrier moet in staat zijn om selectief ionen uit de voedingsfase (bv. NO_3^-) uit te wisselen tegen ionen uit de stripfase (bv. Cl^-). Er is hier dus meer sprake van ionentransport dan van watertransport door het membraan. Probleem bij dit soort membranen is de instabiliteit. Deze kan worden verhoogd door het membraan te geleren, wat weer negatieve invloed heeft op de diffusiesnelheid. Vloeibare membranen zijn tot op heden niet commercieel beschikbaar.

Wil een membraan praktisch toepasbaar zijn dan zal het op een bepaalde manier in een behuizing moeten worden geplaatst. Zodoende wordt het beschermd (het membraan zelf is vrij kwetsbaar), wordt het tot handzame afmetingen gepakt of gerold en worden er aan- en afvoermogelijkheden gecreëerd voor toevoer, product en brijn. De wijze waarop het membraan is behuisd wordt membraan-

configuratie genoemd. De behuizing (een drukvat) met het membraan en ondersteunende lagen wordt module genoemd. Er bestaan verschillende configuraties. Een overzicht wordt gegeven in tabel 3 met het desbetreffende specifieke oppervlak.

De spiraalgewonden typen blijken het beste compromis qua compactheid, stevigheid en beperkte gevoeligheid voor dichtslibben. Voor afvalwatertoepassingen worden soms tubulaire membranen geprefereerd omdat deze met een sponsballetje eenvoudig zijn te reinigen [Van Dijk, 1991].

Tabel 3 Overzicht van membraanmodulen.

Module type	Specifiek oppervlak [m ² /m ³]
tubulair	20 - 200
plate en frame	400 - 600
spiraalgewonden	900 - 1.000
holle vezel	< 12.000

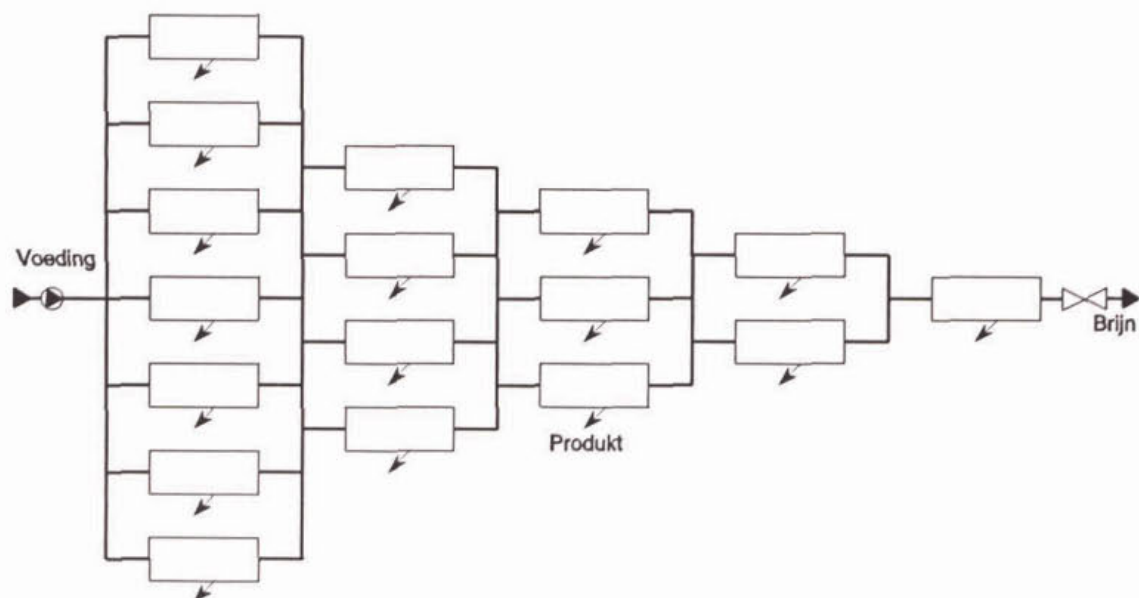
Een membraaninstallatie bestaat in grote lijnen uit een hogedrukpomp en een aantal modules. Deze modules hebben standaard afmetingen (lengte 6 m, diameter 0,2 m) en een beperkte capaciteit (~ 5 m³/h). Daarom kan het nodig zijn een aantal modules parallel te schakelen. De doorstroomsnelheid dient voldoende hoog te zijn om vervuiling van het membraan tegen te gaan. Hierdoor is de recovery per module beperkt tot 40 à 50%. Indien een hogere recovery is vereist, zullen er ook modules in serie moeten worden geplaatst in meerdere trappen.

Indien de drukval over de eerste trap ongeveer 1*10⁵ Pa is kunnen de modules in serie worden geplaatst zonder dat daarvoor een extra pomp nodig is. Het aantal modules in de navolgende stages is dan ongeveer gelijk aan (100 - recovery)/100, dus 0,5 à 0,6 maal dat van de voorgaande trap. Dit leidt tot een zogenaamde "kerstboomschakeling". In figuur 6 wordt hiervan een proces-schema gegeven.

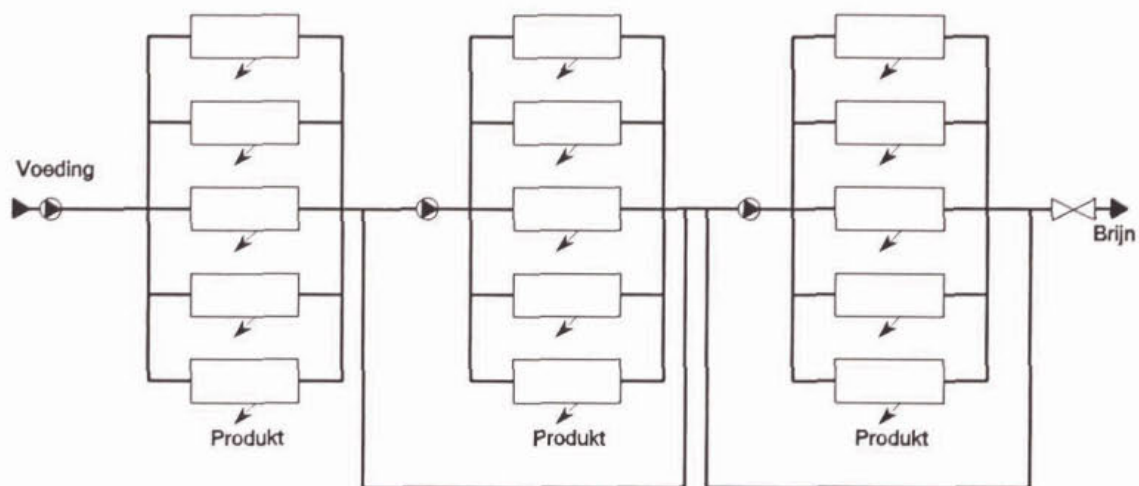
Een alternatief hiervoor is het gebruik van recirculatiepompen waarbij een deel van de brijn wordt teruggevoerd en gemengd met het voedingswater. Hierdoor stijgen de investerings- en energiekosten, maar verbeteren de stromingscondities. Om deze reden wordt deze opstelling vaak verkozen in afvalwaterzuiveringstoepassingen. Een schema van deze opstelling wordt gegeven in figuur 7.

De voorbehandeling voor membraanfiltratie moet zodanig zijn dat er geen membraanvervuiling kan optreden door de aanwezigheid van colloïdaal of gesuspendeerd materiaal. De vervuilingspotentie van het voedingswater wordt aangegeven met de "Modified Fouling Index" (MFI). Deze wordt bepaald door het water te filtreren over een 0,45 µm filter. De MFI zou onder de 3 s/l² moeten liggen. Voor zee- en oppervlaktewater is een coagulatie/flocculatie/filtra-

tie-voorbehandeling doorgaans voldoende. Bij afvalwater, met hoge concentraties gesuspendeerd en organisch materiaal, zal een vergaande voorzuivering noodzakelijk zijn. Mogelijkheden zijn een biologische trap, bezinking, filtratie etc.



Figuur 6 Kerstboomschakeling bij een membraanfiltratie-installatie.



Figuur 7 Circulatieschakeling bij een membraanfiltratie-installatie.

Tevens dient te worden voorkomen dat er in en op de membranen bacteriologische groei optreedt. Periodieke desinfectie van de membraaninstallatie is daarom noodzakelijk.

Scaling kan worden tegengegaan door het toevoegen van een zuur in de voorbehandeling. Een juiste keuze van de recovery is echter een betere maatregel ter preventie van afzetting van zouten.

Toepassing in de praktijk

Membraanfiltratie wordt toegepast in zowel klein- als grootschalige installaties [Van Efferen, 1995]. De kleinschalige installaties hebben een capaciteit van 100 tot 500 m³/h. Zij worden gebruikt voor verschillende doeleinden, zoals drinkwaterbereiding en productie van ketelvoedingwater. Membraanfiltratie wordt toegepast in grootschalige installaties voor het ontzouten van water en de bereiding van drinkwater. De grootste installatie, te Yuma (VS), heeft een capaciteit van 17000 m³/h.

Er kan in de literatuur weinig informatie worden gevonden over toepassing van membraantechnologie voor de verwijdering van stikstofverbindingen uit afvalwater. Algemene literatuur hierover noemt de hoge mate van retentie en de degradatie van de membranen door fouling en scaling.

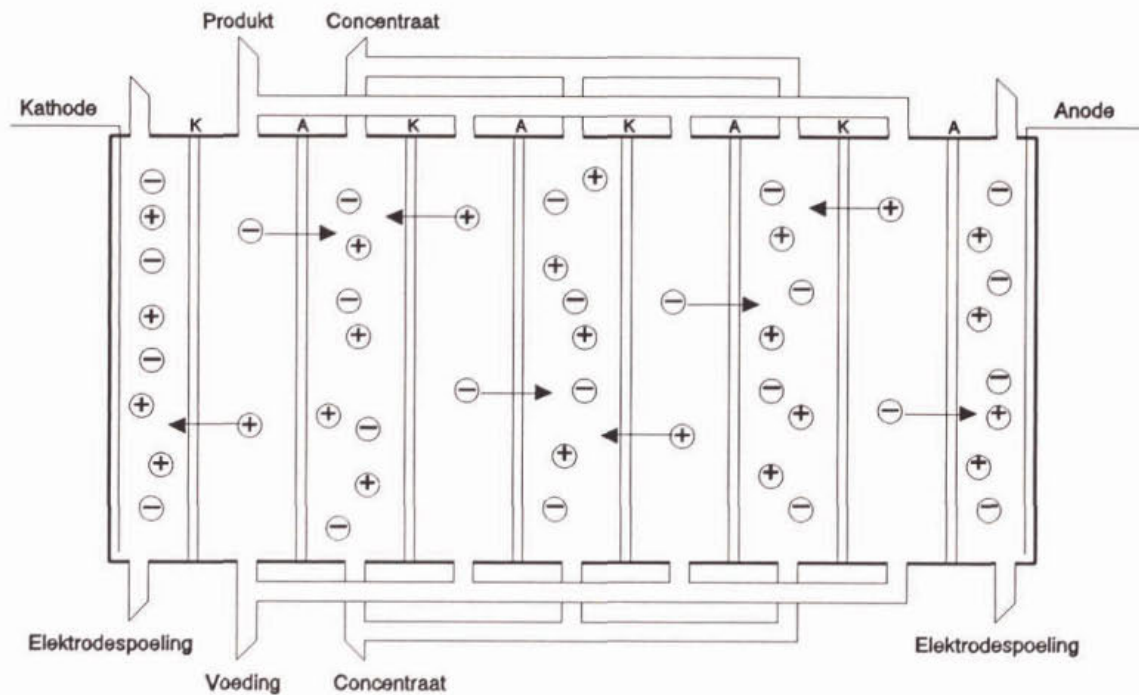
Mogelijkheden voor zuivering van huishoudelijk afvalwater

Gezien de hoge verwijderingsrendementen komen membranen zeker in aanmerking voor de verwijdering van stikstofverbindingen. Indien eenwaardige ionen moeten worden verwijderd (zoals nitraat) kan alleen gebruik worden gemaakt van hyperfiltratie (RO). Hierbij wordt met zeer hoge drukken gewerkt (15 tot 70 * 10⁵ Pa) vanwege de hoge zoutconcentratie in het water. Een vergaande voorzuivering is nodig om het zwevend stofgehalte te verlagen. Deze voorzuivering kan bestaan uit microfiltratie met zogenaamde kaarsenfilters. Om dit soort filters te kunnen toepassen is ook weer een voorbehandeling nodig, bijvoorbeeld snelfiltratie. Het is gezien de gevoeligheid voor vervuiling alleen mogelijk membranen toe te passen als effluentzuivering.

2.1.3 Elektrodialyse

Principe

Bij het elektrodialyseproces worden zouten uit het water verwijderd onder invloed van een elektrische spanning (gelijkstroom) [Van der Hoek en Kappelhof, 1990]. Daarbij wordt gebruik gemaakt van ionselectieve membranen, die de eigenschap hebben dat ze doorlatend zijn voor negatieve ionen en positieve ionen tegenhouden of omgekeerd. In een elektrodialyseapparaat (figuur 8) worden afwisselend anionselectieve- en kationselectieve membranen op korte afstand parallel aan elkaar geplaatst. Tussen de membranen bevinden zich zogenaamde spacers [Rautenbach en Albrecht]. Deze bieden ruimte voor de verschillende stromen en bevorderen het transport van de ionen in de vloeistof. Het pakket membranen en spacers hangt tussen een anode en een kathode in. Dit geheel wordt een "stack" genoemd. Evenwijdig aan de membranen stroomt water door de stack. Indien nu spanning op de elektroden wordt gezet zal er waar mogelijk ionentransport door de membranen plaatsvinden. Hierbij zullen de anionen in de richting van de anode bewegen en de kationen naar de kathode.



Figuur 8 Principe van de elektrodialyse.

Er ontstaan bij het proces twee stromen: een productstroom en een concentraatstroom. Om het gewenste verwijderingsrendement te behalen kunnen zowel de product- als de concentraatstroom enkele malen worden gerecirculeerd. Bij hoge zoutconcentraties in de concentraatstroom bestaat de kans op neerslag van zouten op het membraan. Door op gezette tijden de polariteit te wisselen kan dit neerslag worden verwijderd van het membraanoppervlak en worden afgevoerd. Dit wordt het EDR-proces genoemd (Electro-Dialysis with Reversal of polarity) [Van Dijk, 1991].

Een elektrodialyse-installatie bestaat meestal uit meerdere stacks. Voor een efficiënt ontwerp van een ED-installatie is het van belang om een gelijkmatige vloeistofdoorstroming in ieder compartiment te verkrijgen. In het algemeen geldt dat bij toenemend membraanoppervlak ook de problemen hieromtrent toenemen. Daarnaast dient de afstand tussen de membranen klein te zijn, waardoor de elektrische weerstand van ieder compartiment zo klein mogelijk wordt gehouden. Tenslotte moet de doorstroomsnelheid door de stack zodanig zijn dat concentratie-polarisatie wordt voorkomen. Er zal een afweging moeten worden gemaakt tussen enerzijds kleine membraanafstanden en hoge doorstroomsnelheden en anderzijds oplopende wrijvingsverliezen en toenemende energiekosten.

Er is bij ED een aantal bedrijfsvoeringen mogelijk. Bij de "batch" bedrijfsvoering wordt zowel de voeding als het concentraat enkele malen gerecirculeerd totdat het gewenste rendement is bereikt. Dan worden beide stromen afgelaten en vindt er nieuwe voeding plaats. Deze bedrijfsvoering wordt vooral toegepast bij kleinere installaties. Het voordeel is een hoge uitwisselingssnelheid onafhankelijk

van variaties in de samenstelling van de voeding. Nadelen zijn de batchgewijze werkwijze en het complexe ontwerp.

De zogenaamde "feed and bleed" bedrijfsvoering is bedoeld voor middelgrote tot grote installaties. Hierbij wordt continu water aangevoerd en vindt continu afvoer plaats van zowel product als concentraat. Zowel de productstroom als de concentraatstroom wordt veelvuldig gerecirculeerd. Het recirculatiedebiet kan enkele tientallen malen groter zijn dan de beide stromen [Rautenbach *et al.*, 1985]. Voordelen van deze bedrijfsvoering zijn het continu karakter, de eenvoudige aanpassing aan variaties in debiet en influentsamenstelling en de hoge uitwisselingssnelheid. Nadelen zijn de hoge recirculatiedebieten, de daaruit voortkomende energiebehoefte en het complexe ontwerp van de leidingen.

De continue bedrijfsvoering bestaat uit een aantal stacks in serie. Het productwater van een doorlopen stack dient als voedingswater voor de volgende. Voordelen van deze configuratie zijn de minimale energieconsumptie en het eenvoudige ontwerp van leidingen en controleinstrumenten. Nadelen van de continue bedrijfsvoering zijn het geringe vermogen van het systeem om zich aan te passen aan variaties in de influentkwaliteit en de onderlinge afhankelijkheid van de doorstroomsnelheid van het productwater en het concentraat.

De laatste jaren is er veel onderzoek verricht naar elektrodialyse bij hoge temperaturen [Rautenbach en Albrecht, 1994]. Het blijkt dat een temperatuurverhoging van 25 °C naar 75 °C de weerstand van de membranen met 30% vermindert. Hierdoor kan ED worden uitgevoerd bij hogere debieten. Dit resulteert in een afname van het benodigde membraanoppervlak. Vooral wanneer er sprake is van een warmteoverschot ter plaatse kan deze optie aantrekkelijk zijn.

Een variant op de gewone ED stacks is de Sealed Cell Electro Dialysis (SCED) [Schoeman en Van Staden, 1991]. Hierbij worden de membranen aan elkaar gelijmd waardoor membraanzakken ontstaan. Een grote hoeveelheid van deze zakken kan tussen een elektrodenpaar worden geplaatst. Er is geen concentraatcirculatie, zodoende kunnen hogere brijnconcentraties worden bereikt dan bij reguliere ED.

Tot voor enkele jaren richtte de aandacht zich vooral op het toepassen van ED voor het ontzouten van brak- en zoutwater. Pas sinds kort wordt er ook aandacht besteed aan de ontwikkeling van ion-specifieke membranen [Indusekhar *et al.*, 1991]. Ondanks het gebruik van dit soort nieuwe membranen zullen zich in het concentraat meerdere soorten ionen bevinden. Dit beperkt de verwerkingsmogelijkheden van de concentraatstroom. Een nabehandeling van deze stroom kan daarom noodzakelijk zijn.

Toepassing in de praktijk

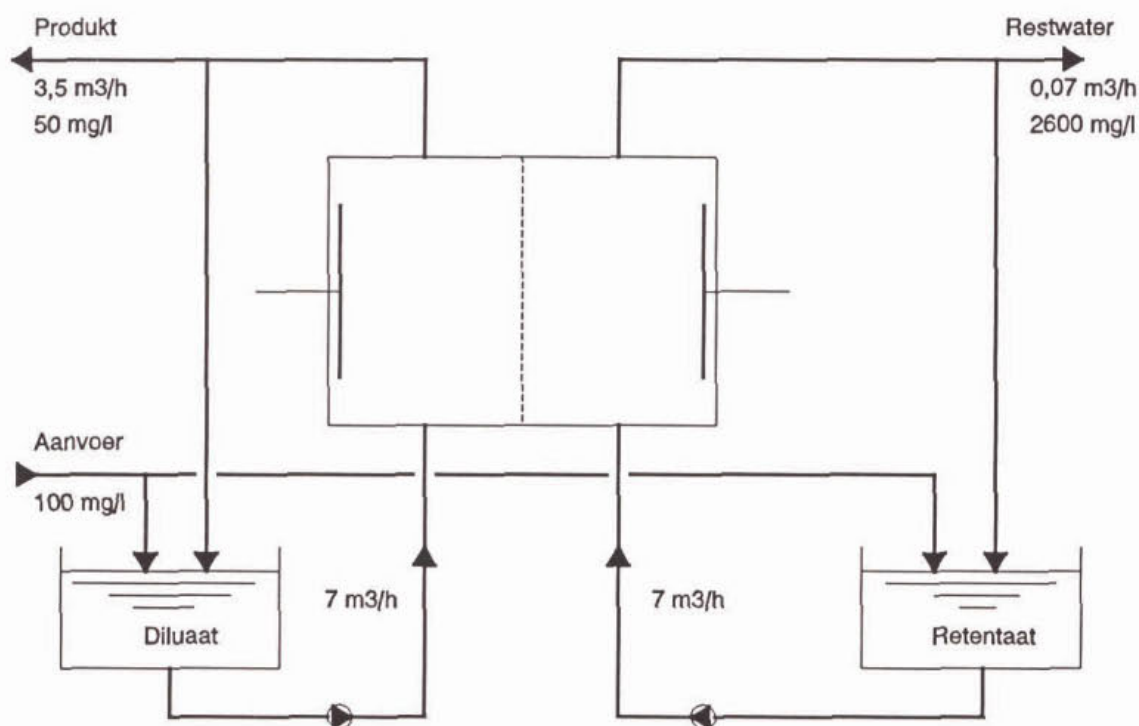
De meest voorkomende toepassing van ED is de ontzouting van (brak)water voor drinkwaterbereiding en voor pre-concentratie van zeewater voor de zoutproductie [Rautenbach en Albrecht, 1994]. De grootste ontzoutingsinstallatie bevindt zich op Korfoe en produceert 14.800 m³/d drinkwater.

In Gatzweiler (D) is onderzoek verricht naar het gebruik van ED voor de nitraat-verwijdering uit grondwater voor de bereiding van drinkwater [Rautenbach *et al.*, 1985]. Hiervoor is een proefinstallatie opgesteld met een "feed and bleed" bedrijfsvoering. Een processchema van deze installatie wordt gegeven in figuur 9.

Tabel 4 Overzicht van de resultaten van de installatie Gatzweiler.

Parameter		Ruwwater	Diluaat	Restwater
pH	[-]	5,9	5,6	7,5
Ca ²⁺	[mg/l]	98	49	2110
Mg ²⁺	[mg/l]	20,3	9,7	572
Na ⁺	[mg/l]	22	11,3	696
SO ₄ ²⁻	[mg/l]	155,6	81,6	4304
Cl ⁻	[mg/l]	77,3	36,9	2368
NO ₃ ⁻	[mg/l]	94,4	44,8	2850

De proefinstallatie bestaat uit één stack. Deze is opgebouwd uit 46 membraanparen met een gezamenlijk oppervlak van 46,5 m². Omdat de membraanafmetingen dezelfde zijn als die van een full-scale installatie kunnen testresultaten geëxtrapoleerd worden naar een praktijksituatie. In tabel 4 zijn enkele resultaten weergegeven.



Figuur 9 Processchema van de "feed and bleed" installatie Gatzweiler.

Voor een onderzoek naar het gebruik van ED voor nitraatverwijdering in Nederland is een tweetal membraanproducenten gevraagd om voor een gegeven influent de te bereiken verwijderingsrendementen te berekenen [Van der Hoek en Kappelhof, 1990]. Ionics, een van de producenten is hierbij uitgegaan van een drietraps-installatie met een recovery van 92%. ABB is hierbij uitgegaan van een tweetraps-installatie met nitraatselectieve membranen en een recovery van 92%. Een overzicht van de verwachte resultaten is gegeven in tabel 5.

De geschatte verwijderingspercentages bedragen 70 à 75%. Het verwijderingsrendement hangt af van de recovery. Bij een lager gekozen recovery kan het rendement hoger liggen.

Tabel 5 Overzicht van de verwachte resultaten door Ionics en ABB.

Parameter [mg/l]	Influent	Ionics		ABB	
		Effluent	Brijn	Effluent	Brijn
Na ⁺	28	18	143	12	212
Ca ²⁺	150	47	1335	120	495
Mg ²⁺	15	5	130	12	50
Cl ⁻	52	15	478	35	248
HCO ₃ ⁻	339	150	2513	?	?
SO ₄ ²⁻	48	10	485	46	71
NO ₃ ⁻	100	30	905	25	963

Mogelijkheden voor zuivering van huishoudelijk afvalwater

De in de literatuur gevonden verwijderingspercentages voor nitraat bedragen 53% en 70 à 75%. Dit percentage wordt mede bepaald door de gekozen recovery. Een lagere recovery geeft een beter verwijderingsrendement en een lagere gevoeligheid voor vervuiling maar de concentraatstroom wordt groter. Een verwijderingspercentage van 75% echter is waarschijnlijk te laag indien ED wordt toegepast als effluentbehandeling. Als voor- of deelbehandeling kan deze techniek wel in aanmerking komen. Belangrijk is ook dat de selectiviteit voor het ammoniumion zeer slecht is.

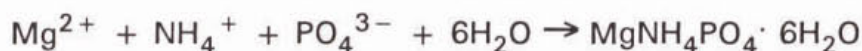
2.2 Chemische technieken

2.2.1 Precipitatie

Principe

Precipitatie is in strikt chemische zin de overgang van een substantie in de opgeloste toestand naar de onopgeloste toestand na reactie met een reagens. Het product van deze reactie wordt precipitaat genoemd. Voor de verwijdering van stikstofcomponenten komt alleen de precipitatie van ammonium in aanmerking. Ammonium kan worden neergeslagen door een magnesiumzout en fosfaat

aan het afvalwater toe te voegen [Maekawa *et al.*, 1995]. Er ontstaat door kristallisatie magnesiumammoniumfosfaat (MAP). De stoichiometrische vergelijking luidt:



Bij dit proces ontstaat per kg neergeslagen NH_4^+ -N 17,52 kg MAP.

Het rendement van het precipitatieproces hangt af van de concentratie van de reagentia, van de pH en van de reactietijd [Zdybiewska en Kula, 1991].

De concentratie van de reagentia (magnesiumzout en fosfaat) bijvoorbeeld moet minimaal de stoichiometrische behoefte dekken. Dosering van een overmaat aan reagentia blijkt voor industriële afvalwaters met een hoge ammoniumconcentratie in het influent een verbetering van de precipitatie te geven [Zdybiewska en Kula, 1991]. Bij afvalwater van een cokesfabriek (3600 mg NH_4^+ /l, eerst verdund tot 156 mg NH_4^+ /l) neemt het verwijderingsrendement toe van 47% tot 82% indien in plaats van eenmaal tweemaal de stoichiometrische hoeveelheid wordt gedoseerd. Indien ditzelfde wordt gedaan bij huishoudelijk afvalwater (70 mg NH_4^+ /l), dan neemt het verwijderingsrendement slechts met 1% toe van 36% tot 37%.

De pH dient zodanig te zijn dat een maximale neerslag plaatsvindt van het MAP. Indien de pH lager is dan 6 kan er geen neerslag gevormd worden en indien de pH hoger is dan 10 ontstaat er een neerslag van $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$. De optimale pH voor dit proces ligt tussen de 9,0 en 10,0.

De reactietijd moet zodanig zijn dat de toegevoegde stoffen kunnen reageren met het ammonium. Uit meerdere onderzoeken blijkt 25 minuten een goede reactietijd [STOWA, 1995⁴; Zdybiewska en Kula, 1991].

Voor de toepassing van precipitatie is een installatie nodig die bestaat uit drie trappen. De eerste is toevoeging van chemicaliën. Hierbij moet rekening worden gehouden met een goede menging en een juiste dosering. De dosering kan bijvoorbeeld worden gestuurd op de pH of het debiet. De volgende trap is kristallisatie. De afmetingen van de kristallisatietank worden vooral bepaald door de benodigde contacttijd. Als laatste stap dient er een scheiding plaats te vinden van het MAP en het gezuiverde water. Hiervoor bestaan verschillende mogelijkheden. Vooral bezinking en flotatie lijken gezien de grote debieten het meest voor de hand liggend.

Een belangrijk nadeel van het MAP-proces is de grote hoeveelheid chemicaliën die nodig is voor de productie van het MAP. De kosten van de chemicaliën worden geschat op 70% van de totale kosten [Halling-Sørensen en Jørgensen, 1993]. Omdat ook de afzet van MAP economisch gezien twijfelachtig is, is een proces ontwikkeld waarbij magnesium en fosfaat worden gerecicleerd [STOWA, 1995⁴]. Dit wordt het CAFR-proces genoemd (Chemische Ammonium Fällung und Rezyklierung). Bij het CAFR-proces wordt het MAP door verwarming ontleed in ammonium en magnesiumwaterstoffosfaat. De ammonium kan

worden gestript en het magnesiumwaterstoffosfaat kan opnieuw worden gebruikt in de kristallisatiereactor. De recirculatie houdt echter wel in dat zich verontreinigingen zullen ophopen in het systeem. Er zal een optimale verhouding gevonden moeten worden tussen opgewerkt en nieuw magnesiumwaterstoffosfaat.

Toepassing in de praktijk

De precipitatietechniek wordt incidenteel (en vaak als pilot) toegepast bij zuivering van industrieel afvalwater met een hoge stikstofconcentratie. Een voorbeeld van een dergelijke toepassing in combinatie van ionenwisseling wordt gevonden in de voedingsindustrie [Halling-Sørensen en Jørgensen, 1993]. Tabel 6 geeft de resultaten van toepassing van een dergelijke opstelling bij een visverwerkende industrie. Hierbij werd het influent eerst gecentrifugeerd.

Tabel 6 Zuiveringsresultaten bij een visverwerkende industrie.

Parameter [mg/l]	Ruw influent	Na centrifugatie	Na precipitatie	Na ionenwisselaar
BZV	11000	5800	2000	1100
N _{tot} -N	180	162	60	23
SS	400	170	40	2

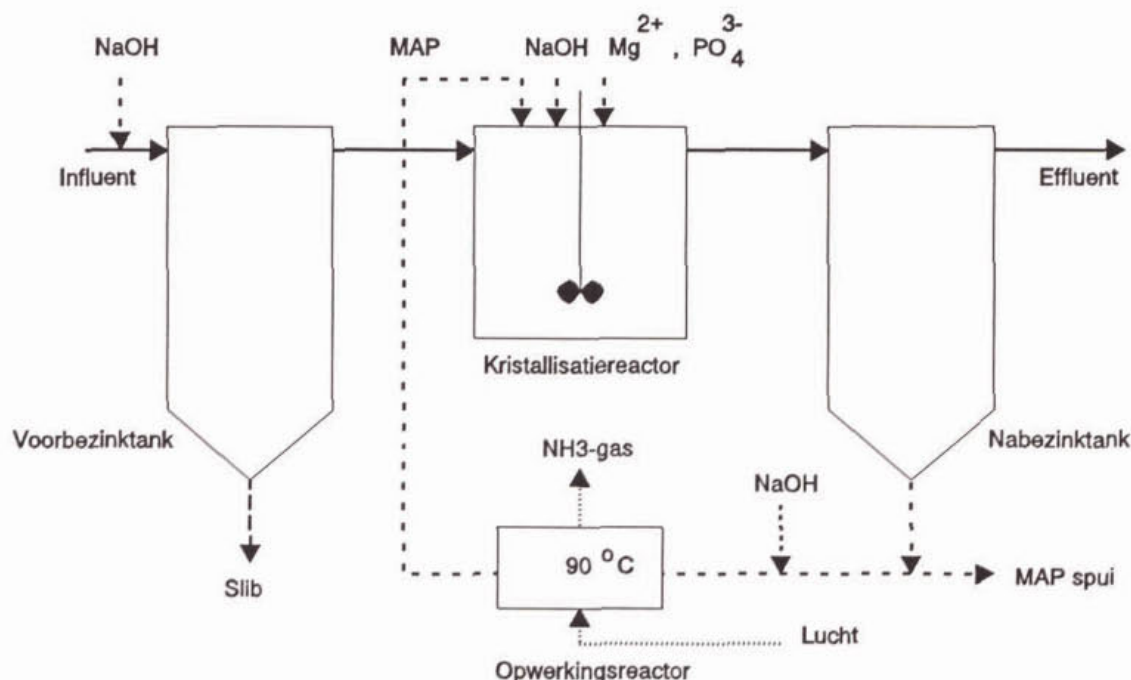
Met dezelfde installatie is een vergelijkend onderzoek uitgevoerd tussen de prestaties van een biologische behandeling, chemische precipitatie en chemische precipitatie met ionenwisseling. Dit onderzoek is uitgevoerd op het afvalwater van een slachthuis. De resultaten zijn gegeven in tabel 7.

Tabel 7 Vergelijking van de resultaten van verschillende technieken.

Parameter [mg/l]	Influent	Biologisch	Precipitatie	Precipitatie en ionenwisseling
BZV	1500	400	600	50
N _{tot} -N	140	42	85	15
NH ₃ -N	20	15	18	2
NO ₃ -N	4	5	4	1
P	45	38	39	1,5

In STOWA verband is op de RWZI Utrecht onderzoek uitgevoerd naar de toepasbaarheid van het MAP/CAFR-proces voor stikstofverwijdering uit slibwater [STOWA, 1995⁴]. Er is gebruik gemaakt van een pilot-plant met een hydraulische capaciteit van 5 m³/h die bestond uit de volgende onderdelen: voorbezinktank, kristallisatiereactor, nabezinktank en een reactor voor het opwerken van MAP. Een processchema van deze installatie is afgebeeld in figuur 10.

De stikstofconcentratie in het influent bedraagt gemiddeld 450 mg N/l. Er kan met het MAP-proces een verwijderingsrendement worden bereikt van 90% bij een pH van 9,5, een molaire N:P verhouding van 1:1 en een molaire N:Mg verhouding van 1:1 à 1:1,2.



Figuur 10 Processchema van de MAP/CAFR pilot-installatie op rwzi Utrecht.

Over het CAFR konden geen uitspraken worden gedaan vanwege onvoldoende werking van de opwerkingsreactor. Er deden zich problemen voor bij de natronloosering voor pH-verhoging. Ook scaling vormde hier een probleem.

Mogelijkheden voor zuivering van huishoudelijk afvalwater

Om precipitatie toe te passen voor de verwijdering van stikstofverbindingen uit huishoudelijk afvalwater dient een rendement van 85 à 90% te worden bereikt. Uit proefnemingen met een dergelijk water blijkt echter slechts een rendement van 37% bereikt te kunnen worden [Zdybiewska en Kula, 1991]. Dit is duidelijk onvoldoende. Precipitatie kan eventueel van waarde zijn als deelproces bij geconcentreerde stromen.

2.2.2 Reductie

Principe

Het Katalytische Nitrat Reduktion principe (KNR-Verfahren^R) [Sell en Borscheid, 1991] is gebaseerd op chemisch katalytische reductie van nitraat in een waterig milieu. De katalysator bestaat uit een keramisch granulaat van aluminiumoxide (Al_2O_3) bedekt met palladium en koper. De enige proceschemicaliën zijn

waterstof en koolstofdioxyde. De totale behandeling bestaat uit drukopbouw van het influent, verzadiging met waterstof van het influent en een opwaartse doorstroming van de denitrificatiereactor. Bij een debiet van 50 m³/h en een nitraatredukatie van 50 mg/l is een reactorvolume van 6 m³ benodigd.

Een belangrijke voorwaarde voor dit proces is dat het te behandelen water al van een redelijke kwaliteit moet zijn. Het proces is namelijk zeer gevoelig voor verontreinigingen, met name door metaalionen, die de katalysator kunnen vergifigen. Enkele karakteristieken van dit principe worden gegeven in tabel 8.

Tabel 8 Karakteristieken van de KNR installatie.

Parameter	Influent	Effluent
pH [-]	7,10	7,35
O ₂ [mg/l]	3,6	< 0,02
NO ₃ ⁻ [mg/l]	49	17
NO ₂ ⁻ [mg/l]	< 0,1	< 0,1

Mogelijkheden voor zuivering van huishoudelijk afvalwater

Theoretisch kan het nitraat volledig worden omgezet tot het onschadelijke stikstofgas. Er is hier geen sprake van verplaatsing van de stikstofvracht naar een ander medium. Ook worden geen andere chemicaliën gebruikt dan waterstof en koolstofdioxyde. Resten van deze stoffen kunnen door een eenvoudige nabeluchting worden verwijderd. Er vindt geen concentratieverhoging plaats van zouten in het effluent.

Nadeel van waterstof is de kans op ontploffing die aan het gebruik ervan verbonden is. De te nemen veiligheidsmaatregelen werken kostenverhogend.

Om deze toepassing te kunnen gebruiken moet de in het afvalwater aanwezige stikstof eerst worden omgezet in nitraat door conventionele aërobe nitrificatie. Daarna zullen er nog zoveel verontreinigingen in het afvalwater aanwezig zijn dat er grote problemen met de katalysator verwacht kunnen worden. Ook toepassing van een extra filtratiestap zal de vergiftigende werking van sporen zware metalen niet voorkomen.

2.2.3 Oxydatie

Verwijdering van ammoniak met chloor of chloorverbindingen is een bekende toepassing van chemische oxydatie [Eilbeck en Mattock, 1987]. Dit wordt ook wel breekpuntchlorering genoemd. Het restgehalte chloorverbindingen in het water vormt echter een probleem. Hierdoor komt deze techniek minder in aanmerking voor afvalwaterzuivering

2.3 Fysisch/chemische technieken

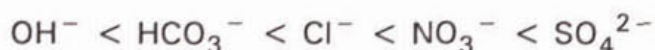
2.3.1 Ionenwisseling

Principe

Ionenwisseling is een proces waarbij ionen die zijn gebonden op korrelachtig polymeermateriaal worden uitgewisseld tegen ionen uit een waterige oplossing. Kationenwisselaars kunnen positief geladen ionen uitwisselen (bv. NH_4^+), anionenwisselaars negatief geladen ionen (bv. NO_3^- , SO_4^{2-}). De uitwisseling met nitraat kan bijvoorbeeld plaatsvinden met een met Cl^- ionen beladen wisselaar en verloopt dan als volgt:



Hierin staat "R" voor het polymeermateriaal, ook wel hars genaamd. De snelheid van ionenwisseling hangt onder andere af van de concentratiegradiënt en de elektrische ladingsgradiënt in de hars en in de waterfase [Harland, 1994]. Hoe groter deze gradiënten, des te sneller de wisselingsreactie. Daarnaast spelen ook de eigenschappen van de ionenwisselaar een belangrijke rol, zoals de grootte van de poriën en het aantal en soort functionele groepen per volume-eenheid. De mate van binding van de ionen hangt af van de lading en de grootte van de ionen [Kappelhof *et al.*, 1992]. Meerwaardige en kleine ionen hechten goed aan de ionenwisselaar. Dit soort ionen heeft een grote affiniteit met de wisselaar. In het algemeen geldt voor een anionenwisselaar de volgende affiniteitsreeks:



en voor de kationenwisselaar:



Wanneer de hars beladen is met de ionen uit de waterige oplossing moet deze worden geregenereerd. Dit vindt plaats door de ionenwisselaar te doorspoelen met een geconcentreerde oplossing van het ion dat oorspronkelijk op de wisselaar aanwezig was. Door de hoge concentratie wordt, ondanks de geringe affiniteit, de wisselaar toch weer beladen met dit oorspronkelijke ion.

Er kan onderscheid gemaakt worden tussen anorganische (veelal van minerale oorsprong) en organische (veelal synthetische) ionenwisselaars. Het aantal anorganische ionenwisselaars is beperkt. De bekendste is clinoptiloliet, die zeer geschikt is voor de wisseling van ammoniumionen. Het aanbod organische ionenwisselaars is zeer ruim, waarbij de belangrijkste verschillende kenmerken de fysieke en de chemische structuur van de verschillende harsen zijn [Bolto en Pawlowski, 1987].

De verschillende harsen onderscheiden zich door hun fysieke en chemische kenmerken. Ten aanzien van de fysieke structuur is een aantal typen bekend. De eerste is de gelhars. Deze soort is in staat te zwellen, afhankelijk van de mate van cross-linking. Cross-links zijn de verbindingen tussen de polymeerketens. Voor deze harsen geldt dat hoe groter de zwelcapaciteit is, des te groter het ionentransport kan zijn, maar des te instabieler de hars wordt (weinig cross-linking). Macroporeuze harsen bezitten twee soorten poriën: microporiën in de hars en macroporiën die ontstaan door de grillige vorm van de harskorrel. Om deze grillige vorm te kunnen behouden heeft de hars een stevige matrix. Dit heeft tot gevolg dat per volume-eenheid minder uitwisselingsplaatsen beschikbaar zijn en dat relatief veel regenerant nodig is. Isoporeuze harsen hebben een zeer uniforme matrix. Hierdoor is hun capaciteit per volume-eenheid hars groter dan die van macroporeuze harsen.

Er wordt onderscheid gemaakt in een aantal typen ionenwisselaars. Sterk zure kationenwisselaars bevatten $-\text{SO}_3^- \text{H}^+$ groepen die bij elk pH-niveau gedissocieerd blijven. Zwak zure kationenwisselaars bevatten $-\text{CO}_2\text{H}$ groepen die niet gedissocieerd zijn bij een pH onder de 3 en volledig gedissocieerd zijn bij een pH boven de 10. Sterk basische anionenwisselaars bevatten quaternaire ammoniumgroepen ($-\text{NR}_3\text{OH}$) die bij alle pH-niveaus geïoniseerd zijn. Zwak basische anionenwisselaars bevatten tertiaire, secundaire of primaire aminogroepen waarvan de dissociatiegraad pH-afhankelijk is.

De stabiliteit van harsen wordt bepaald door de chemische en de fysieke stabiliteit. De fysieke stabiliteit hangt af van de weerstand tegen invloeden zoals osmotische schokken en wrijvingslijtage. De chemische stabiliteit wordt ondermijnd door oxydatie van de hars, thermische instabiliteit en fouling, wat tevens de belangrijkste oorzaak van degradatie vormt.

Fouling is de vervuiling van de hars met organisch materiaal [Abrams, 1982]. Humus- en vetzuren, welke van de vervuilende stoffen het meest in het water voorkomen, kunnen deelnemen aan het uitwisselingsproces en zijn soms bij de regeneratie moeilijk te verwijderen. Olie-achtige bestanddelen kunnen de harsen ommantelen waardoor bij terugspoeling klontering kan optreden. Bij zetting van de korrels ontstaat dan een slecht gepakt bed waarin kanaalvorming kan optreden. Daarnaast verhindert een olielaagje snelle diffusie. Ionische stoffen, bijvoorbeeld wasmiddelen en poly-elektrolyten, kunnen eveneens klontvorming veroorzaken. De overige in water oplosbare organische stoffen hebben geen grote invloed op de werking van ionenwisselaars.

De symptomen van vervuiling zijn een verhoogde spoelwaterbehoefte, een verslechtering van de effluentkwaliteit en een verminderde wisselingscapaciteit. Daarnaast worden de ionenwisselaars gevoelig voor fluctuaties in de doorstromingsnelheid en de bedrijfstemperatuur [Abrams, 1982]. Deze symptomen worden veroorzaakt door een aantal factoren [Bolto en Pawlowsky, 1987]. Ten eerste vindt er in de hars afbraak van de cross-links plaats. Hierdoor verliest de hars haar stevigheid. Ten tweede treedt er een scheiding op van de actieve groepen met de matrix. Hierdoor verliest de hars een deel van haar capaciteit.

Daarnaast worden door fouling poriën geblokkeerd en kunnen de vervuilende stoffen een binding aangaan met de wisselingsplaatsen. Ook dit zorgt voor een capaciteitsverlies van de hars.

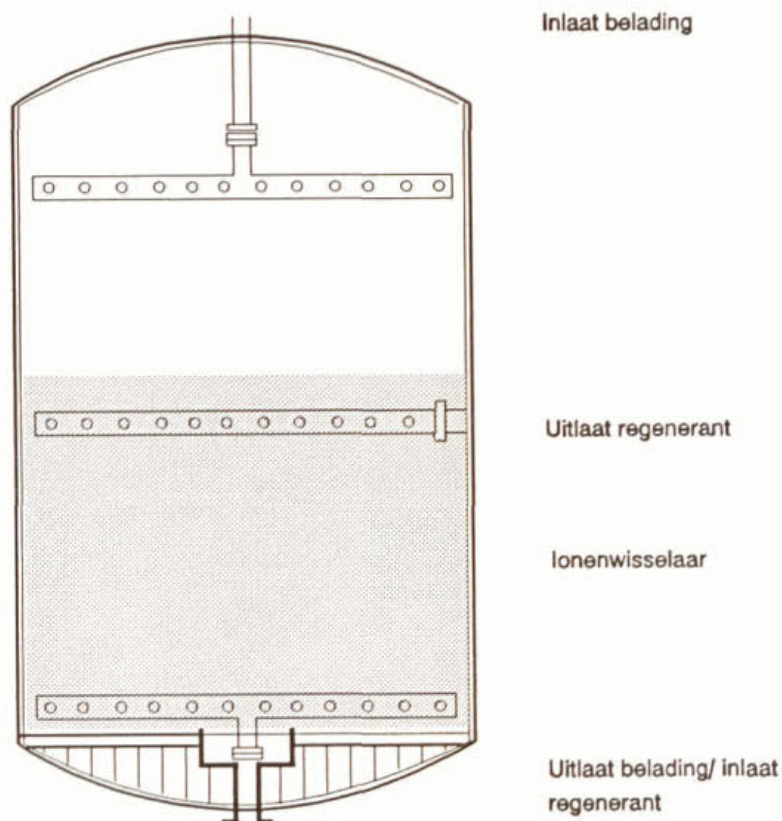
Er bestaan in grote lijnen twee uitvoeringsvormen van het ionenwisselingsproces, de vastbedreactor en het continu proces [Bolto en Pawlowski, 1987]. Een wisselingscyclus bestaat steeds uit een aantal vaste stappen. Bij vastbedreactoren vindt dit na elkaar plaats, bij continu processen tegelijkertijd maar op verschillende locaties in de reactor. De eerste stap is het terugspoelen van het bed. Hierbij wordt gesuspendeerd materiaal uitgewassen en worden eventueel gevormde kanalen geëlimineerd. De expansie van het bed bedraagt 50 tot 100%. De volgende fase is het zetten van het bed. Indien hiervoor te weinig tijd wordt genomen bestaat de kans op kanaalvorming. Vervolgens wordt het bed geregenereerd. Dit wordt gedaan door de regenerant neerwaarts het bed te laten doorstromen totdat de hars weer met de uit te wisselen ionen is beladen. Na verwijdering van de overtollige regenerant door spoeling kan de uitwisselingscyclus weer beginnen.

De vastbedreactoren zijn onder te verdelen in meestroom- en tegenstroomreactoren, wat betrekking heeft op de stroomrichting van afvalwater en regenerant. In een meestroomreactor wordt zowel het te behandelen water als de regenerant boven in de reactor ingelaten en verdeeld over de doorsnede van de reactor.

Bij tegenstroomreactoren stromen het afvalwater en de regenerant in tegengestelde richting. Dit kan zijn met een neerwaartse belading en een opwaartse regeneratie of vice versa. Gedurende de opwaartse fase moet worden voorkomen dat het bed fluïdiseert. Hiertoe wordt het bed met water- of luchtdruk op zijn plaats gehouden. Een voorbeeld van een tegenstroomreactor waarbij het bed met water op zijn plaats wordt gehouden is gegeven in figuur 11.

Tijdens regeneratie wordt de ruimte boven het bed gevuld met water. De uitlaat van de regenerant bevindt zich enkele centimeters onder de bovenkant van het bed. De laag boven deze uitlaat is dan ook doorgaans inert. Het is belangrijk het bed gedurende regeneratie compact te houden zodat de regenerant via de uitlaat wordt verwijderd en zich niet vermengt met het bovenliggende water.

Ook continu reactoren kennen het meestroom- en het tegenstroomprincipe. De continu tegenstroomreactoren kennen vooral industriële toepassingen. Hun waarde voor afvalwaterzuivering is beperkt. Een algemeen processchema van continu reactoren is niet te geven daar iedere installatie zijn eigen kenmerken heeft. Van deze groep zijn niet alle reactoren echt continu. Voor enkele wordt onderscheid gemaakt in een beladingsfase en een periode waarin het bed wordt verplaatst. Aangezien deze periodes steeds kort achter elkaar plaatsvinden wordt toch gesproken over (semi)continu processen.



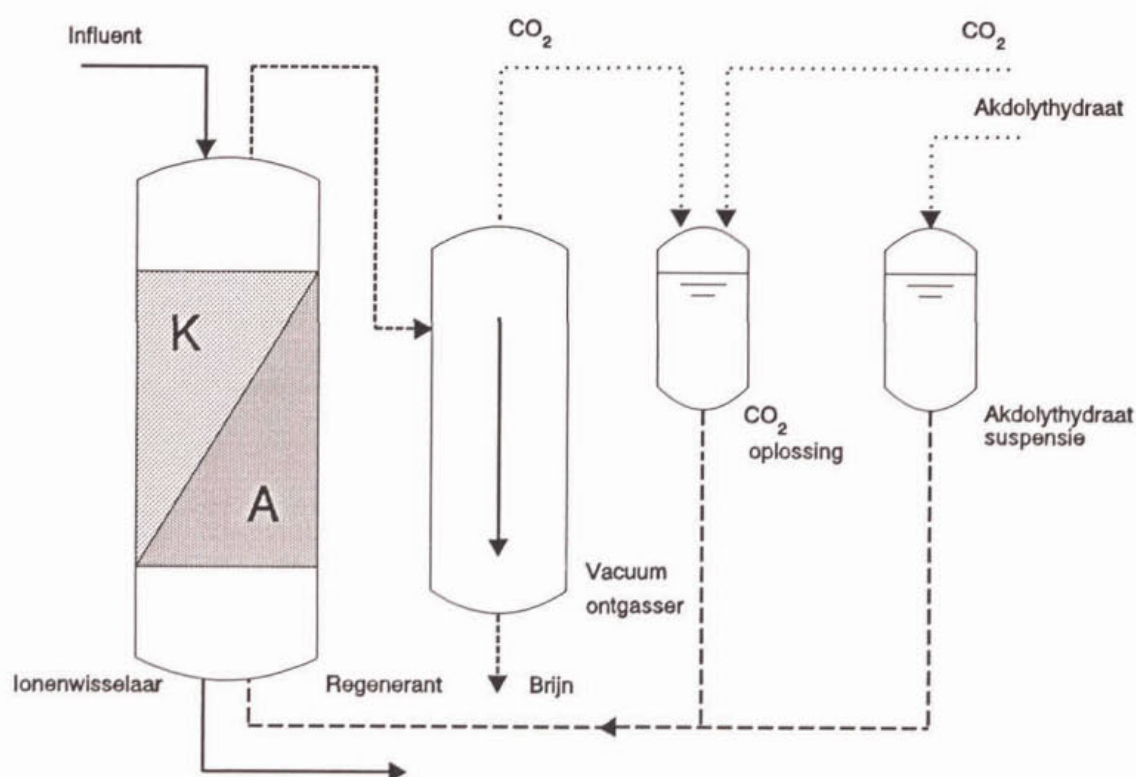
Figuur 11 Doorsnede van een tegenstroom-ionenwisselingskolom.

Toepassing in de praktijk

Ionenwisseling wordt op uitgebreide schaal toegepast. Voorbeelden zijn de verwijdering van ammonium uit huishoudelijk en industrieel afvalwater, nitraatverwijdering uit drinkwater en het verwijderen van verfstoffen en dergelijke uit waterstromen bij de procesindustrie [Halling en Jørgensen, 1993]. Hieronder worden enkele praktijk- en poefinstallaties beschreven.

Sinds 1978 is te Upper Occoquan (V.S.) een RWZI ($Q_{inf} = 41.000 \text{ m}^3/\text{d}$) in bedrijf waar ammonium uit het afvalwater wordt verwijderd door ionenwisseling met clinoptiloliet [Liberti, 1982]. Regeneratie vindt plaats met een NaCl-oplossing. De pH van het ammoniumrijke regeneratiewater wordt verhoogd met een NaOH-oplossing. Hierna vindt ammoniakverwijdering plaats in een luchtstriptoren. De striplucht wordt vervolgens door een scrubber gevoerd. In deze scrubber wordt met een zwavelzuuroplossing het ammoniak gebonden tot ammoniumsulfaat. Met een gemiddelde influentconcentratie van $40 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N/l}$ wordt een zuiveringsrendement bereikt van 95% (effluentconcentratie bedraagt $2 \text{ mg NH}_4^+ \text{-N/l}$).

Een toepassing van ionenwisseling waarmee zowel kationen als anionen worden verwijderd is het CARIX-principe [Kappelhof *et al.*, 1992]. De kationhars en de anionhars bevinden zich in één reactor. Tijdens de belading worden H^+ ionen (uit de kationhars) en HCO_3^- ionen (uit de anionhars) gewisseld met de verschillende ionen uit het te behandelen water. De regeneratie vindt plaats met een onder druk verzadigde CO_2 oplossing waarin relatief hoge concentraties van H^+ en HCO_3^- ionen aanwezig zijn. De overmaat CO_2 kan met een vacuümontgasser worden teruggewonnen. Hierdoor wordt de hoeveelheid te lozen regeneratiezout beperkt. Om alle nitraat van de hars te verwijderen is regeneratie met alleen CO_2 onvoldoende. Daarom wordt hiervoor akdolythdraat (AH) gebruikt, samenstelling $Ca(OH)_2$, MgO , $CaCO_3$. Tijdens de regeneratie met AH wordt de kationhars verder beladen met Ca^{2+} - en Mg^{2+} -ionen zodat een tweede regeneratiestap van de kationhars noodzakelijk is. Een processchema van de installatie wordt gegeven in figuur 12.



Figuur 12 Processchema van de CARIX installatie.

Tabel 9 geeft een overzicht van de procesgegevens zoals deze zouden gelden indien voor de proeflocatie Schimmert/Boxmeer een full-scale CARIX-installatie zou worden geïnstalleerd. Deze gegevens zijn afgeleid uit de resultaten behaald in een aldaar opgestelde proefinstallatie. De full-scale installatie zou bestaan uit drie wisselaars elk met een hoogte van 2 m en een diameter van 7,5 m. De verhouding anionhars/kationhars bedroeg 2 met een AH verbruik van 83 kg/h.

Tabel 9 Overzicht van de verwachte resultaten met de ontwerp-CARIX-installatie te Schimmert/Boxmeer.

Parameter	Influent	Effluent	Brijn
Ontwerpsnelheid [m/h]	7,5		-
Ontwerpdebiet [m ³ /h]	500		71
NO ₃ ⁻ [mg/l]	75	25	360
SO ₄ ²⁻ [mg/l]	42	< 5	300
HCO ₃ ⁻ [mg/l]	320	195	893
TH [mmol/l]	3,5	1	17,8
AH [mg/l]	-	-	1.170

Een voorbeeld van een full-scale ionenwisselingsinstallatie geeft het drinkwaterpompstation te Isleham (G.-B.) [Andrews en Harward, 1994]. Hier wordt sinds 1990 door middel van anionenwisselaars nitraat verwijderd uit grondwater voor de productie van drinkwater. De installatie bestaat uit drie tegenstroomreactoren, ieder met 50% van de totale productiecapaciteit (2250 m³/d). Slechts 30% van de totale volume-stroom wordt gedenitrificeerd. Deze stroom wordt later bijgemengd met de overige 70% zodat een effluent ontstaat met een nitraatconcentratie lager dan de vereiste 50 mg/l. De reactoren hebben een beladingstijd van 12 h en een regeneratie- en rusttijd van 6 h. De verwijderingsprestaties van deze installatie worden weergegeven in tabel 10.

Tabel 10 Overzicht van de zuiveringsresultaten te Isleham.

Parameter	Influent	Effluent
TH [mg/l]	390	390
alk. [mg/l]	214	204
SO ₄ ²⁻ [mg/l]	89	67
NO ₃ ⁻ [mg/l]	60	43
Cl ⁻ [mg/l]	62	96

De effluentwaarden in tabel 10 hebben betrekking op het effluent na menging van de twee stromen. Aangezien 30% van de totale volumestroom wordt behandeld, houdt dit in dat deze stroom een uitgaande nitraatconcentratie heeft van 3,3 mg/l. Het verwijderingsrendement over de wisselaars bedraagt dus 94,5%.

Kalkaanslag vindt voornamelijk plaats gedurende de regeneratiefase. Calciumcarbonaat slaat dan neer in het bed en in de effluentleidingen. Het is noodzakelijk iedere week de effluentpomp te ontkalken. De hoeveelheid zout nodig voor de regeneratie bedraagt 1000 kg NaCl/d.

Een van de nadelen van ionenwisseling is de verandering van ionensamenstelling in het water, vooral ten aanzien van de verhouding chloride/alkaliteit (Cl:Alk). Bij de start van iedere belading wordt de alkaliteit gewisseld voor chloride-ionen, wat resulteert in een dusdanig hoge Cl/Alk-verhouding dat corrosieproblemen kunnen ontstaan. Te Isleham is een optimale Cl/Alk-verhouding (1:2) in stand gehouden door de reactoren uit fase te beladen.

Mogelijkheden voor zuivering van huishoudelijk afvalwater

Er kunnen met ionenwisseling voldoende hoge zuiveringsrendementen worden behaald voor ammonium- nitraationenwisseling. Aangezien het vereiste rendement vrij hoog is (90% bij een influentconcentratie van ongeveer 40 mg N/l) is deelstroombehandeling niet zinvol. Een ionenwisselingsinstallatie komt dan in de orde van grootte zoals gegeven in het voorbeeld Schimmert/Boxmeer. Wel wordt door het uitwisselingsproces de concentratie van bepaalde ionen (bv. Na^+ of Cl^-) in het effluent verhoogd.

Voor de wisseling van ammonium kan gebruik worden gemaakt van een specifieke anorganische wisselaar, zoals clinoptiloliet of vulkanisch granulaat. Deze wisselaars kennen een hoge selectiviteit maar, ten opzichte van organische harsen, een lage capaciteit. Voor nitraatuitwisseling kan gebruik worden gemaakt van een groot aantal synthetische harsen. Geen enkele van deze harsen is echt nitraatspecifiek, wel is er een verschil in opnamecapaciteit tussen de harsen. Harsen met quaternaire groepen bijvoorbeeld hebben een hoge capaciteit.

Over de levensduur van ionenwisselaars wordt weinig informatie gegeven. Onder "normale" omstandigheden zou deze zeker enkele jaren belopen [Abrams, 1982]. Daar afvalwater aanzienlijk meer organische stoffen en gesuspendeerde deeltjes bevat dan grond- of drinkwater, zou de levensduur door fouling flink bekort kunnen worden. Fouling kan worden beperkt door gebruik te maken van moving- of fluidized bed systemen [Clifford, 1982].

Het ammonium of nitraat wordt bij ionenwisseling niet verwijderd maar verplaatst van de waterfase naar een reststroom, vaak brijn genaamd. Om de stikstofverbindingen weer uit de brijn te verwijderen kunnen andere technieken worden toegepast, zoals ammoniumstrippen of binding aan een zuur. De brijnproductie kan sterk worden beperkt door biologische regeneratie van de wisselaars toe te passen [Green *et al.*, 1996; Hoek, 1988].

2.4 Biochemische technieken

2.4.1 Autotrofe denitrificatie met waterstof

Principe

Sommige autotrofe bacteriën zijn in staat om nitraat met behulp van waterstof (H_2) als electronendonor te reduceren tot elementaire stikstof (N_2) [Selenka en Dressler, 1986]. Dit kan worden beschreven met de volgende reactievergelijking:



Bij deze reactie worden H^+ ionen geconsumeerd, waardoor de pH stijgt. De optimale pH ligt tussen de 6,5 en 7,5 [Hellekes en Rutten, 1986]. Indien de

buffercapaciteit van het water onvoldoende is, dient het water te worden geneutraliseerd. Dit kan bijvoorbeeld door het achteraf oplossen van CO_2 of een zuur in het water.

De waterstof dient in voldoende mate opgelost in het water aanwezig te zijn. Uit stoichiometrische berekeningen volgt dat per gram omgezet nitraat ongeveer 0,08 gram waterstof nodig is, overeenkomend met $0,36 \text{ g H}_2/\text{g NO}_3^- \text{-N}$. Bij atmosferische druk (ca. 10^5 Pa) en een temperatuur van 10°C lost er echter maar $1,7 \text{ mg/l}$ waterstof op in water [Sell en Borscheid, 1991]. Dit is bij een gemiddeld influent te weinig voor een volledige omzetting van het aanwezige nitraat. Het is dus noodzakelijk waterstof onder druk op te lossen. Bij een druk van $1 \cdot 10^6 \text{ Pa}$ (en $t = 10^\circ\text{C}$) kan er ongeveer 15 mg/l waterstof worden opgelost. Een deel van deze opgeloste waterstof wordt verbruikt voor de reductie van de in het afvalwater aanwezige zuurstof en gaat verloren voor het denitrificatieproces. Een te grote overmaat aan opgeloste waterstof kan voor problemen zorgen. Indien namelijk de verhouding tussen waterstof en nitraat te hoog is treedt er door sulfaatreductie vorming op van zwavelwaterstof (H_2S). Dit probleem blijkt zich niet voor te doen wanneer de massaverhouding tussen waterstof en nitraat kleiner is dan 1:6. Per gram nitraat moet dus minimaal 0,08 gram en mag maximaal 0,17 gram waterstof beschikbaar zijn [Hellekes en Rutten, 1987].

De bacteriën hebben voor de celopbouw een geringe hoeveelheid fosfaat nodig. In het influent dient hiervoor een massaverhouding N:P van 30:1 tot 90:1 te bestaan [Hellekes en Rutten]. Deze verhouding doet zich doorgaans voor bij afvalwater.

Waterstof is een brandbaar, zeer licht en vluchtig gas. In een mengverhouding tussen de 4 % en 76 % (volume) is het mengsel met lucht explosief [Hellekes en Rutten, 1987]. De ontstekingstemperatuur bedraagt 560°C . Het gevaar schuilt uitsluitend in het explosierisico, waterstof kent geen directe gezondheidsrisico's. Voor drinkwater geldt dat er geen risico's bestaan wanneer de waterstofconcentratie bij de gebruiker kleiner is dan $0,007 \text{ mg/l}$.

De temperatuursinvloed op het proces is bij gangbare bedrijfsomstandigheden gering. Zo kan tussen 9°C en 12°C geen verandering in de denitrificatiecapaciteit worden onderscheiden [Hellekes en Rutten, 1987]. Bij lagere temperaturen (2 tot 5°C) blijkt er echter nauwelijks N_2 gevormd te worden maar stikstofoxide (N_2O) [Liessens *et al.*, 1989]. Dit wordt toegeschreven aan het niet functioneren van het N_2O – reductase-enzym bij zo'n lage temperatuur.

De denitrificatie vindt plaats in vastbedreactoren. Er wordt meestal gewerkt met meerdere reactoren in serie met verschillende, aflopende druk, zodat de waterstofbehoefte per reactor kan worden afgesteld. Het dragermateriaal in deze reactoren heeft een groot specifiek oppervlak (ca. $250 \text{ m}^2/\text{m}^3$), zodat een goede aangroei van denitrificerende bacteriën kan plaatsvinden [Hellekes en Rutten, 1987]. Er dienen vanwege het explosiegevaar veiligheidsmaatregelen genomen te worden. Zo dient bovenin iedere reactor een gevoelige waterstofdetector te

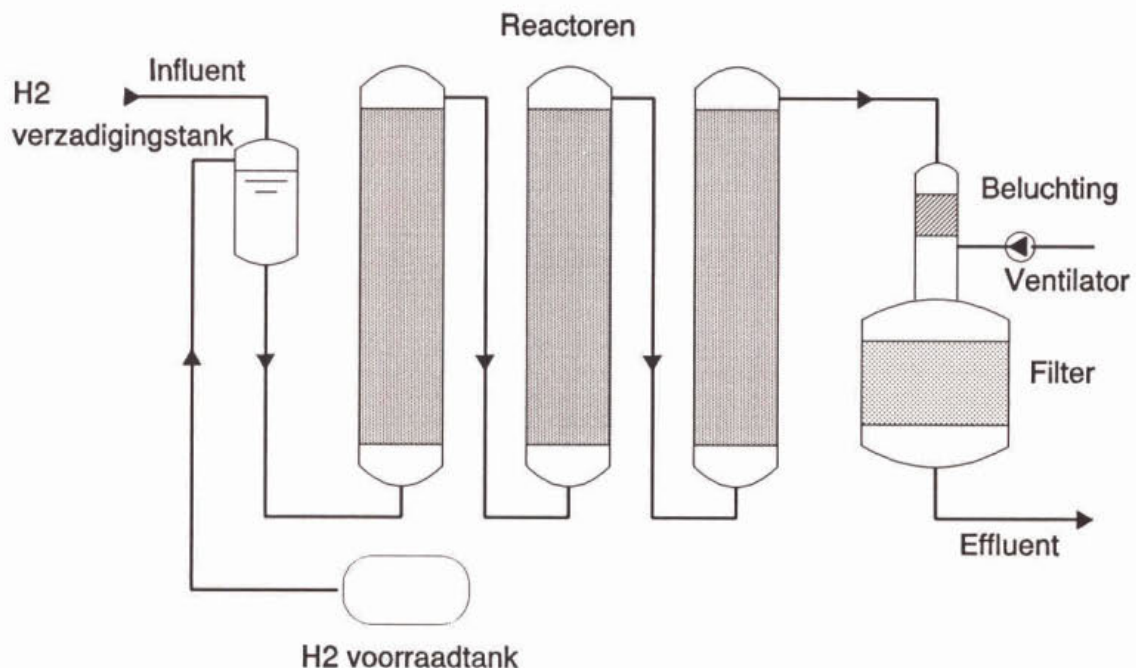
worden geïnstalleerd in combinatie met een ontluchtingsventiel. Ook de elektrische installatie moet zodanig worden uitgevoerd dat er geen gevaar uitgaat van eventuele vonken [Liessens *et al.*, 1989].

Waterstof moet onder druk in het water worden opgelost. Hiertoe wordt het water in een verzadigingstank gepompt waar de waterstof wordt geïnjecteerd en opgelost. Door de pompdruk te variëren kan de waterstofconcentratie in het water aangepast worden aan de behoefte.

Voor de nabehandeling kan meestal worden volstaan met een nabeluchting. Hierdoor worden de overtollige waterstof en koolstofdioxide uit het water verwijderd.

Toepassing in de praktijk

De toepassing van waterstof voor autotrofe denitrificatie wordt voornamelijk gevonden in de drinkwaterproductie. In Rasseln (Duitsland) is sinds maart 1986 een praktijkinstallatie in bedrijf waarbij opgepompt grondwater wordt gedenitrificeerd [Hellekes en Rutten, 1986, 1987]. De installatie bestaat uit een waterstofvoorraadtank, twee verzadigingstanks, negen denitrificatiereactoren, een beluchtings- en filtratie-installatie en een UV-desinfectie-installatie. Deze configuratie wordt ook wel het Denitropur^R-principe genoemd. In figuur 13 wordt het processchema gegeven.



Figuur 13 Processchema van de Denitropur-installatie te Rasseln.

Het dragermateriaal in de reactoren is zodanig dat er propstroming plaatsvindt. Hierdoor ontstaat over de verschillende reactoren een concentratiegradiënt. Daarnaast kan de waterstofdruk, zeker in de eerste reactoren, hoog worden gehouden [Gros en Schnoor, 1986].

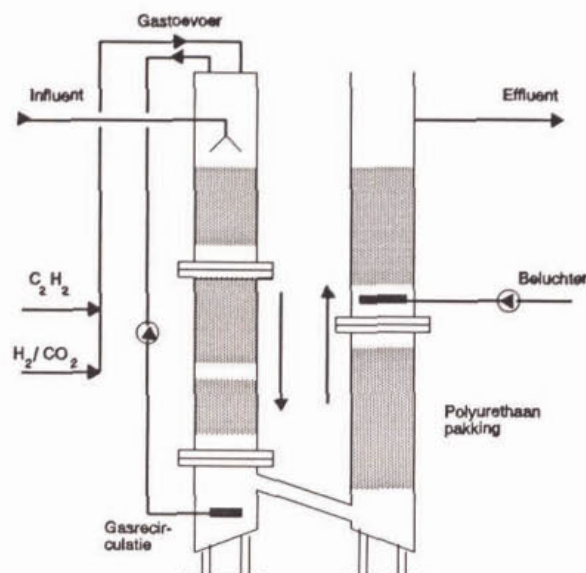
De installatie is met verschillende hydraulische belastingen bedreven. De denitrificatiecapaciteit varieerde van 0,25 kg NO₃⁻/m³.d bij een debiet van 60 m³/h tot, door een lagere nitraatvracht, 0,18 kg NO₃⁻/m³.d bij een debiet van 40 m³/h. Na enkele maanden in bedrijf te zijn bleek dat de installatie te ruim was gedimensioneerd: in de reactoren 1 t/m 5 werd alle nitraat al omgezet. De reactoren 6 t/m 9 zijn daarom uit bedrijf genomen. In de eerste vijf reactoren bleek een groot verschil in denitrificatiecapaciteit te bestaan. In reactoren 1 t/m 3 werd een capaciteit waargenomen van 0,4 à 0,5 kg NO₃⁻/m³.d, in reactor 4 een capaciteit van 0,1 à 0,3 kg NO₃⁻/m³.d en in reactor 5 een capaciteit van 0,05 kg NO₃⁻/m³.d. In tabel 11 worden enkele karakteristieken gegeven van de Denitropur-installatie te Rasseln.

De hoeveelheid waterstof wordt aangepast aan de behoefte door verschillende ingangsdrukken te hanteren. Zo wordt voor reactor 1 en 2 een druk aangehouden van 4,8 10⁵ Pa en voor de reactoren 3, 4 en 5 een druk van 2,8 10⁵ Pa. De werkelijke waterstofbehoefte bedroeg hier 11 g H₂ per 100 g NO₃⁻. Dit is zonder de waterstofbehoefte voor zuurstofverwijdering (5 à 6 mg O₂/l).

Tabel 11 Karakteristieken van influent en effluent voor de Denitropur-installatie te Rasseln.

Parameter		Influent	Effluent
debiet	[m ³ /h]	50	50
NO ₃ ⁻	[mg/l]	81	6
O ₂	[mg/l]	5,2	8,9
hardheid	[mmol/l]	2,1	2,3
HCO ₃ ⁻	[mg/l]	12	84

Ook in België is onderzoek gedaan naar het gebruik van waterstof bij nitraatverwijdering uit drinkwater [Liessens *et al.*, 1989]. Bij het drinkwaterproductiebedrijf "De Blankaart" zijn proefnemingen uitgevoerd met een autotrofe denitrificatie/postnitrificatie-installatie op semi-technische schaal. De installatie bestaat uit twee kolommen, beide met een polyurethaan pakking. In de eerste kolom, die neerwaarts wordt doorstroomd, vindt het grootste gedeelte van de denitrificatie plaats. Ook de onderste helft van de tweede kolom is anoxisch en dus bedoeld voor denitrificatie. Halverwege deze kolom bevindt zich een beluchter zodat hierboven nitrificatie optreedt. Dit is vooral bedoeld om nog aanwezig nitriet om te zetten tot nitraat. Het processchema wordt weergegeven in figuur 14.



Figuur 14 Processchema van de denitrificatieinstallatie "De Blankaart".

De niet verbruikte waterstof wordt onderin de eerste kolom opgevangen en teruggevoerd naar de top. Op den duur ontstaat er in de gerecirculeerde gasfase een hoge N_2 -concentratie met als gevolg een lage partiële H_2 -druk waardoor de reactorcapaciteit achteruit kan gaan. Naast waterstof en koolstofdioxyde (als anorganische koolstofbron) wordt daarom ook acetyleen (C_2H_2) in het water opgelost. Bij laboratoriumexperimenten bleek dat door toevoeging van deze stof de reductie van N_2O tot N_2 niet kan plaatsvinden. Dank zij de hoge oplosbaarheid van N_2O (1,18 g/l bij $20^\circ C$ en $p = 1 \cdot 10^5$ Pa) kan het in voldoende mate met het effluent worden afgevoerd. Bovendien wordt zo 20 % op de waterstof-behoefte bespaard. Enkele kenmerken van deze installatie worden gegeven in tabel 12.

Tabel 12 Kenmerken van de installatie "De Blankaart".

Groep	Onderdeel	Waarde
Influent	debiet $[m^3/h]$	0,4
	$NO_3^- - N$ $[mg/l]$	17
	$NO_2^- - N$ $[mg/l]$	0
Dimensies	hoogte kolom $[m]$	4,05
	oppervlakte kolom $[m^2]$	0,07
	volumen 1 ^e kolom (DN1) $[m^3]$	0,127
	volumen den. 2 ^e kolom (DN2) $[m^3]$	0,064
	volumen nit. 2 ^e kolom (N) $[m^3]$	0,060
	belasting $[kg NO_3^- / m^3 DN1 \cdot d]$	6,0
Effluent	$NO_3^- - N$ $[mg/l]$	2,0
	$NO_2^- - N$ $[mg/l]$	0,5

De pH steeg door dit proces tot boven de 9. Bij dergelijke waarden slaan calciumzouten neer op de polyurethaan pakking. De toegevoegde hoeveelheid CO_2 bleek onvoldoende. Daarom is verdund zwavelzuur toegevoegd om een pH waarde te verkrijgen tussen de 7 en 8.

Mogelijkheden voor zuivering van huishoudelijk afvalwater

Theoretisch is autotrofe denitrificatie met waterstof mogelijk bij zuivering van huishoudelijk afvalwater mits het afvalwater eerst wordt genitrificeerd. Uitgaande van een gemiddeld influentdebiet van ongeveer $10.000 \text{ m}^3/\text{d}$ en een stikstofconcentratie in het influent van 55 mg N/l [CBS, 1993] bedraagt de gemiddelde stikstofvracht ongeveer 550 kg N/d . De denitrificatiecapaciteit is ongeveer $0,4 \text{ kg NO}_3^- \text{-N/m}^3 \cdot \text{d}$ (Rasseln). Het bij deze belasting benodigde denitrificatievolume is ongeveer 1300 m^3 . Aangezien voor deze toepassing drukopbouw noodzakelijk is wordt de uitvoeringsvorm beperkt tot stalen of kunststof reactoren. Indien een reactorvolume van 30 m^3 wordt aangehouden betekent dit een reactorbehoefte van 44 stuks.

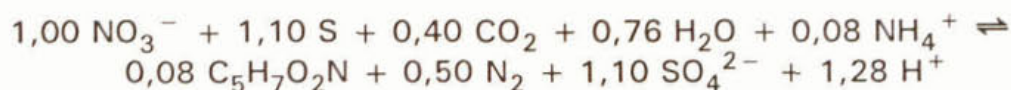
Het voordeel van het gebruik van waterstof is dat het nitraat volledig kan worden omgezet tot het onschadelijke stikstofgas. Er is hier geen sprake van verplaatsing van de stikstofvracht naar een ander medium. Ook worden er geen andere chemicaliën gebruikt dan waterstof en koolstofdioxide. Resten van deze stoffen kunnen door een eenvoudige nabeluchting worden verwijderd. Er vindt geen concentratieverhoging plaats van zouten in het effluent.

Het nadeel van waterstof is de kans op ontploffing die aan het gebruik ervan verbonden is. De te nemen veiligheidsmaatregelen werken kostenverhogend.

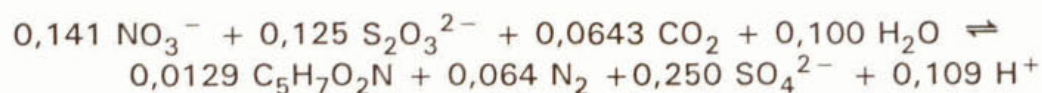
2.4.2 Autotrofe denitrificatie met elementaire zwavel en zwavelverbindingen

Principe

Autotrofe bacteriën, zoals *Thiobacillus Denitrificans* zijn in staat om in aanwezigheid van zwavel nitraat te reduceren tot stikstofgas. Hierbij treedt zwavel op als electronendonor. Het anorganische koolstofdioxide (CO_2) dient hierbij als koolstofbron. Indien elementaire zwavel wordt toegepast vindt de volgende reactie plaats [Batchelor en Lawrence, 1978]:



Voor thiosulfaat ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) verloopt de reactie als volgt [Matsui en Yamamoto, 1986]:



Feitelijk vinden deze reacties in twee stappen plaats. Eerst wordt nitraat gereduceerd tot nitriet, waarna het nitriet verder wordt gereduceerd tot stikstofgas. Voor beide deelreacties wordt zwavel als electronendonor gebruikt. Indien er te weinig zwavel aanwezig is kan de tweede deelreactie (de reductie van nitriet) niet plaatsvinden. Dit uit zich in een hoge nitrietconcentratie in het effluent.

Het gebruik van zwavel bij dit biochemische proces heeft enkele belangrijke neveneffecten. Zo worden bij beide reacties H^+ ionen gevormd waardoor de pH daalt. Indien het bufferend vermogen van het afvalwater onvoldoende is dient neutralisatie plaats te vinden. Hiertoe kan bijvoorbeeld kalk aan het water worden toegevoegd. De optimale pH voor autotrofe denitrificatie met zwavel ligt tussen de 6,4 en 6,8 [Schippers *et al.*, 1987].

Daarnaast worden elementaire zwavel en thiosulfaat omgezet in sulfaat (SO_4^{2-}). Bij het gebruik van elementaire zwavel wordt per gram omgezette nitraat 1,7 gram sulfaat geproduceerd [Hijnen *et al.*, 1991]. Voor thiosulfaat is dit zelfs 2,7 gram sulfaat [Matsui en Yamamoto, 1986].

De gevormde biomassa wordt in de reactievergelijkingen weergegeven als $C_5H_7O_2N$. Voor de biomassagroei is een geringe hoeveelheid fosfaat benodigd. In de literatuur wordt bij een groei van 0,17 gram biomassa per gram omgezet nitraat een fosfaatbehoefte van 0,0052 gram per gram omgezet nitraat genoemd [Hijnen *et al.*, 1991]. In huishoudelijk afvalwater is meestal voldoende fosfaat aanwezig.

De verwijdering van nitraat door oxydatie van zwavel bestaat meestal uit de volgende stappen.

- **Ontgassing:** het afvalwater dient een zo laag mogelijke concentratie van opgeloste zuurstof en stikstof te bevatten.
Een zuurstofconcentratie hoger dan 0,5 mg/l heeft negatieve gevolgen voor het verloop van de nitraatverwijdering [Van der Hoek *et al.*, 1994]. Ten eerste zullen de bacteriën zuurstof prefereren boven nitraat als electronenacceptor. Een deel van de capaciteit gaat hierdoor voor nitraat-omzetting verloren. Ten tweede wordt de vraag naar substraat (in dit geval zwavel of thiosulfaat) groter. Ten slotte is de aërobe biomassa volumineuzer dan de denitrificerende biomassa, wat bij toepassing van gepakte bedden resulteert in een groter drukverlies.
Een te hoge nitraatconcentratie aan het begin kan leiden tot een oververzadiging aan stikstofgas tijdens het denitrificatieproces. Wanneer dit vrijkomt kan bij een neerwaarts doorstroomd biofilter verstopping door gasbelletjes optreden. Bij een opwaarts filter kan het leiden tot kanaalvorming en kortsluitstroming die weer leidt tot nitraatdoorslag.
Ontgassing van vloeistoffen vindt plaats met een vacuümontgasser. Dit is een ketel waarin door middel van een vacuümpomp de luchtdruk zeer laag wordt gehouden (5-15 kPa). De vloeistof wordt boven in deze ketel versproeid en valt over een pakkingsmateriaal. Hierdoor vindt er een goede uitwisseling plaats tussen de gas- en de vloeistoffase. De concen-

tratie van een component in een vloeistof hangt volgens de wet van Henry recht evenredig af van de partiële druk van die component in de gasfase. Bij lage druk is dus ook de concentratie in een vloeistof laag. Op deze manier kunnen concentraties opgeloste zuurstof en stikstof worden bereikt van 0,5-2,0 mg/l.

- *Denitrificatie*: er kunnen drie systemen worden onderscheiden [Batchelor en Lawrence, 1978] namelijk het gebruik van slurries, gepakte bedden of geëxpandeerde bedden.

Bij slurries kunnen relatief kleine zwaveldeeltjes worden gebruikt. Omdat er dan meer oppervlak per volumeëenheid beschikbaar is, kan de nitraatbelasting in dergelijke systemen relatief hoog zijn.

Gepakte bedden kunnen zowel neerwaarts als opwaarts doorstroomd worden. De bedden bestaan uit zwavelkorrels met een diameter variërend van 0,08 mm [Cloirec en Martin, 1990,] tot 6 mm [Kruithof *et al.*, 1988]. Indien neutralisatie van het afvalwater noodzakelijk is, kunnen kalksteenkorrels worden toegevoegd (diameter 2 - 5 mm.).

Bij geëxpandeerde bedden is de opwaartse doorstroomsnelheid zodanig dat het bed uitzet. Door de toegenomen porositeit hebben dergelijke systemen geen filtrerende werking. Wel kunnen hoge volumebelastingen worden toegepast zonder het risico van verstopping van het bed.

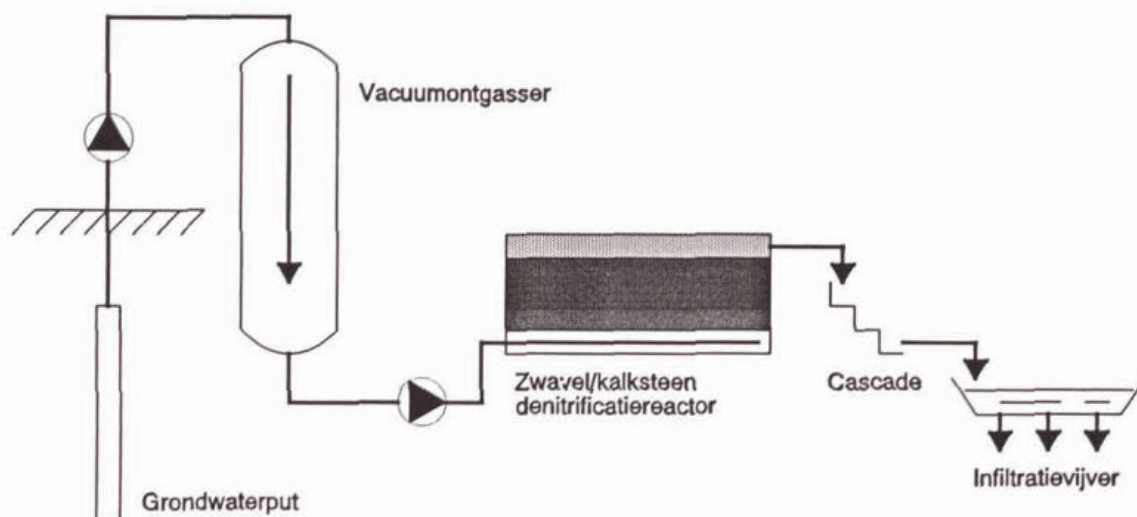
- *Nabehandeling*: deze kan meestal beperkt blijven tot een eenvoudige beluchting met bijvoorbeeld een cascade. Hierdoor wordt het overtollige stikstofgas verwijderd en kan het zuurstofgehalte van het water weer op peil worden gebracht [Hijnen *et al.*, 1991]. Indien het gehalte aan zwevende stof te hoog is dient dit vooraf verwijderd te worden. Hiervoor kan gebruik gemaakt worden van een nabezinktank of (snel)filtratie.

Toepassing in de praktijk

Grootschalige autotrofe denitrificatie met zwavel wordt in Nederland alleen toegepast in de drinkwaterbereiding. Bij het drinkwaterpompstation Dr. Van Heek in het Montferland wordt de maximaal toelaatbare nitraatconcentratie (50 mg/l) overschreden. Nadat in de periode juni 1990 – maart 1991 uitgebreid onderzoek is gedaan in een demonstratie-installatie werd besloten tot de bouw van een installatie op praktijkschaal (zie tabel 13). Het bed bestaat uit een mengsel van zwavel- en kalksteenkorrels. De kalksteen is nodig omdat het grondwater over onvoldoende bufferend vermogen beschikt. Het processchema is weergegeven in figuur 15. Er is voor gekozen om bij de praktijkinstallatie de reactor in een aantal compartimenten te verdelen. Dit is gedaan om drie redenen: de bedrijfsvoering wordt flexibeler, problemen kunnen sneller worden gelokaliseerd en er kan per compartiment gespoeld worden.

De volumebelasting is, ten opzichte van de demonstratie-installatie, verhoogd tot 0,04 kg/(m³*h), dit om sulfidevorming te voorkomen. Bij een te lage volumebelasting wordt al het nitraat reeds onderin het bed omgezet waardoor bovenin het bed anaërobe zones ontstaan. Heterotrofe anaërobe bacteriën, die zwavel kunnen reduceren tot sulfide, krijgen dan de kans zich te ontwikkelen.

De volumeverhouding zwavel/kalksteen in het bed is na onderzoek met de demonstratie-installatie gewijzigd in 1:2. Deze verhouding kwam beter overeen met het werkelijke verbruik. De vrees voor een limiterende zwavelconcentratie bleek ongegrond. Het voordeel van het aanhouden van een volumeverhouding is de mogelijkheid om direct in de zelfde verhouding het bed aan te vullen.



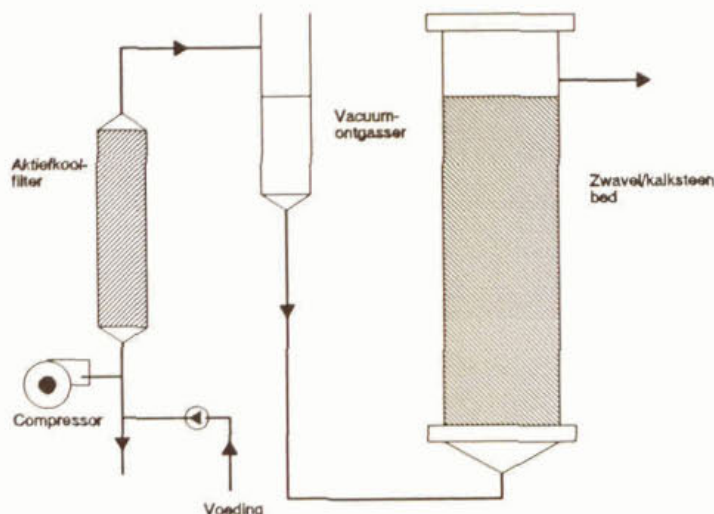
Figuur 15 Processchema van de zwavel/kalksteendenitrificatie te Montferland.

Tabel 13 Gegevens van de demonstratie- en praktijkinstallatie te Montferland.

Groep	Onderdeel		Demonstratie	Praktijk
Influent	debiet	[m ³ /h]	35	100
	NO ₃ ⁻	[mg/l]	70-85	95-100
	SO ₄ ²⁻	[mg/l]	33-43	-
	PO ₄ ³⁻	[mg/l]	< 0,4	-
	HCO ₃ ⁻	[mg/l]	78	-
	pH	[-]	6,9	-
	t	[°C]	10	-
Dimensies	oppervl. reactor	[m ²]	140	128
	hoogte bed	[m]	1,5	2,5
	zwavel/kalksteen	[-]	1:1	1:2
	filtratiesnelheid	[m/h]	0,25	1,0
	volumebelasting	[kg/(m ³ h)]	0,012-0,014	0,04
Effluent	NO ₃ ⁻	[mg/l]	< 5	0-30
	SO ₄ ²⁻	[mg/l]	130-190	-
	HCO ₃ ⁻	[mg/l]	136	-
	pH	[-]	7,5	-

Een variant op het gebruik van het zwavel/kalksteenbed is de combinatie ervan met een actief-koolfilter [Cloirec en Martin]. In het beluchte actief-koolfilter vindt omzetting plaats van ammonium tot nitriet en nitraat door nitrificerende

bacteriën. Vervolgens wordt de zuurstofconcentratie met een vacuümontgasser geminimaliseerd. Daarna vindt denitrificatie plaats in het zwavel/kalksteenbed. Dit bed bestaat uit een mengsel van 85% zwavel- en 15% kalksteenkorrels. Op deze korrels vindt aangroei plaats van *Thiobacillus Denitrificans*. Een proces-schema wordt gegeven in figuur 16.



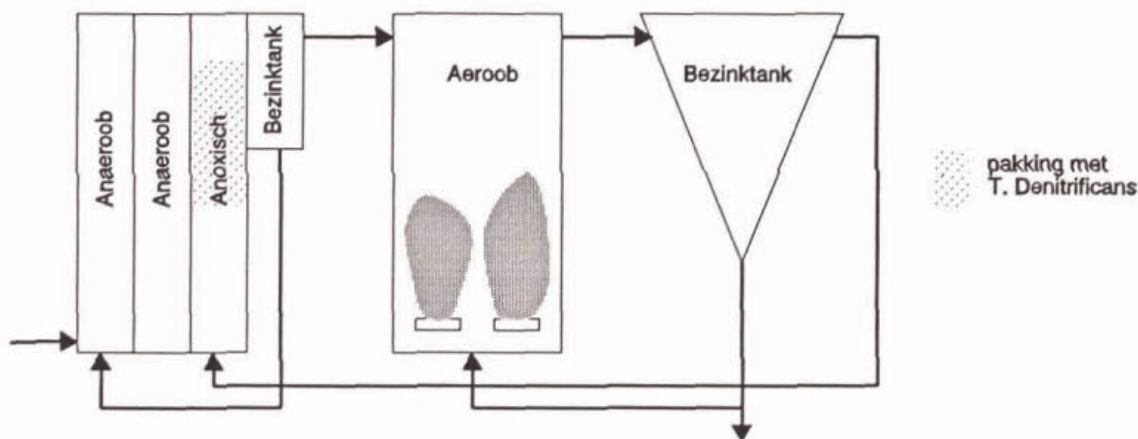
Figuur 16 Processchema van de actiefkool-zwavel/kalksteenreactor.

Uit proefnemingen met deze installatie blijkt dat het beluchte actiefkoolfilter een *maximale volumebelasting* van $2 \text{ gNH}_4^+ \text{-N/l.d}$ kan verwerken ($t = 10 - 14^\circ \text{C}$). Het zwavel/kalksteenbed heeft een maximale nitrificatiecapaciteit van $0,5 \text{ gNO}_2^- \text{-N/l.d}$ voor nitriet en $0,3 \text{ gNO}_3^- \text{-N/l.d}$ voor nitraat. Ondanks vacuüm-ontgassing bevindt zich nog een geringe hoeveelheid opgeloste zuurstof in het afvalwater. Dit blijkt echter een geringe invloed te hebben op de denitrificatie. Het toevoegen van waterstofsulfiet voor verwijdering van de overtollige zuurstof liet een lichte verbetering van de procesresultaten zien.

Een andere toepassing wordt gevonden in het Ananox^R proces (ANaëroob, ANoxisch, OXisch) [Yang *et al.*, 1993]. Dit is een zuiveringsproces waarbij de methanogenese, denitrificatie en nitrificatie na elkaar plaatsvinden. Het nitraatrijke water uit de aërobe zone wordt in de anoxische zone gemengd met het sulfiderijke water uit de anaërobe zone. Een deel van de anoxische zone is gevuld met een dragermateriaal waarop *Thiobacillus Denitrificans* zich kan handhaven. In deze zone vindt de autotrofe denitrificatie plaats waarbij sulfide wordt geoxideerd tot sulfaat. Een processchema wordt gegeven in figuur 17.

De denitrificatiesnelheid is over de gehele anoxische zone gemeten. Hieruit bleek inderdaad de hoogste denitrificatiesnelheid op te treden ter hoogte van het vulmateriaal ($2,8 - 3,6 \text{ mg NO}_3^- \text{-N/(gVSS.h)}$). Bij de proefnemingen is gebruik gemaakt van kunstmatig afvalwater, waarin 5 g/l KNO_3 en $10 \text{ g/l Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ is opgelost. De molaire verhouding tussen nitraat en thiosulfaat bedraagt dan $1 : 1,08$. De minimaal benodigde verhouding is $1 : 0,88$. Stoichiometrisch is er dus voldoende thiosulfaat aanwezig om alle nitraat om te zetten. De vraag echter

toepassing van het Ananox^R proces alleen op laboratoriumschaal beschreven.



Figuur 17 **Processchema van Ananox.**

Matsui en Yamamoto [1986] beschrijven de toepassing van een gefluïdiseerd bed voor denitrificatie met zwavel. Bij deze methode wordt een kolom gebruikt met een bed bestaande uit korrelig materiaal, dat wordt geënt met zwaveloxyderende, denitificerende bacteriën. Het bed wordt opwaarts doorstroomd waarbij de expansie ongeveer 1,3 bedraagt. Thiosulfaat fungeert hier als electronendonor. Proefnemingen zijn verricht met verschillende verhoudingen aan thiosulfaat en nitraat in het influent. Een te lage S/N-verhouding bleek de vorming van nitriet tot gevolg te hebben. Indien de massaverhouding S/N groter is dan 4,30 wordt al het in het influent aanwezige nitraat omgezet tot stikstofgas.

Bij gebruik van elementaire zwavel blijkt het proces instabiel onder andere door klontvorming. Dit wordt toegeschreven aan de slechte oplosbaarheid van zwavel in afvalwater. Gebruik van thiosulfaat geeft wel een stabiel denitrificatieproces.

De micro-organismen *Thiobacillus Denitrificans* kunnen ook worden geïmmobiliseerd in gelkorrels van bijvoorbeeld calciumalginaat [Lewandowski *et al.*, 1987]. Dit heeft het voordeel dat hogere hydraulische belastingen mogelijk zijn zonder risico op uitspoeling van de bacteriën. Ongewenste bacteriën zoals heterotrofe bacteriën, die niet geïmmobiliseerd zijn, spoelen wel uit. De immobilisatie vindt plaats door eerst monomeren op te lossen in water en in de oplossing bacteriën te suspenderen. Daarna wordt het mengsel druppelsgewijs toegevoegd aan de gelvormer, in dit geval een calciumoplossing. Om stabiliteitsverlies van de korrels (door het terug oplossen van het calcium in het water) tijdens het gebruik te voorkomen wordt calciumcarbonaat in de korrels mee geïmmobiliseerd. Hierdoor bleven de korrels de gehele testperiode stabiel (3 maanden). Korrels zonder toegevoegd calciumcarbonaat bleken binnen 2 à 4 dagen instabiel. De reductiecapaciteit was 2,4 g/l.h nitraat of nitriet.

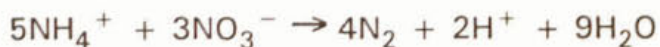
Mogelijkheden bij zuivering van huishoudelijk afvalwater

Autotrofe denitrificatie met zwavel is theoretisch toepasbaar bij de zuivering van huishoudelijk afvalwater. Vooral in de drinkwaterproductie is in Nederland veel ervaring met deze techniek opgedaan. Hierbij zijn nitraatverwijderingsrendementen gerealiseerd die bij de afvalwaterzuivering een effluent van voldoende kwaliteit zouden geven. Bij toepassing moet aandacht worden geschonken aan de verhoging van de sulfaatconcentratie in het water. Uit stoichiometrische berekeningen blijkt dat er per gram verwijderd nitraat 1,7 g sulfaat wordt geproduceerd. Dit kan een aanzienlijke verhoging van de zoutvracht en zoutconcentratie – vooral voor kleiner oppervlaktewater – betekenen. Algemene wettelijke voorschriften hieromtrent zijn echter niet direct voorhanden. In het algemeen wordt bij lozing op oppervlaktewater een maximum sulfaatconcentratie van 100 mg/l aangehouden [Baars, 1996].

2.4.3 Anammox-proces

Principe

Al vele jaren heeft het vermoeden geleefd dat er een bacterie moet bestaan die in staat is om ammonium- en nitraationen zonder gebruik van zuurstof direct om te zetten in stikstof [Mulder *et al.*, 1995]. De energiebalans voor deze reactie is namelijk zeer gunstig. Pas in 1985 zijn de eerste sporen ontdekt van een dergelijke bacterie. Deze bacterie oxydeert ammonium tot moleculaire stikstof waarbij nitraat als electronendonor fungeert volgens:



Dit proces wordt Anammox genoemd, wat staat voor Anaerobic Ammonium Oxidation. Voordeel van dit proces is de geringe behoefte aan zuurstof en aan organisch materiaal. Ook indien het afvalwater uitsluitend ammonium bevat hoeft maar een klein deel aëroob te worden omgezet tot nitraat. Het grootste deel van de ammonium kan rechtstreeks worden omgezet tot moleculaire stikstof.

Toepassing in de praktijk

Voor zover bekend bevindt het Anammox proces zich in een ontwikkelingsfase en zijn nog geen praktijkvoorbeelden bekend.

Mogelijkheden voor zuivering van huishoudelijk afvalwater

Theoretisch heeft dit proces grote potentie voor gebruik bij de zuivering van huishoudelijk afvalwater. Verwezen wordt naar ander STOWA onderzoek uitgevoerd bij de faculteit Scheikundige Technologie en Materiaalkunde van de TUD [STOWA, 1996¹].

3 Oriëntatie op mogelijke processen

3.1 Inleiding

In hoofdstuk 2 is een overzicht gegeven van de technieken die theoretisch toepasbaar zijn voor stikstofverwijdering met weinig koolstof. In dit hoofdstuk worden de verschillende technieken gecombineerd met de in hoofdstuk 1 tabel 1 genoemde mogelijkheden. Hierbij wordt aangegeven aan welke voorwaarden moet worden voldaan om een techniek te kunnen toepassen, welke nabehandeling eventueel benodigd is en wat wellicht de invloed is op de andere kwaliteitsparameters, zoals BZV, fosfaat en zwevende stof.

3.2 Ammoniumverwijdering uit ruw of bezonken afvalwater ter verhoging van de BZV/N-verhouding

Deze methode is er op gericht om de BZV/N-verhouding zodanig te verhogen dat conventionele biologische stikstofverwijdering weer mogelijk is. Zoals in hoofdstuk 1 is besproken zal er uit het referentieafvalwater 37,5 mg N/l verwijderd moeten worden. Aangenomen wordt dat binnen de totale hoeveelheid van 75 mg/l Kjeldahlstikstof deze hoeveelheid ammoniumstikstof ruimschoots voorhanden is. Wanneer er teveel stikstof in organische vorm aanwezig zou zijn, is er met deze voorbehandeling onvoldoende verhoging van de BZV/N-verhouding te bereiken.

De bruikbare technieken zijn:

- Ammoniakstrippen
Met ammoniakstrippen zijn rendementen haalbaar van 90 % (zie 2.1.1). Hiermee wordt in de meeste gevallen voldoende ammonium verwijderd om de gewenste BZV/N-verhouding te verkrijgen. Een loogdosering tot een pH van 10 à 11 is noodzakelijk voor het welslagen van het stripproces. Voor een opvolgende biologische behandeling zal de pH weer naar 7 à 8 gebracht moeten worden.
In principe zou ook kalkmelk vòòr de voorbezinktank gedoseerd kunnen worden. Hierbij wordt een groot deel van de vervuiling neergeslagen, waardoor een biologische trap anders moet worden bedreven of wellicht op een geheel ander principe moet worden overgeschakeld.
Ammoniakstrippen op zich heeft echter geen grote invloed op de concentraties van andere vervuilende componenten.
- Precipitatie
Precipitatie kan geschikt zijn om een deel van de in het water aanwezige ammonium te verwijderen. Met deze techniek kunnen verwijderingsrendementen worden bereikt van ongeveer 37% (zie 2.2.1). Voor het referentieafvalwater is dit in feite te laag (zie tabel 1). Daar er met het proces enige ervaring is, zal er toch een kostenbegroting worden gemaakt.
- Ionenwisseling
Bij ionenwisseling met synthetische kationenwisselaars of het natuurlijke zeoliet clinoptiloliet kunnen hoge ammoniumverwijderingsrendementen

behaald worden. Indien dit proces voor de biologische zuivering wordt geplaatst, zullen zich veel (organische) verontreinigingen in het afvalwater bevinden waardoor er problemen met vervuiling zouden kunnen ontstaan. Bovendien speelt het probleem van de moeilijke verwerkbaarheid van de regeneratiestroom (brijn). Het is echter zeker de moeite waard deze techniek verder te beschouwen.

In principe kan ook door verwijdering van ammonium uit een interne deelstroom de BZV/N-verhouding worden verhoogd. Daar deze mogelijkheid elders is onderzocht [STOWA, 1995⁴ en 1995⁵] wordt er hier verder niet op ingegaan.

3.3 Biologische zuivering zonder nitrificatie met ammoniumverwijdering als nabehandeling

Bij deze mogelijkheid wordt in een aërobe biologische stap BZV verwijderd en tegelijkertijd de Kjeldahlstikstof omgezet in ammoniumstikstof. Om te voorkomen dat er nitrificatie plaatsvindt, dient deze stap redelijk hoog belast te zijn. Er zal in de slibbelasting een optimum gevonden moeten worden tussen korte slijbleeftijd en BZV-verwijdering. De BZV-verwijdering kan dan wellicht 80 à 90% bedragen.

Volgens tabel 1 is voor het referentieafvalwater in een dergelijk effluent ongeveer 69 mg/l N-Kj te verwachten, waarin begrepen 2 mg N-org/l, waarvan er ruim 60 mg/l moet worden verwijderd. In principe komen hiervoor weer dezelfde technieken in aanmerking die bij voorbehandeling zijn gebruikt. Daar het water nu veel schoner is, maakt ook membraanfiltratie een kans. Er zal nu echter altijd meer ammoniumstikstof moeten worden verwijderd dan bij voorbehandeling. Bovendien moet ook de eindconcentratie lager zijn en voldoen aan eventuele wettelijke effluenteisen. De toepasbare technieken zijn dus:

- Ammoniakstrippen, zie 3.2
- Precipitatie, zie 3.2; wordt echter problematisch qua rendement.
- Ionenuisseling, zie 3.2. Er zullen nu echter veel minder problemen zijn met eventuele vervuiling van de wisselaar door verontreinigingen in het reeds biologisch behandelde afvalwater.
- Membraanfiltratie
Met hyperfiltratie (RO) kan 95 à 99% van de opgeloste zouten uit water worden verwijderd. Deze techniek is dus geschikt voor deze toepassing. De membranen zijn echter gevoelig voor vervuiling op het membraanoppervlak en een voorfiltratie is waarschijnlijk noodzakelijk. Om de vervuiling op de membranen (nog verder) te beperken kan de installatie volgens het recirculatiesysteem worden bedreven. Hierdoor is de stroomsnelheid langs de membranen groter. Nadelen van dit systeem zijn de hogere investerings- en energiekosten dan bij de kerstboomschakeling. De kosten van het proces zullen nog verhoogd worden door een eventueel noodzakelijke brijnverwerking. Het membraanfilteraat is echter van zo'n hoge kwaliteit dat er wellicht een markt voor is als proces- of bedrijfswater.

3.4 Biologische zuivering met nitrificatie en nitraatverwijdering als nabehandeling

Bij deze mogelijkheid wordt in een aërobe biologische stap ammonium gevormd en BZV verwijderd. Om nitrificatie plaats te kunnen laten vinden dient deze stap laagbelast te zijn, waardoor de BZV-verwijdering kan oplopen tot 90 - 95%.

Uiteindelijk zal in de nabehandeling nog ongeveer 85% (32,5 mg/l) van de aanwezige 37,5 mg/l nitraatstikstof moeten worden verwijderd (zie tabel 1). De mogelijke technieken zijn:

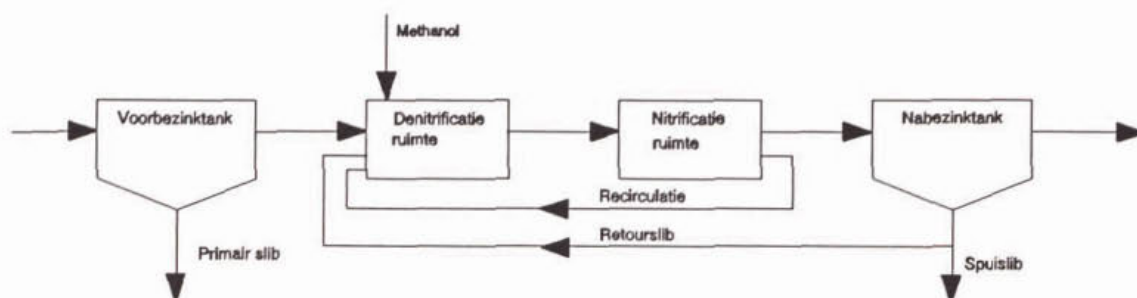
- *Ionenwisseling* zie 3.2, maar met een geschikte anionenwisselaar.
Er zullen nu echter veel minder problemen zijn met eventuele vervuiling van de wisselaar door verontreinigingen in het reeds biologisch behandelde afvalwater.
Indien nitraat moet worden verwijderd met een ionenwisselaar wordt meestal gebruik gemaakt van quaternaire ammoniumgroepen als actieve groepen. Deze ammoniumgroepen zijn toxicologisch verdacht. Gebruik ervan dient met zorgvuldigheid plaats te vinden.
- *Elektrodialyse* waarbij het benodigde nitraatverwijderingsrendement ongeveer 85% moet bedragen. Dergelijke rendementen kunnen alleen worden gehaald bij een lage recovery. In de literatuur wordt niets gevonden over toepassingen van ED met dergelijke rendementen. Er wordt hier vanuit gegaan dat een rendement van 85% haalbaar is. Indien EDR wordt toegepast kan de voorbehandeling beperkt blijven tot bijvoorbeeld een bezinking. Aangenomen wordt dat de organische verbindingen in de biologische stap zijn omgezet zodat fouling niet snel zal optreden.
ED verwijdert slechts de ionogene stoffen uit de waterfase. Hierdoor zal er in het effluent relatief veel zwevende stof zitten. In hoeverre dit de effluentkwaliteit nadelig beïnvloedt is niet duidelijk.
- *Membraanfiltratie* (zie 3.3) waarmee voldoende rendement kan worden behaald. Het verschil met de toepassing zoals beschreven in 3.3 is de verwerkbaarheid van de brijn. De geconcentreerde nitraatoplossing is verder moeilijk te verwerken. Dit is een nadeel van deze techniek.
- *Autotrofe denitrificatie met waterstof* waarmee het benodigde rendement van 90% kan worden behaald. Als voorbehandeling lijkt een bezinking voldoende. Aangezien alle praktijktoepassingen gebruik maken van een op een pakking gefixeerde biomassa is bezinking na de nitraatverwijdering niet nodig. Een eenvoudige nabeluchting met eventueel een snelfilter is voldoende.
- *Autotrofe denitrificatie met elementaire zwavel en zwavelverbindingen* waarmee eveneens voldoende rendement is te behalen. Autotrofe denitrificatie met zwavel of zwavelverbindingen kan worden toegepast als aparte effluentzuivering met een zwavel/kalksteenbed of als een vorm van koolstofdenitrificatie waarbij in plaats van koolstofverbindingen zwavel als electronendonor optreedt. Een voorbehandeling is, afgezien van tussenbezinking, niet noodzakelijk. Gevolg van het gebruik van zwavel of zwavelverbindingen is een verhoogde sulfaatconcentratie in het effluent. Indien dit geen probleem is kan deze techniek gebruikt worden.

4 Ontwerp en kosten van de actief-slibgedeelten

4.1 Inleiding

Elk alternatief proces is, zoals in hoofdstuk 1 is beschreven, opgebouwd uit een actief-slibgedeelte en een (bio)chemisch of fysisch gedeelte om stikstof te verwijderen. Er is een onderverdeling in actief-slibprocessen met voor- of nabehandeling gemaakt. De actief-slibgedeelten worden in dit hoofdstuk uitgewerkt.

Als referentieproces is gekozen voor een voordennitrificatiesysteem met methanoldosering zoals schematisch is weergegeven in figuur 18.



Figuur 18 Referentieproces: voordennitrificatie met methanoldosering.

Bovenstaand processchema omvat een voor- en een nabezinktank. Voor die configuraties met voor- of nabehandeling waar met of zonder een voorbezinktank gewerkt zou kunnen worden, zijn er kostenberekeningen gemaakt voor beide alternatieven. Zoals zal blijken leidt een voorbezinktank altijd tot een duurder proces. De nabezinktank is in het vervolg niet in de berekeningen betrokken omdat dit onderdeel steeds ongeveer even duur zal zijn.

4.2 Tankvolumes van het actief-slibgedeelte

Het berekenen van de volumes van de tanks in het actief-slibgedeelte van de besproken processen is gebaseerd op de Hochschulansatz (HSA) methode die van de geïnventariseerde methoden de meest nauwkeurige lijkt en waar eenvoudig mee is te werken. De HSA methode is ontwikkeld door Duitse universiteiten met als doel tot een standaardmethode voor dimensionering van de N-verwijdering binnen een actief-slibstelsel te komen [STOWA, 1993]. Voor de Nederlandse situatie is het HSA-model getoetst in een Stowa onderzoek [STOWA, 1995⁶]. Dit heeft een aantal defaultparameters voor Nederland opgeleverd, die in dit onderzoek zijn toegepast.

De uitgangspunten bij het ontwerpen met de HSA-methode zijn in tabel 14 omschreven. Het betreft effluenteisen voor Nederlandse afvalwaterzuiveringsinrichtingen (gemiddelde waarden), gemiddelde influentconcentraties in Nederland [CBS, 1993], defaultparameters voor de HSA-methode [STOWA, 1995⁶] en aannames die zijn gedaan om een referentieafvalwater samen te stellen (zie hoofdstuk 1).

Tabel 14 Uitgangspunten van de HSA-methode.

Symbool in model	Omschrijving	Waarde (voor Nederland)	Dimensie
S	variatiefactor	1,6	-
nitr_eff	NO3 in effluent	5	mg/l
orgN_eff	organisch N in effluent	2	mg/l
amm_peff	NH4 in effluent bij piekaanvoer	3	mg/l
amm_eff	NH4 gemiddeld in effluent	3	mg/l
BZVinf	BZV in influent	150	mg/l
Kjinf	Kjeldahlstikstof in influent	75	mg/l
S ₀	zwevendstofgehalte	0,8 * BZV	mg/l
T	temperatuur	10	°C
Q24	gemiddeld dagdebiet	10000	m ³ /d
Ga	slibgehalte	4	kg ds/m ³

De concentratie aan NH_4^+ -N in het effluent bij een piekaanvoer is gelijk aan de gemiddelde waarde in het effluent volgens de aanbevelingen in het Stowa rapport [STOWA, 1995⁶]. Volgens dezelfde publikatie is het zwevendstofgehalte gerelateerd aan het BZV in het influent (BZVinf, mg/l). Met voorbezinking wordt voor het zwevend stofgehalte $0,8 * \text{BZVinf}$ aangehouden, zonder voorbezinking is dat $1,2 * \text{BZVinf}$.

De ontwerptemperatuur is van grote invloed op de actief-slibruimtes, een temperatuurdaling van 5 graden kan een verdubbeling van het volume tot gevolg hebben. De temperatuur is gekozen op 10°C omdat de lagere temperaturen bij een actief-slibinstallatie meer invloed hebben dan de hoge en er dus bij voorkeur onder de gemiddelde temperatuur wordt ontworpen.

In het HSA-model wordt de Vn/V-waarde, de verhouding tussen het volume van de nitrificatieruimte en de totale actief-slibruimte, steeds aangepast totdat de gedenitrificeerde en de te denitrificeren hoeveelheid stikstof minder dan 1% van elkaar verschillen. Uit de zo gevonden Vn/V volgt met de rest van de invoergegevens het uiteindelijke ontwerp.

De resultaten van de volumeberekeningen (bijlage A) voor de diverse uitvoeringsvormen van het actief-slibgedeelte en met en zonder voorbezinktank zijn samengevat in tabel 15. Hierbij kan de volgende toelichting gegeven worden:

- Een voordennitrificatie proces waarbij 300 mg/l BZV van nature aanwezig is (**Code BZV300**). Zo kan er een vergelijking gemaakt worden met een proces waarin de helft van het totale BZV (dus 150 mg/l) afkomstig is van gedoseerde methanol.
- Het referentieproces, voordennitrificatie met BZV-verhoging door methanoldosering (**Code RefPro**). Wanneer er methanol wordt toegevoegd veranderen de kinetische constanten van het actief-slibproces. Bijvoorbeeld de correctiefactor voor de ademhalingssnelheid op nitraat in plaats van op zuurstof. De default waarde is 0,75 maar bij een BZV die voor de

helpt wordt bepaald door methanol zal deze waarde vermoedelijk tussen de 0,75 en de 1 komen te liggen. Gekozen is de gemiddelde waarde 0,87. De yield van heterotrofen wordt ook beïnvloed door een BZV die relatief gemakkelijker afbreekbaar is en is kleiner dan de defaultwaarde van 0,6. Met een yield op methanol van 0,22 kg ds/ kg methanol wordt de gemiddelde yield 0,41 omdat 150 mg/l van de 300 mg/l BZV bestaat uit de toegevoegde methanol.

Tabel 15 Tankvolumes en stichtingskosten van voorbezinktank en actief-slibgedeelten.

Systeem	Vn/V	Volume (m ³)			Prijs ^a (f)
		Totaal	Nitrificatie	Denitrificatie	
BZV300 ^b	0,606	9583	5807	3776	4.800.000
Referentieproces (RefPro)					
– met voorbezinking	0,54	6270	3354	2916	4.150.000
– zonder voorbezinking	0,54	7754	4172	3582	3.877.000
Voorbeh. ammoniumverw. (NH4Voor) ^b	0,69	4267	2957	1310	3.150.000
Nabeh. ammoniumverw. (NH4Na) ^c		1500			750.000
Nabeh. nitraatverw. (NO3Na)					
– met voorbezinking	0,62	4885	3004	1881	3.450.000
– zonder voorbezinking	0,62	6161	3820	2341	3.080.500

^a inclusief de stichtingskosten van een voorbezinktank als die aanwezig is

^b met voorbezinktank

^c zonder voorbezinktank; is hier overbodig

In het Stowa onderzoek "Evaluatie van het HSA-model voor toepassing in Nederland" wordt de gevoeligheid van het HSA model voor procesparameters gegeven, met daarin voor de fp en Yh procentuele afwijkingen van respectievelijk maximaal -10 % en + 4,9% op het volume bij een verandering van de parameters. In dit geval zou er een totale afwijking van -3 % zijn veroorzaakt door alleen de verandering van de factoren. Het verschil in totaal volume dat nu zichtbaar groter is dan 3% wordt eigenlijk alleen veroorzaakt door de aanname dat het zwevendstofgehalte afhankelijk is van het BZV in het influent. Bij de eerste kolom wordt het BZV van 300 mg/l alleen door BZV aanwezig in afvalwater veroorzaakt en is het zwevendstofgehalte (bij voorbezinking) $0,8 \cdot \text{BZVi} = 240 \text{ mg/l}$. Als er methanol wordt gedoseerd bij een oorspronkelijk BZV van 150 mg/l tot een totaal van 300 mg/l, draagt de methanol niet bij tot de concentratie zwevend stof, omdat het opgelost is. Het zwevendstofgehalte is daarom $0,8 \cdot 150 \text{ mg/l} = 120 \text{ mg/l}$.

- Actief-slibproces waarbij via voorbehandeling de stikstofconcentratie is verlaagd om de BZV/N-verhouding op 4 te brengen zodat voordennitrificatie mogelijk is (Code NH4Voor).
- BZV wordt volledig geoxideerd en dus niet gebruikt voor denitrificatie, het systeem is hoog belast zodat er geen nitrificatie plaats vindt (Code NH4Na). De ammoniumconcentratie die overblijft is gelijk aan het totaal min het gedeelte dat met het slib verdwijnt (ca. 5 mg N/l, zie 1.2). Het HSA model werkt niet voor dit ontwerp omdat het een eentraps-systeem is geworden. Daarom is gedimensioneerd volgens de slibbelastingsmethode [Van der Graaf, 1995] uitgaande van een slibbelasting k van 0,25 kg

BZV/(kg slib.d) omdat er in het effluent een gehalte van 5 mg N/l nitraat is toegestaan. Als er een slibconcentratie G_a van 4 kg/m^3 wordt aangenomen kan voor het hier gebruikte afvalwater een tankvolume V berekend worden van 1500 m^3 .

- Nitrificerend actief-slibproces waarna nitraat door nabehandeling wordt verwijderd. BZV is 150 mg/l, te weinig om de stikstof volledig te verwijderen. Er blijft 37,5 mg/l nitraat over voor de nabehandeling (Code NO_3Na).

Wanneer de helft van de van nature aanwezige 300 mg/l BZV in proces BZV300 wordt vervangen door methanol ontstaat het referentieproces RefPro dat, door de betere afbreekbaarheid van methanol, met een kleiner tankvolume toekan. Wanneer de ammoniumstikstof vooraf of de nitraatstikstof achteraf wordt verwijderd, daalt het totale tankvolume met resp. 30 en 22 % ten opzichte van het referentieproces. Dit komt enerzijds omdat er vergeleken met RefPro zowel minder BZV als minder stikstof wordt omgezet. Een deel van de stikstof wordt immers langs andere weg verwijderd en er wordt geen methanol (is ook BZV) toegevoegd. Wanneer gekozen wordt voor verwijdering van ammoniumstikstof als nabehandeling is 57 % minder tankvolume nodig dan voor het referentieproces. Dit komt omdat nu alleen het BZV door relatief hoogbelast actief-slib wordt afgebroken.

4.3 Stichtingskosten van de actief-slibgedeelten

Tabel 15 geeft ook een overzicht van de op basis van richtlijnen uit een recent verschenen rapport [STOWA, 1996²] berekende stichtingskosten van de diverse actief-slibgedeelten. Daar de richtprijzen alleen de kale materialen omvatten is de prijs verhoogd en afgerond naar 500 gulden per m^3 actief-slibruimte, een op ervaring gebaseerde reële richtprijs voor de totale investeringskosten.

De voorbezinktank wordt gedimensioneerd op basis van een maximale belasting van $2 \text{ m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$ bij $2550 \text{ m}^3/\text{h}$. Dit resulteert in een ronde tank van 40 m diameter en 2 m waterdiepte, waarvan de stichtingskosten worden geraamd op f 1.000.000,--.

Het verschil in stichtingskosten tussen het referentieproces en de alternatieve processen geeft een globaal idee van de financiële ruimte die beschikbaar is om alternatieve behandelingsmethoden te kunnen realiseren. De meeste financiële ruimte is dan beschikbaar als ammoniumstikstof verwijderd zou gaan worden uit het effluent van een hoogbelast actief-slibproces. Echter, de economische haalbaarheid wordt niet alleen door de stichtingskosten bepaald maar veeleer door de som van de jaarlijkse kapitaalslasten en de jaarlijkse kosten van de bedrijfsvoering.

In de hoofdstukken 5-7 zal getracht worden de investeringskosten en de bedrijfskosten voor de diverse technieken globaal te begroten. In hoofdstuk 8 volgt dan de volledige vergelijking. Voor de actief-slibgedeelten kunnen de bedrijfskosten echter nu al worden geschat.

4.4 Bedrijfskosten

Bij de actief-slibgedeelten van de processen betreffen de bedrijfskosten vooral de energie voor de beluchting. Voor de verschillende varianten is de zuurstofbehoefte omgezet in een energiebehoefte. Voor het referentieproces zijn daarnaast de behoefte aan methanol en de daarmee samenhangende kosten berekend.

Zuurstofverbruik en energiebehoefte

Het zuurstofverbruik OV van een actief-slibstelsel is opgebouwd uit:

$$OV = O_e + O_s + O_n + O_o + O_z$$

waarin

OV = totale zuurstofbehoefte

O_e = zuurstofverbruik endogene ademhaling [kg O_2 /d]

O_s = zuurstofverbruik substraatademhaling [kg O_2 /d]

O_n = zuurstofverbruik nitrificatie, incl. denitrificatie [kg O_2 /d]

O_o = zuurstofverbruik snel oxydeerbare componenten [kg O_2 /d]

O_z = afvoer van opgeloste zuurstof met het effluent [kg O_2 /d]

Onder normale omstandigheden zijn O_o en O_z te verwaarlozen.

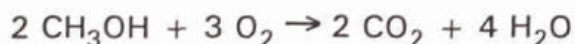
Als het totale zuurstofverbruik van een actief-slibstelsel is bepaald, wordt, afhankelijk van het soort beluchtingssysteem, de totale zuurstofoverdracht OC berekend. Deze levert voor dat bepaalde beluchtingssysteem een energiebehoefte op, die weer in kosten kan worden uitgedrukt met behulp van de gemiddelde prijs per kWh.

Voor de verschillende varianten zijn de OV, OC (bij bellenbeluchting) en de kosten verzameld in tabel 16. In bijlage B is de berekening te vinden.

Methanol

De prijs van methanol varieert en bedraagt momenteel zonder transport- en opslagkosten f 300,-/ton [mondelinge informatie AKZO]. Voor de dosering van methanol is er een doseerinrichting nodig. Geschat wordt dat de methanolkosten inclusief transport, opslag en dosering f 400,-/ton bedragen.

Bij denitrificatie met methanol moet er een hoeveelheid worden gedoseerd die overeenkomt met 150 g BZV/m³. Voor de oxydatie van methanol geldt:



Hieruit volgt dat 1 g methanol overeenkomt met 1,5 g zuurstof of CZV. Wanneer voor BZV/CZV de verhouding 0,7 wordt aangehouden volgt hieruit dat ongeveer 140 g methanol/m³ moet worden toegevoegd.

Wanneer van de nitraatkant uit wordt gerekend, volgt uit tabel 1 dat een hoeveelheid methanol moet worden toegevoegd waarmee 32,5 g NO_3^- -N/m³

gedenitrificeerd kan worden. In de literatuur [Nieuwstad en Van Barneveld, 1979] wordt een methanolconsumptie genoemd van 2,5 g methanol/g NO_3^- -N, dus zou ongeveer 80 g methanol/m³ moeten worden toegevoegd. Het verschil ontstaat doordat een deel van de methanol rechtstreeks door zuurstof wordt geoxideerd doordat de processen BZV-oxydatie en denitrificatie niet strikt gescheiden verlopen. Voor de kostenberekening is het verstandig de hoge waarde aan te houden, waarmee de behoefte komt op 1.400 kg methanol/d, wat overeenkomt met een bedrag van ongeveer f 600,- per dag.

Totale operationele kosten

De totale operationele kosten in guldens per dag zijn voor de alternatieve processen samengevat in tabel 16.

Tabel 16 Operationele kosten van actief-slibgedeelten.

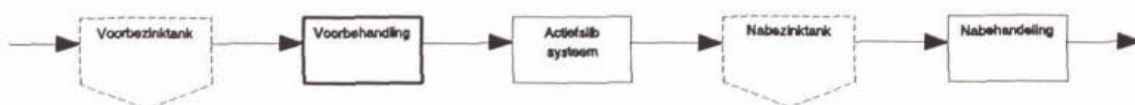
Omschrijving	Actief-slibprocessen bij			
	Referentiepro- ces (RefPro)	Voorbeh. NH_4 verwijdering (NH_4Voor)	Nabeh. NH_4 verwijdering (NH_4Na)	Nabeh. NO_3^- verwijdering (NO_3Na)
OV (kg O_2 /d)	3608	2191	1170	3775
OC (kg O_2 /h)	335	203	108	350
Zuurstof (f/dag)	515	312	167	538
Methanol (f/dag)	600			
Totaal (f/dag)	1115	312	167	538
Per jaar (f)	407.000	114.000	61.000	196.000

5 Kosten van ammoniumverwijdering als voorbehandeling

5.1 Inleiding

De voorbehandeling houdt in dat uit het influent van het actief-slibstelsysteem een belangrijk deel van de ammonium wordt verwijderd. Uit tabel 1 blijkt dat de voorbehandeling 37,5 mg NH_4^+ -N/l moet verwijderen om de gewenste BZV/N-verhouding van 4 te verkrijgen.

In figuur 19 is de voorbehandeling vet weergegeven in het processchema. De noodzaak van een voorbezinktank hangt af van de soort voorbehandeling, die wordt toegepast.



Figuur 19 Processchema met voorbehandeling.

Uit de inventarisatie is gebleken dat de volgende technieken in aanmerking komen om ammonium in voorbehandeling te verwijderen:

- precipitatie
- ammoniakstrippen
- ionenwisselen met een kationenwisselaar.

In het vervolg van dit hoofdstuk zullen deze processen globaal en met name gericht op kostenaspecten worden uitgewerkt. Bijlage C geeft de schema's van de volledige processen, in dit geval de voorbehandeling gecombineerd met een actief-slibinstallatie.

5.2 Ontwerp en kosten van precipitatie

De resultaten van het bij de RWZI Utrecht verrichte praktijkonderzoek van het MAP/CAFR-proces als behandeling van stikstofrijke retourstromen op de rioolwaterzuiveringsinrichting [STOWA, 1995⁴] moeten vertaald worden naar toepassing op voorbezonden afvalwater. De uiteindelijke installatie zal ondermeer moeten bestaan uit:

- voorbezinktank;
- reactievat voor ammoniumprecipitatie;
- nabezinktank;
- reactor voor opwerken van MAP.

Het praktijkonderzoek geeft geen aanwijzingen hoe het BZV zich gedraagt bij behandeling van ruw of voorbezonden afvalwater. Aangenomen wordt dat er niet al te veel BZV wordt verwijderd tijdens het precipitatieproces. Immers, dan zou de BZV/N-verhouding in het voorbehandelde water nog slechter kunnen worden dan zij al was.

Het hoogste rendement dat is te behalen voor de verwijdering van stikstof uit een stikstofrijke retourstroom is 90 %, wat voldoende is voor zowel voorbehandeling als voor nabehandeling.

De mogelijke kosten van een precipitatie-installatie voor retourstromen op een RWZI van 100.000 i.e. zijn voor verschillende ammoniumconcentraties in die retourstroom berekend (tabel 17).

Tabel 17 Kosten (f) van een precipitatie-installatie [STOWA, 1995⁴].

Kostensoort	NH ₄ ⁺ -N ingangconcentratie (mg/l)		
	450	900	1800
Stichtingskosten	4.050.000	4.000.000	4.000.000
Exploitatiekosten	870.000	860.000	860.000
Kosten per kg N-Kj verwijderd	29,40	29,10	29,10

Het feit dat de prijs per kg verwijderd N(Kj) onafhankelijk is van de beginconcentratie zou een indicatie kunnen zijn dat het chemicaliënverbruik maatgevend is voor deze prijs per kg N. Als de afschrijving maatgevend zou zijn dan zou de prijs per kg N lager moeten worden bij hogere concentraties omdat de installatie en het debiet hetzelfde blijven en alleen de aangevoerde stikstofvracht verandert.

Uit de getallen in tabel 17 kan berekend worden dat er per dag 80 kg N wordt verwijderd. Uit het referentieafvalwater moet per dag 375 kg N verwijderd worden. Wanneer de stichtingskosten en de exploitatiekosten in verhouding worden omgerekend, worden de stichtingskosten geschat op f 20.000.000,-- en de exploitatiekosten op f 4.000.000,--. Het laatstgenoemde bedrag bestaat voor de helft uit financieringskosten en voor de helft uit bedrijfskosten.

5.3 Ontwerp en kosten van ammoniakstrippen

Om een eerste indruk te krijgen van de hoogte en diameter van een stripkolom voor het gekozen afvalwater is gebruik gemaakt van literatuurgegevens [Ip en Raper, 1978; Kant, 1982, 1983]. De HTU-NTU methode is in dezelfde literatuur toegelicht en er is een ontwerp van een striptoren uitgewerkt [Ip en Raper, 1978] waarbij een bepaald pakkingsmateriaal is gebruikt dat door Kant [Kant, 1982, 1983] ook is toegepast omdat daar een aantal parameters empirisch voor zijn bepaald.

Het betreffende pakkingsmateriaal is FLOCOR, een kunststof materiaal dat vaak in oxydatiebedden wordt toegepast. Het eigen gewicht is $\pm 39 \text{ kg/m}^3$ en het wordt geleverd in pakketten van 1,20 bij 0,6 bij 0,6 meter. Voor dit materiaal zijn waarden van $k_L \cdot a$ en $k_y \cdot a$ beschikbaar die gelden voor verschillende lucht/waterdebieten. Deze waarden zijn gebruikt door Kant.

De ontwerpprocedure, die is beschreven in bijlage D, verloopt in het kort als volgt:

- Selecteren van het pakkingsmateriaal.
- Kiezen van de lucht/waterdebietverhoudingen. De lucht/waterverhouding blijkt sterk bepalend voor het volume van de stripper en dus voor de daarmee samenhangende kosten. Bij een bepaald scheidingsrendement wordt het benodigde volume kleiner bij dalende lucht/waterverhouding. Er is echter ook een minimum verbonden aan de lucht/waterverhouding, omdat deze verhouding afhankelijk is van de temperatuur van het water. Omdat de gegevens en parameters het best voorhanden waren bij een temperatuur van 20 °C is daar mee gewerkt. De minimale lucht/waterverhouding die daarbij hoort is gelijk aan 2000. Aangezien de temperatuur van het water, dat als referentieafvalwater wordt gebruikt lager is (10-15 °C) en daarbij een minimum hoort van 4000 is voor deze verhouding gekozen om zo het ontwerp zo dicht mogelijk te benaderen.
- Berekenen van de optredende drukverliezen.
- Berekenen van de benodigde hoogte van het pakkingsmateriaal. In dit geval zijn voor een verwijdering van ongeveer 84% 14 stappen van 0,5 meter nodig. Dat houdt in een hoogte van het pakkingsmateriaal van 7 meter. De totale hoogte van de kolommen is ongeveer 8 m in verband met de aansluitingen, de sproeiarmen en de druppelvanger. Er zijn 20 reactoren met een diameter van 6 m nodig om het debiet te verwerken. Op basis van literatuurgegevens [STOWA, 1995¹, 1995²] worden de stichtingskosten van bovenstaand ontwerp geschat op meer dan f 10.000.000,-. Strippen is een duur proces

Het is ook mogelijk meerdere torens in serie te plaatsen. Bijvoorbeeld twee torens van 3,5 meter hoog i.p.v. een toren met een pakkingshoogte van 7 meter. De totaal benodigde hoogte verandert slechts als de lucht/water-debiet-verhouding verandert. Bij een lucht/water-verhouding van 5000 i.p.v. 4000 wordt de hoogte 6,5 meter in plaats van 7 en wordt de diameter evenredig groter. In principe kan er naar een optimale configuratie worden gezocht. Vermoedelijk is de goedkoopste optie toch die met de laagste lucht/water-verhouding.

5.4 Ontwerp en kosten van kationenwisseling

Voor het ontwerpen van een ionenwisselaar bestaan nog geen standaard regels. Er is in de literatuur gezocht naar algemene ontwerpgegevens maar de meeste publikaties betreffen pilot-plant onderzoek waaruit nog geen ontwerpregels voor een full-size ontwerp zijn af te leiden. Het belangrijkste gegeven bij het ontwerpen is de wisselcapaciteit van het bedmateriaal. Of het bedmateriaal een hars of een zeoliet is, maakt in wezen niet uit: het gaat om de hoeveelheid ammonium die kan worden gewisseld per liter bedinhoud. De capaciteit van een zeoliet ligt echter lager dan die van een hars, vandaar dat hier is gekozen voor een hars. De ammoniumwisselaar is globaal ontworpen op basis van de beschikbare productgegevens (bijlage E).

Concentratie en vracht:

In het water bevindt zich 75 mg/l N-Kj wat naar gemiddeld 37,5 mg/l moet om voor de opvolgende biologische zuivering een goede BZV/N-verhouding te geven om de rest van de stikstof te kunnen verwijderen. Per dag wordt dus 10.000 m³ water aangeboden, dus moet er 375 kg NH₄⁺-N per dag worden verwijderd. Als wordt aangenomen dat 80% van de N-Kj bestaat uit ammoniumstikstof, dus 60 mg NH₄⁺-N/l, kan gekozen worden voor een volledige verwijdering van ammonium uit een deelstroom van 62,5 %, waarbij per dag 6250 m³ water moet worden behandeld. Gebaseerd op het dwa uurdebiet van 900 m³/h moet de ionenwisselingsinstallatie worden ontworpen op 560 m³/h.

Oppervlakte:

De maximale belasting is 40 m/h dus de oppervlakte van de dwarsdoorsnede van de kolom(men) moet in totaal minimaal 560/40 = 14,0 m² zijn.

Capaciteit:

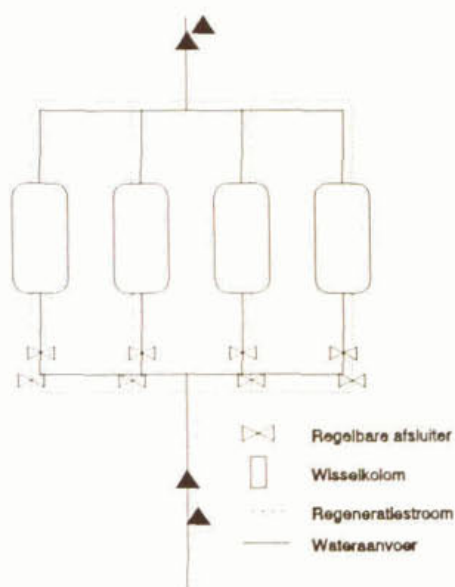
De capaciteit is maximaal 2 eq/liter wisselaar, dat wil zeggen 2 mol ammonium per liter bedinhoud. Als ondergrens voor de capaciteit kan 1,5 eq/l worden aangenomen, overeenkomend met 21 kg NH₄⁺-N/m³ hars.

Volume en hoogte:

Per dag wordt 375/21 = 18 m³ bed volbeladen. Als wordt aangenomen dat, mede gezien de vervuiling door andere afvalwatercomponenten, regeneratie (en terugspoelen) eenmaal per 24 uur wenselijk is, wordt de bedhoogte 18/14 = 1,3 m, wat volgens de specificatie is toegestaan.

Uitvoering:

Met één kolom voor regeneratie en spoelen kan gekozen worden voor 4 kolommen met een diameter van 2,4 m en een bedhoogte van 1,3 m in parallelschakeling, zoals weergegeven in figuur 20. Voor het regenereren moet 100% van de bedhoogte en voor aansluitingen naar schatting één m worden bijgeteld zodat de totale kolomhoogte 3,6 m wordt. Het benodigde volume hars wordt 23 m³.



Figuur 20 Ionenwisselaarkolommen in parallelschakeling.

Regeneratie:

Bij tegenstrooms regenereren met NaCl is er per liter bedvolume 130 gram NaCl nodig. De concentratie van de NaCl-oplossing is 9 gewichts % of 90 g per liter water. De snelheid is 5 m/h of 22,6 m³/h bij een kolom met een diameter van 2,4 m. De bedinhoud is 5,75 m³, wat per regeneratie per kolom 750 kg NaCl vraagt. Bij de bovengenoemde concentratie is daar 8,3 m³ regeneratieoplossing voor nodig en duurt de regeneratie 22 min. Daarna moet met 5 bedvolumina (1,25 h) worden gespoeld. Per jaar wordt zo 44.000 m³ brijn geproduceerd die ongeveer 3,1 kg NH₄⁺-N, 2,2 kg Na⁺ en 11,4 kg Cl⁻ per m³ bevat. De brijnproductie is in volume gemeten 1,2 % van de hoofdstroom.

In totaal is er dus 23 m³ ionenwisselaar nodig van het soort Lewatit S 100, die bij 1000 liter f4,20 per liter kost; totaal kost dit f 100.000,-. Lewatit S 100 is het goedkoopste materiaal. Zeolieten zijn wel goedkoper dan harsen maar halen slechts een maximale reductie van 40% ten opzichte van de beginsituatie en er is dus meer van nodig.

De kolommen zelf en de elektrische en mechanische installatie kunnen apart worden berekend. Op basis van gegevens, beschikbaar gesteld door de firma Rossmark Waterbehandeling is er een schatting gemaakt van deze kosten.

Kolommen: 4 maal, diameter 2,4 m, hoogte = 3,6 m	f	460.000
Leidingen en afsluiters (excl pompen):	f	200.000
Elektrische installatie bij volledig automatische bediening :	f	270.000
Ionenwisselaar	f	<u>100.000</u>
Totaal	f	1.030.000

De bedrijfskosten worden geschat op f 0,10/m³ of f 230.000,-- per jaar.

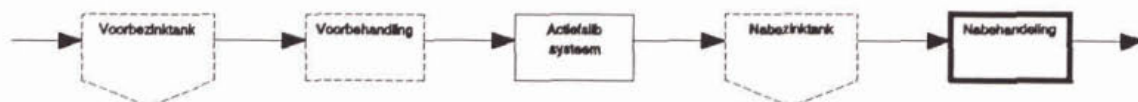
Bij ionenwisseling zou ook een deel van het BZV verwijderd kunnen worden door de filterende werking van het bed en in de voorafgaande voorbezinking. Of de gewenste BZV/N-verhouding daadwerkelijk aanwezig is na een ionenwisselaar als voorbehandeling moet blijken uit nader onderzoek.

In de theorie over ionenwisselaars wordt onder meer gewaarschuwd voor fouling van de wisselaars door organische verontreinigingen. Bij ionenwisseling van voorbezonken afvalwater kan dit dus problemen opleveren.

Er zijn ook procesconfiguraties beschreven waarin de ionenwisselingskolom ook wordt gebruikt als bioreactor. Hierbij wordt het wisselmateriaal, bij voorkeur een zeoliet, gebruikt als dragermateriaal voor de groei van biomassa tijdens nitrificatie. De wisselaar wordt eerst in een continu proces beladen met ammonium. Daarna wordt in een batchproces biologisch geregenereerd door de ammoniumstikstof tot nitraat te oxyderen. Door het toevoegen van geschikte zouten wordt het vrijkomen van ammonium van de hars bevorderd [Green *et al.*, 1996]. Voor dit onderzoek voert het te ver deze variant mee te nemen in de kostenvergelijking omdat er nog onvoldoende gegevens over toepassing op praktijkschaal beschikbaar zijn.

6 Kosten van ammoniumverwijdering als nabehandeling

Na een relatief hoogbelast actief-slibproces zal nog ongeveer 60 mg NH_4^+ -N/l uit het effluent moeten worden verwijderd om aan de effluentkwaliteitseis te kunnen voldoen. Schematisch is de plaats van de nabehandeling in het totale proces vet gedrukt weergegeven in figuur 21.



Figuur 21 Plaats van de nabehandeling in het totale proces.

Als nabehandeling staan dezelfde technieken ter beschikking als besproken zijn in hoofdstuk 5: precipitatie, ammoniakstrippen en ionenwisselen. Als vierde techniek kan worden toegevoegd membraanfiltratie, die in het relatief schone effluent kansrijk moet zijn. Daar membraanfiltratie in principe alle ionen verwijderd, zal dit proces worden besproken bij nabehandeling door nitraatverwijdering.

In het geval van nabehandeling is de begin-ammoniumstikstofconcentratie ongeveer gelijk aan tot wat lager dan bij voorbehandeling maar deze moet tot de in een te lozen effluent toegestane concentratie worden verlaagd. Dit zal inhouden dat het verwijderingspercentage bij nabehandeling minstens gelijk maar meestal hoger moet zijn dan bij voorbehandeling. Te verwachten is dan ook dat ammoniumverwijdering als nabehandeling altijd duurder zal uitvallen dan ammoniumverwijdering als voorbehandeling. Om deze redenen zijn de nabehandelingsprocessen voor ammoniumstikstofverwijdering niet verder uitgewerkt. De kosten van voorbehandeling kunnen in dit geval als minimaal mogelijke kosten voor nabehandeling worden beschouwd.

Voor ammoniumverwijdering door ionenwisseling zijn de kosten af te leiden uit die bij voorbehandeling. Bij nabehandeling moet de totale waterstroom worden behandeld in plaats van 62,5 % deelstroom bij voorbehandeling. Daarvoor moeten 6 kolommen worden ingezet, waarmee de kosten 1,5 maal zo hoog worden als bij voorbehandeling. De brijnproductie bedraagt ongeveer 70.000 m³/j (1,9 % van de hoofdstroom) met de onder 5.4 gegeven samenstelling.

De vereiste ammoniumstikstofconcentratie in het effluent is zo laag dat het niet zinvol is om deelstroombehandeling toe te passen: de deelstroom omvat dan bijna de totale hoofdstroom.

7 Kosten van nitraatverwijdering als nabehandeling

7.1 Inleiding

Na een relatief laagbelast nitrificerend actief-slibproces zal de nitraatconcentratie van 37,5 naar 5 mg NO_3^- -N/l moeten worden verlaagd om aan de effluenteis te voldoen (tabel 1). Gezien deze hoge verwijdering is nabehandeling in een deelstroom niet zinvol. Al eerder is de plaats van de nabehandeling in het totale proces schematisch weergegeven in figuur 21.

Uit de inventarisatie is gebleken dat de volgende technieken in aanmerking komen om nitraat in nabehandeling te verwijderen:

- ionenwisseling met een anionenwisselaar
- elektrodialyse
- membraanfiltratie
- autotrofe denitrificatie met waterstof
- autotrofe denitrificatie met elementaire zwavel en zwavelverbindingen.

In het vervolg van dit hoofdstuk zullen deze processen globaal worden uitgewerkt. Bijlage C geeft de schema's van de volledige processen, in dit geval de nabehandeling gecombineerd met een actief-slibinstallatie.

7.2 Ontwerp en kosten van anionenwisseling

Voor het ontwerp worden dezelfde lijnen gevolgd als bij de in 5.4 beschreven ammoniumwisseling.

Concentratie en vracht:

De nitraatconcentratie in het effluent van een biologische zuivering, die niet volledig denitrificeert, is aangenomen op 37,5 mg NO_3^- -N/l. De gewenste eindwaarde is 5 mg/l. Per dag moet dus 32,5 g NO_3^- -N/m³ water worden verwijderd, wat neerkomt op 325 kg/d.

Oppervlakte:

De maximale belasting is 40 m/h en uitgaande van het dwa-debiet van 900 m³/h moet het totale oppervlak van de dwarsdoorsnede van de kolommen 22,5 m² zijn.

Capaciteit:

De capaciteit van de hars is in totaal is 1,4 eq/l. Als alleen NO_3^- moet worden gewisseld ligt de capaciteit iets lager, 1,25 eq/l of wel 17,5 kg NO_3^- -N/m³ hars.

Volume en hoogte:

De nitraatvracht van 325 kg komt neer op een volle belading van 18,6 m³ bed per dag. Bij regeneratie eens per 24 uur wordt de bedhoogte gelijk aan 0,8 m. Dit is de volgens de specificatie toegestane minimale waarde.

Uitvoering:

Rekeninghoudend met één kolom voor regeneratie kan het bed worden ondergebracht in 6 kolommen met een diameter van 2,4 m. Bij een bedhoogte van

0,8 m is ook 0,8 m hoogte nodig voor spoelen terwijl voor aansluitingen en dergelijke 1 m wordt bijgeteld. De totale kolomhoogte wordt dan 2,6 m.

Regeneratie:

Het regenereren gebeurt met NaOH in een concentratie van 2-4 gewichts %, wat gelijk is aan ongeveer 30 kg/m^3 . De regeneratiesnelheid is 5 m/h . Bij een kolom met een diameter van 2,4 m geeft dat een debiet van $22,6 \text{ m}^3/\text{h}$. Per m^3 bed is ongeveer 75 kg NaOH nodig en per regeneratie per kolom dus 271 kg NaOH of wel $9,0 \text{ m}^3$ oplossing. Regeneratie duurt 24 min, waarna nog 5 bedvolumina (1,25 uur) moet worden nagespoeld. Per jaar wordt 70.000 m^3 brijn geproduceerd (1,9 % van de hoofdstroom) die $1,7 \text{ kg NO}_3^- \text{-N}$, $0,94 \text{ kg OH}^-$ en $4,1 \text{ kg Na}^+$ per m^3 bevat.

De kosten van de ionenwisselaar zijn f 9,85 per liter bij afname van 1000 liter. De aanschafkosten van 22 m^3 bedragen dus ca. f 220.000,--. Voor de kolommen worden dezelfde prijzen gerekend als in paragraaf 5.4, waarbij de invloed van hoogte en diameter op de prijs worden verwaarloosd.

Kolommen, 6 maal, diameter 2,4 m, hoogte = 2,6 m	f	700.000
Leidingen en afsluiters (excl.pompen)	f	300.000
Elektrische installatie	f	400.000
Hars	f	<u>220.000</u>
Totaal	f	1.620.000

De bedrijfskosten worden geschat op f $0,10/\text{m}^3$ of f 365.000,-- per jaar.

7.3 Ontwerp en kosten van elektrodialyse

In het biologisch behandelde afvalwater moet de nitraatconcentratie worden teruggebracht van 37,5 naar $5 \text{ mg NO}_3^- \text{-N/l}$. Dit houdt in dat er een rendement van 86% moet worden gehaald. De fabrikanten van elektrodialysemembranen beweren dat er een rendement van 70-75% kan worden gehaald [Van der Hoek en Kappelhof, 1990]. Hoewel dit in principe te laag is, is uit KIWA onderzoek van grote elektrodialyse-installaties [Kappelhof *et al.*, 1992] voor nitraatverwijdering bij drinkwaterzuivering gebleken dat voor een installatie van $700 \text{ m}^3/\text{h}$ recovery's van 80-95% haalbaar zijn (bijv. van 125 mg/l naar $< 25 \text{ mg/l}$ nitraat). Een indicatie van de kosten voor nabehandeling van afvalwater wordt verkregen door deze in verhouding van het debiet om te rekenen.

De kosten van de drinkwaterinstallatie van $700 \text{ m}^3/\text{h}$ waren :

- installatiekosten (membranen, leidingen, pompen e.d.): f 7.000.000,-
- operationele kosten (vervanging membranen, energie e.d.) f $0,15/\text{m}^3$, dus f 2520/d.

Voor een installatie voor het referentieafvalwater van $900 \text{ m}^3/\text{h}$ wordt het dan:

- installatiekosten f 9.000.000,-
- operationele kosten f 3240/d of f 1.200.000,-- per jaar.

Er is bij elektrodialyse een geconcentreerde brijn als reststroom die verder zou moeten worden behandeld. Aan de andere kant produceert deze techniek water van een zodanige kwaliteit dat er wellicht een markt voor bestaat.

7.4 Ontwerp en kosten van membraanfiltratie

Het ontwerp van een membraanfiltratie is gemaakt met behulp van een computerprogramma van een leverancier van membranen. Met de gegevens van het referentieafvalwater en op basis van ervaring in het ontwerpen van membraanfiltratie-installaties zijn voor het ruwe water en het product in tabel 18 de concentraties van belangrijke ionen weergegeven.

Invoergegevens:

Q	= 900 m ³ /h
NO ₃ ⁻ -N	= 37,5 mg/l
NO ₃ ⁻	= 166 mg/l

Tabel 18 Ontwerp van membraanfiltratie.

Ion	Ruw water (mg/l)	Productwater (mg/l)
Ca ²⁺	15	0,1
Mg ²⁺	5	0
Na ⁺	146,7	6,9
CO ₃ ²⁻	0,2	0
SO ₄ ²⁻	30	0,1
Cl ⁻	150	2,6
NO ₃ ⁻	166	14,5

De zuiveringsresultaten als in tabel 18 zijn, met het gegeven debiet en de concentraties, te bereiken met het volgende ontwerp:

Elementtype	8040-LHY-CPA2
Opstelling	kerstboomschakeling met reductie van 2 naar 1
Aantal modules	120 gevolgd door 60; elke module bevat zes elementen, dus in totaal 1080 elementen
Voedingsdruk	12,9 bar

Een richtprijs voor een element is ongeveer f 2500,-- dus de kosten voor de elementen zouden in dit geval f 2,7 miljoen bedragen. De pompen en dergelijke moeten nog apart worden berekend.

Grof genomen geldt dat de totale bouw- en investeringskosten inclusief de membranen ongeveer het dubbele zijn van de membraankosten, dus f 5,4 miljoen. De kosten van een eventuele brijnbehandeling moet daar nog bij worden opgeteld.

Als de operationele kosten in dit geval een kwart zijn van de investeringskosten, net als in het voorbeeld in bijlage F [Van Efferen, 1995] is er een bedrag van ongeveer 1,3 miljoen per jaar nodig om de membraanfiltratie te exploiteren.

7.5 Ontwerp en kosten van autotrofe denitrificatie met waterstof

Voor autotrofe denitrificatie met waterstof wordt de voorkeur gegeven aan een ontwerp op basis van de ervaringen met de Denitropur-installatie te Rasseln [Gros en Schnoor, 1986; Hellekes en Rutten, 1986]. De reactor gebruikt bij de Blankaart [Liessens *et al.*, 1989] heeft een wat grotere denitrificatiecapaciteit maar als belangrijk nadeel dat de nitraatreductie door toevoeging van acetyleen blijft steken bij het ongewenste N_2O (draagt bij aan broeikas effect).

De capaciteit van de eerste vier kolommen te Rasseln ligt rond de $0,4 \text{ kg NO}_3^-/\text{m}^3\cdot\text{d}$. Dit komt overeen met $3,8 \text{ g NO}_3^-/\text{m}^3\cdot\text{h}$. Op deze basis krijgt een installatie, waarin uit $900 \text{ m}^3/\text{h}$ referentieafvalwater $32,5 \text{ g NO}_3^-/\text{m}^3$ moet worden verwijderd, een reactorvolume van 7700 m^3 .

Uitgaande van de pilot-plantgegevens [Hellekes en Rutten, 1986] voor een debiet van $50 \text{ m}^3/\text{h}$ en van een ander voorbeeld [Gros en Schnoor, 1986] dat uitgaat $200 \text{ m}^3/\text{h}$, kan een voorspelling gemaakt worden van de kosten. In tabel 19 is voor de overgang van 200 naar $900 \text{ m}^3/\text{h}$ dezelfde factor gebruikt als voor overgang van 50 naar $200 \text{ m}^3/\text{h}$.

Bij de proeven in Rasseln was uiteindelijk 9 gram waterstof per m^3 water nodig bij een verwijdering van $18 \text{ g NO}_3^-/\text{m}^3$. Hier moet $32 \text{ g NO}_3^-/\text{m}^3$ worden verwijderd, waarvoor 16 g waterstof per m^3 water nodig is. Bij een prijs van f 11,00 per kg waterstof komt dit neer op ca. f 0,18 per m^3 water. Op grond van de literatuur is het energieverbruik geschat op f 0,06 per m^3 water. In tabel 19 zijn deze bedragen omgerekend naar operationele kosten op jaarbasis.

Tabel 19 Kosten (f) per onderdeel prijsniveau 1991.

Capaciteit	$50 \text{ m}^3/\text{h}$	$200 \text{ m}^3/\text{h}$	$900 \text{ m}^3/\text{h}$ $10.000 \text{ m}^3/\text{d}$
zuivering	1.100.000	2.640.000	7.100.000
lab en analyse	120.000	120.000	220.000
civiele werken	330.000	790.000	2.130.000
totaal			9.450.000
chemicaliën per m^3 water	0,18	0,18	0,18
energie per m^3 water	0,06	0,06	0,06
totaal			0,24
per jaar			1.095.000

De inhoud van een reactor in Rasseln is waarschijnlijk 40 m^3 (is nergens duidelijk genoemd maar uit berekeningen achterhaald). Bij een hoogte van 10 m is de straal dan ongeveer 1,1 m. Bij een benodigd reactorvolume van 7700 m^3 zouden er ongeveer 190 van deze reactoren nodig zijn. Dit lijkt onpraktisch veel, wat mede wordt veroorzaakt doordat bij afvalwaterbehandeling het debiet over de dag niet constant is, terwijl dit bij veel drinkwaterbereidingen wel het geval kan zijn door tussentijdse opslag in reservoirs.

7.6 Ontwerp en kosten van autotrofe denitrificatie met zwavel

Met behulp van de gegevens (tabel 20) die er zijn van het demonstratieproces van KIWA in het Montferland [Van der Hoek en Kappelhof, 1990; Hijnen *et al.*, 1991; Hoek en Hijnen, 1991; Schoonenberg en Van der Hoek, 1992] kan er een globaal ontwerp worden gemaakt van een zwavel/kalksteenreactor voor het referentieafvalwater.

Benodigde onderdelen:

- buffertank
- vacuümontgassing
- zwavel-kalksteenreactoren
- beluchting.

Gegevens van het te verwerken referentieafvalwater:

- debiet is $900 \text{ m}^3/\text{h}$
- concentratie $\text{NO}_3^- - \text{N} = 37,5 \text{ mg/l}$
- temperatuur gemiddeld rond de 15°C
- vereist voor effluent $\text{NO}_3^- - \text{N} \leq 5 \text{ mg/l}$.

Tabel 20 Overzicht van de praktijkinstallatie te Montferland.

Soort	Onderdeel	Waarde	Dimensie
influent	debiet	100	m^3/h
	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	21-23	mg N/l
dimensies	oppervlakte compartiment	16	m^2
	aantal compartimenten	8	-
	bedhoogte	2,5	m
	zwavel/kalksteen (vv)	1:2	-
	filtratiesnelheid	1,00	m/h
	volumebelasting	0,04	$\text{kg}/(\text{m}^3 \cdot \text{h})$
	$\text{NO}_3^- - \text{N}$	0-7	mg N/l

De hier te hanteren gegevens van de praktijkinstallatie te Montferland zijn:

- verhouding zwavel:kalksteen = 1:2 (volume) = 1:2,7 (massa)
- grindlaag met verdeelnet op bodem van reactor
- volumebelasting
- filtratiesnelheid.

Bij een aanbod van $100 \text{ m}^3/\text{h}$ bedraagt de echte filtratiesnelheid in de praktijkinstallatie $0,8 \text{ m/h}$, dus 20% lager dan de ontwerpsnelheid. Als volumebelasting wordt $>0,009 \text{ kg NO}_3^- - \text{N} / \text{m}^3 \cdot \text{h}$ aangeraden [Van der Hoek *et al.*, 1991]. Dat levert de voorwaarde op voor eventuele andere ontwerpen. De compartimentering zoals deze in de proeven is toegepast werkt gunstig vanwege de mogelijkheid om flexibeler bedrijfsvoering toe te passen, het makkelijker lokaliseren van problemen en de mogelijkheid om de compartimenten apart te spoelen en op die manier de benodigde spoelwatercapaciteit te beperken.

Uitgaande van enkele waarden voor de volumebelasting en de filtratiesnelheid kan er steeds een globaal ontwerp worden gemaakt (tabel 21) waarin de nitraatstikstofconcentratie wordt verlaagd van 37,5 naar 5 g/m³.

Tabel 21 Voorbeelden van ontwerp van een zwavel-kalksteen bed.

Belasting		Volume (m ³)	Oppervlak- te (m ²)	Diepte (m)	Compartim. van 5*5 (m ²)
Oppervlakte (m/h)	Volume kg NO ₃ ⁻ - N/m ³ .h				
1,0	0,0090	3736	900	4,2	36
0,8	0,0111	2990	1125	2,7	45
0,9	0,0135	2492	1000	2,5	40

Dit zijn enkele voorbeelden om een idee te geven van de aantallen compartimenten van 5*5 m² die nodig zijn. Gekozen wordt voor de laatste variant, dus voor een ontwerp met 40 compartimenten van 5*5 m² met een diepte van 2,5 m elk.

In Montferland heeft de complete praktijkinstallatie in 1991 ca. f 1,8 miljoen gekost, waarvan f 520.000,-- voor de civiele werken, f 915.000,-- voor de elektrische en mechanische installatie en f 330.000,-- voor terreinleidingen en afwerking. De exploitatiekosten worden geschat op f 460.000,-- per jaar, wat neerkomt op f 0,55/m³ gedenitrificeerd water. Nu, in 1997, zou de prijs rond de f 2,2 miljoen liggen voor een dergelijk ontwerp.

Wanneer acht compartimenten f 520.000,-- hebben gekost, zouden 40 wat grotere compartimenten ongeveer f 3,0 miljoen kunnen kosten. Als de elektrische en mechanische installatie ook naar evenredigheid tot de installatie in het Montferland wordt omgerekend, zou die ongeveer f 4,5 miljoen kosten. De totale stichtingskosten komen dan op f 7,5 miljoen. De operationele kosten zoals chemicaliën en energiekosten worden geschat op f 1.000.000,- per jaar.

8 Kostenvergelijking

8.1 Investeringskosten en jaarlijkse kosten

Een overzicht van de investeringskosten van de deelprocessen van alternatieve zuiveringsmethoden wordt gegeven in tabel 22. Daar is ook aangegeven of er bij de voor- of nabehandeling een concentraat overblijft dat bij eventueel noodzakelijke verdere behandeling tot kostenverhogende extra investeringen kan leiden.

Tabel 23 geeft een overzicht van de kapitaalslasten, de bedrijfskosten en de totale jaarlijkse kosten.

De investeringskosten kunnen worden omgerekend naar jaarlijkse kapitaalslasten. Hierbij is een afschrijvingstermijn voor civiele bouwwerken van 30 jaar en voor de werktuigbouwkundige en elektrische onderdelen van 15 jaar gebruikelijk. Voor de meeste processen is hier echter met een eenheidsprijs gewerkt en niet met de verdeling in civiel en werktuigbouw/elektrisch.

Voor de ionenwisselingsprocessen zijn er berekeningen gemaakt voor een standtijd van de hars van 0,5 j en 15 j. De laatstgenoemde termijn is zeer lang en zal vrijwel nooit worden gehaald. De werkelijke kosten zullen dus tussen de twee gegeven waarden inliggen, tenzij de hars binnen het halve jaar vervangen moet worden.

Investeringskosten kunnen worden afgeschreven naar de tijd volgens:

$$I_j = \frac{r(1+r)^n}{(1+r)^n - 1} * I \quad (8.1)$$

waarin:

I_j	= jaarlijkse afschrijving van investeringskosten
r	= rente
n	= afschrijvingstermijn in jaren
I	= investeringskosten

In het geval van een rente van 8% wordt de annuïteit (=factor voor investeringskosten I) voor

-	civiele werken ($n=30$)	= 0,089
-	werktuigbouwkundige en elektrische aspecten ($n=15$)	= 0,117
-	membranen ($n=5$)	= 0,250
-	ionenwisselaars	
	($n=0,5$)	= 2,12
	($n=15$)	= 0,117

Tabel 22 Investeringskosten voor voorbehandeling, biologische trap en nabehandeling.

Groepscode	Systeem	Stichtingskosten			Opmerkingen
		Voorbehandeling	Biologische trap	Nabehandeling	
RefPro	referentieproces methanol met voorbezinking		4.150.000		
	referentieproces methanol zonder voorbezinking		3.877.000		
NH4Voor ^a	precipitatie als voorbehandeling	20.000.000	3.150.000		
	ammoniakstrippen als voorbehandeling	> 10.000.000	3.150.000		
	ionenwisselen ammonium in deelstroom als voorbehandeling	1.030.000	3.150.000		nabehandeling brijn nodig
NH4Na ^b	precipitatie als nabehandeling		750.000	20.000.000	
	ammoniakstrippen als nabehandeling		750.000	> 10.000.000	
	ionenwisselen, ammonium als nabehandeling		750.000	1.500.000	nabehandeling brijn nodig
NO3Na ^a	ionenwisselen, nitraat als effluentbehandeling		3.450.000	1.620.000	nabehandeling brijn nodig
	elektrodialyse als nitraat nabehandeling		3.450.000	9.000.000	nabehandeling brijn nodig
	membraanfiltratie om nitraat uit effluent te halen		3.450.000	5.400.000	nabehandeling brijn nodig
	autotrofe denitrificatie met waterstof		3.450.000	9.450.000	
	autotrofe denitrificatie met zwavel		3.450.000	7.500.000	

^a alle processen met voorbezinking

^b alle processen zonder voorbezinking; is hier overbodig

Tabel 23 Totale jaarlijkse kosten van de diverse zuiveringsprocessen.

Groepscode	Systeem	Kapitaalslasten (f/lj)				Bedrijfskosten (f/lj)				Opmerkingen
		Voorbehandeling	Biologische trap	Nabehandeling	Voorbehandeling	Biologische trap	Nabehandeling	Totale kosten		
RefPro	referentieproces met voorbezinking		390.000			407.000		797.000		
	referentieproces zonder voorbezinking		370.000			407.000		777.000		
NH4Voor ^a	precipitatie als voorbehandeling	2.000.000	290.000	2.000.000	114.000			4.404.000		
	ammoniakstrippen als voorbehandeling	> 1.142.000	290.000		> 1.000.000	114.000		> 2.546.000		
	ionenwisselen ammonium in deelstroom als voorbehandeling: standtijd hars 0,5 l standtijd hars 15 l	320.000 122.000	290.000		230.000	114.000		954.000 756.000	Brijn ^{c,d} 44.000 m ³ /l 1,2 %	
	precipitatie als nabehandeling		71.000	2.000.000		61.000	2.000.000	4.132.000		
NH4Na ^b	ammoniakstrippen als nabehandeling		71.000	> 1.142.000		61.000	> 1.000.000	> 2.274.000		
	ionenwisselen, ammonium als nabehandeling: standtijd hars 0,5 l standtijd hars 15 l		71.000	480.000 183.000		61.000		977.000 680.000	Brijn ^{c,d} 70.000 m ³ /l 1,9 %	
	ionenwisselen, nitraat als effluentbehandeling: standtijd hars 0,5 l standtijd hars 15 l		330.000	630.000 190.000		196.000	365.000	1.521.000 1.081.000	Brijn ^{c,d} 70.000 m ³ /l 1,9 %	
	elektrodialyse als nitraat nabehandeling		330.000	1.462.000		196.000	1.200.000	3.188.000	Brijn ^c	
NO3Na ^a	membraanfiltratie om nitraat uit effluent te halen		330.000	963.000		196.000	1.300.000	2.789.000	Brijn ^c	
	autotrofe denitrificatie met waterstof		330.000	1.050.000		196.000	1.095.000	2.671.000		
	autotrofe denitrificatie met zwavel		330.000	794.000		196.000	1.000.000 ^a	2.320.000		

^a alle processen met voorbezinking

^b alle processen zonder voorbezinking; is hier overbodig

^c de geproduceerde brijn zal moeten worden nabehandeld, wat kostenverhogend werkt

^d brijnproductie in m³/l en volume in % van hoofdstroom

^e bedrijfskosten denitrificatie met zwavel zijn geschat

^a alle processen met voorbezinking
^b alle processen zonder voorbezinking; is hier overbodig
^c de geproduceerde brijn zal moeten worden nabehandeld, wat kostenverhogend werkt
^d brijnproductie in m³/l en volume in % van hoofdstroom
^e bedrijfskosten denitrificatie met zwavel zijn geschat

8.2 Kostentechnische evaluatie

Uit tabel 23 valt af te lezen dat het referentieproces per jaar ongeveer f 800.000,- kost. Voor de ionenwisselingsprocessen waarin ammoniumionen in voor- of nabehandeling en nitraationen in nabehandeling worden gewisseld liggen de kosten, mede afhankelijk van de standtijd van de hars, in het bereik van f 680.000,- tot f 1.521.000,- per jaar, exclusief de brijnverwerking. Gezien de globale kostenschattingen zijn de verschillen met het referentieproces, met name voor de ammoniumionenwisseling, niet groot. Deze alternatieven bieden perspectief mits de kosten van de aanvullende brijnverwerking niet te hoog oplopen. Het is in deze fase nog niet mogelijk een goede schatting te maken van de kosten van brijnverwerking. Door een bedrag per m³ brijn aan te nemen, kan uit tabel 23 een indruk verkregen worden van de kosten inclusief brijnverwerking.

Voor de overige alternatieve methoden zijn de totale jaarlijkse kosten een factor 3 à 5 hoger dan die van het referentieproces, waarbij de kapitaalslasten ongeveer gelijk zijn aan de bedrijfskosten. Daarmee zijn de kapitaalslasten van ammoniakstrippen, precipitatie van ammonium, electrodialyse, membraanfiltratie en autotrofe denitrificatie met zwavel of waterstof alleen al hoger dan de totale kosten van het referentieproces. Verlaging van de bedrijfskosten tot concurrerend niveau door optimalisatie van de bedrijfsvoering is dus onhaalbaar. Daarom is er voor electrodialyse en membraanfiltratie geen verdere aandacht besteed aan de berekening van het volume van de brijn en aan een schatting van de verwerkingskosten daarvan. Verlaging van de stichtingskosten is waarschijnlijk maar beperkt mogelijk omdat de grootte van de installaties, en daarmee een belangrijk deel van de prijs, door de reactiekinetiek wordt bepaald.

8.3 Invloed van enkele specifieke factoren

8.3.1 Invloed voorbezinktank

Het al dan niet installeren van een voorbezinktank heeft invloed op de totale exploitatiekosten. In tabel 23 is af te lezen dat door het achterwege laten van de voorbezinking bij het referentieproces op jaarbasis f 20.000,- wordt bespaard, ongeveer 2,5% van de totale jaarlijkse kosten.

Als gevolg hiervan worden de processen onder de code NH4Voor nog minder concurrerend omdat bij ammoniumverwijdering als voorbehandeling de voorbezinktank als onontbeerlijk wordt beschouwd. Het afvalwater is anders veel te verontreinigd om aan de voorbehandeling onderworpen te kunnen worden.

Voor de processen onder code NH4Na verandert er niets omdat daar de voorbezinktank niet aanwezig is en het niet zinvol is deze in het proces op te nemen. Zou dit toch worden gedaan, dan moet gerekend worden met een verhoging van de jaarlijkse kosten met ongeveer f 90.000,-, dit nog afgezien van de verwerkingskosten van het primaire slib dat dan wordt verzameld. De biologische trap kan dan echter nog wat kleiner worden en bovendien zal er iets minder ammoni-

umstikstof in het effluent aanwezig zijn omdat een deel van de Kjeldahl-stikstof in de voorbezinktank is verwijderd. Beide effecten werken weer kostenverlagend.

Wordt de voorbezinktank weggelaten bij de processen onder code NO3Na, dus de processen die berusten op nitraatverwijdering uit biologisch behandeld water, dan dalen de stichtingskosten van het biologisch gedeelte met ongeveer 11% (tabel 15) en de jaarlijkse totale kosten met ongeveer f 40.000,-- terwijl er ook geen primair slib behandeld hoeft te worden. Wel moet er dan wat meer stikstof in de nabehandeling worden verwijderd, omdat er wat meer Kjeldahl-stikstof in de biologische trap terecht komt. Dit zal dus weer kostenverhogend werken.

Concluderend wordt gesteld dat een voorbezinktank binnen de nauwkeurigheid die hier is gehanteerd ongeveer kostenneutraal zal uitwerken.

8.3.2 Hergebruik van geproduceerd water

Bij membraanfiltratie en elektrodialyse wordt het water in feite "te ver" gezuiverd. Dit water zou echter kunnen worden afgezet als bijvoorbeeld proceswater. Er wordt ook al gedacht aan het gebruik van gezuiverd afvalwater voor stromen in huis die geen drinkwaterkwaliteit nodig hebben, zoals het spoelen van toiletten. Voor proceswater kan minimaal 20 cent per m³ worden gevraagd. Uitgaande van een prijs van f 0,25/m³, levert dit gezuiverde water, bij een recovery van 90%, gemiddeld $9000 \cdot 0,25 = f 2250,-$ per dag op. Dat is f 821.250,- per jaar. Op een totaal van elektrodialyse en membraanfiltratie van respectievelijk f 3.105.000,- en f 2.706.000,- betekent dat een besparing van 26% respectievelijk 30% op de totale exploitatiekosten. Deze processen blijven ook dan nog ongeveer 2,5 à 3 maal zo duur als het referentieproces.

8.3.3 Invloed van de methanolprijs

Wanneer door algemene toepassing van het referentieproces de vraag naar methanol stijgt, kan dit prijsstijgingen tot gevolg hebben. Daarmee stijgen ook de kosten van het referentieproces. Wanneer andere kosten niet stijgen, kan de methanolprijs met een factor 6 stijgen tot ca. f 2400,-- per ton voordat de kosten van het goedkoopste alternatief worden gehaald.

8.3.4 Invloed van de concentratie van het afvalwater

De hoge kosten voor chemisch/fysische methoden hangen sterk samen met de lage concentraties van de te verwijderen stoffen en met de grote debieten die verwerkt moeten worden. Hierdoor wordt een chemisch/fysische scheidingsinstallatie zeer groot, wat leidt tot de hoge kapitaalslasten. Bij hogere gemiddelde concentraties in het binnenkomende afvalwater, wat meestal zal samengaan met een lager debiet, zou een aantal van de onderzochte methoden wellicht de vergelijking met het referentieproces beter doorstaan. Hogere concentraties zouden alleen verwezenlijkt kunnen worden door het afvalwater anders in te zamelen dan nu gebruikelijk is.

8.3.5 Invloed van de brijnverwerking bij de ionenwisselingsprocessen

Bij de processen waarbij een brijn ontstaat zijn de te verwijderen stikstofverbindingen (ammonium- of nitraationen) geconcentreerd in die brijn. Bij de ionenwisselingsprocessen is daarin ook nog een deel van de voor regeneratie van de wisselaar gebruikte chemicaliën aanwezig. Bij electrodialyse en membraanfiltratie bevat de brijn alle niet door de membranen doorgelaten stoffen.

Om de ammonium- of nitraationen definitief kwijt te raken moeten zij worden omgezet in bruikbare producten of in onschadelijk stikstofgas. In ieder geval is hier een brijnverwerkingsinstallatie voor nodig, die uiteraard de nodige kosten met zich zal meebrengen. Zoals is af te leiden uit tabel 23 stijgen voor de ionenwisselingsprocessen de totale kosten met 5 à 10 % met iedere gulden die de brijnverwerking per m^3 kost. Beperking van de brijnproductie door bijvoorbeeld biologische regeneratie van de ionenwisselaars (Green *et al.*, 1996; Hoek, 1988) zou aanzienlijk op de kosten kunnen besparen.

9 Slotbeschouwing

Vanuit de voorgaande beschouwingen kan de essentie van de resultaten worden geformuleerd. Het actief-slibproces is in principe een goedkoop proces om stikstof te verwijderen. Er wordt gebruik gemaakt van biologische technieken die zich uitstekend laten incorporeren binnen de huidige concepten van de afvalwaterzuivering. Zelfs wanneer de hoeveelheid organisch materiaal in het afvalwater onvoldoende is voor volledige denitrificatie is de toevoeging van een alternatieve koolstofbron in de vorm van methanol een aantrekkelijke optie. Vanuit de kostenopbouw van dit referentieproces is het volgende te herleiden:

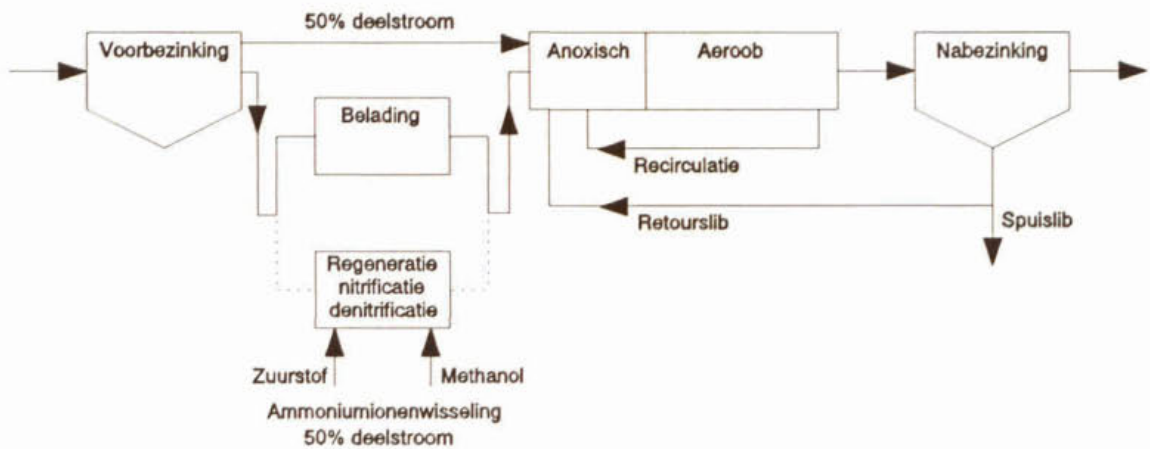
- de exploitatiekosten van een installatie voor 10.000 m³/d bedragen ongeveer 800 kf en zijn opgebouwd uit kosten voortkomend uit investeringen (400 kf) en uit bedrijfskosten (400 kf);
- wil een alternatieve methode concurrerend zijn, dan zal deze methode slechts beperkte investeringen met zich mee moeten brengen;
- wil een alternatieve methode concurrerend zijn, dan moet de winst vooral liggen in de beperking van de bedrijfskosten.

Mits de kosten van brijnverwerking niet te hoog oplopen zijn alternatieve processen met ionenwisseling qua totale kosten (680 tot 1580 kf) vergelijkbaar met het referentieproces. De kosten van regeneratie van de ionenwisselaars en van de verwerking van de daarbij geproduceerde brijn kunnen mogelijk gedrukt worden door gebruik te maken van biologische regeneratie van de wisselaars in de kolommen [Green *et al.*, 1996; Hoek, 1988]. Dit zijn nog niet volledig ontwikkelde technieken waarbij de met ammonium- of nitraationen volbeladen wisselaar met behulp van nitrificerende en/of denitrificerende micro-organismen wordt geregenereerd. Daarbij wordt dan geen of weinig brijn gevormd.

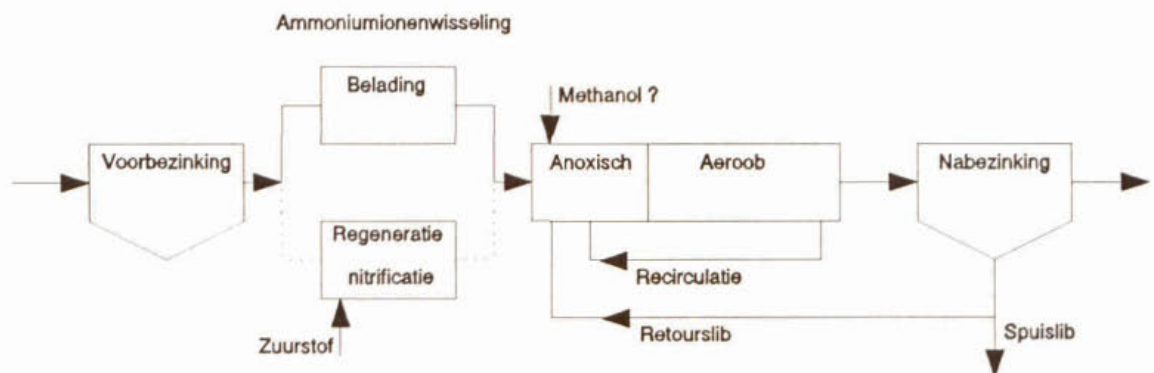
Voor de alternatieven waarbij ammoniumstikstof in voorbehandeling via ionenwisseling wordt afgescheiden worden twee mogelijke procesconfiguraties voorgesteld.

Figuur 22 geeft een proces waarbij ammoniumionen uit een deelstroom van ongeveer 50% worden gewisseld. Na belading worden de kolommen losgekoppeld en in een apart proces geregenereerd door eerst de ammonium biologisch te oxyderen tot nitraat en dit nitraat met behulp van methanol onder uitsluiting van zuurstof te denitrificeren. Tegelijkertijd bevinden andere kolommen zich in de beladingsfase. Door de plaatselijk hoge concentraties van de te verwijderen stikstof wordt de methanol hier efficiënter gebruikt dan in het referentieproces.

In de opzet volgens figuur 23 wordt zoveel mogelijk ammonium door ionenwisseling verwijderd. De biologische regeneratie van de wisselaar beperkt zich tot nitrificatie. Wanneer deze volledig is, neemt een geregenereerde kolom de plaats in van een beladen kolom en spoelt het nitraat naar de actief-slibtank. Het BZV uit het afvalwater kan nu efficiënt voor denitrificatie worden gebruikt omdat er tijdens het nitrificeren in de ionenwisselaarkolom niet gelijktijdig ook BZV wordt geoxideerd.



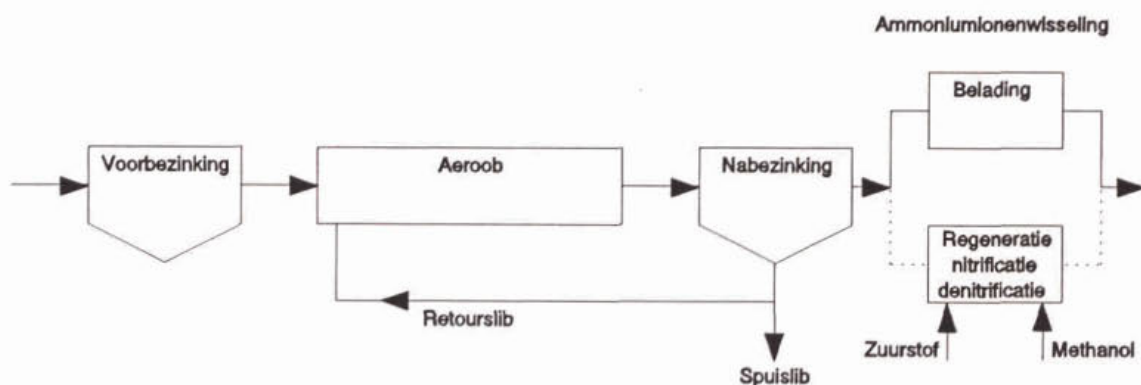
Figuur 22 Ammoniumionenwisseling als voorbehandeling in deelstroom en biologische regeneratie van de wisselaar door nitrificatie en denitrificatie.



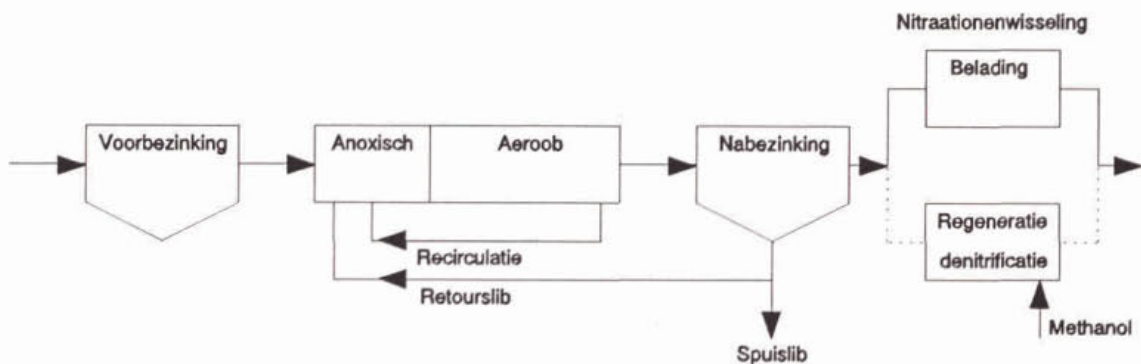
Figuur 23 Ammoniumionenwisseling als voorbehandeling met regeneratie van de wisselaar door biologische nitrificatie.

Wanneer ammoniumionen door ionenwisseling uit het effluent worden verwijderd en de wisselaar biologisch wordt geregenereerd ontstaat het proces volgens figuur 24. Nadeel van deze configuratie is dat bij de biologische denitrificatie in de wisselaar alle benodigde BZV in de vorm van methanol moet worden toegevoegd. Immers, de oorspronkelijk in het afvalwater aanwezige BZV is in het voorgaande actief-slibgedeelte verwijderd.

Tenslotte geeft figuur 25 een schema waarin nitraat door ionenwisseling uit het effluent wordt verwijderd. Een volbeladen kolom kan in een apart circuit worden geregenereerd door biologische denitrificatie met methanol, die ook nu weer zeer efficiënt gebruikt zal worden.



Figuur 24 Ammoniumionenuisseling als nabehandeling en biologische regeneratie van de wisselaar door nitrificatie en denitrificatie.



Figuur 25 Nitraationenwisseling als nabehandeling met biologische regeneratie van de wisselaar door denitrificatie.

Op grond van de hier gepresenteerde globale kostenschattingen wordt aanbevolen om de haalbaarheid van de hier gepresenteerde alternatieve processen voor stikstofverwijdering door ionenuisseling van ammonium- of nitraationen verder te onderzoeken. Daarbij zou met name aandacht besteed moeten worden aan de mogelijkheden van biologische regeneratie van de ionenuisselaars omdat daarbij de brijnproductie aanzienlijk lager is dan bij conventionele regeneratie. Een tweede belangrijk aandachtspunt zal moeten zijn de levensduur van de ionenuisselaars. Vooral in voorbehandelingstrappen zou snelle vervuiling van de wisselaars tot snelle vervanging en dus tot hoge kosten kunnen leiden.

Literatuur

Abrams, I.M., 1982

Organic fouling of ion exchange resins. In: *Physicochemical methods for water and wastewater treatment* Ed. By L. Pawlowski, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

Andrews, D.A.; Harward, C., 1994

Isleham ion-exchange nitrate-removal plant.

J. Inst. Water Environ. Management 8, (2), 120-127.

Baars, 1996

RIZA Lelystad, pers. mededeling.

Batchelor, Bill; Lawrence, Alonzo W., 1978

Autotrophic denitrification using elemental sulfur.

J. Wat. Pollut. Control Fed. 50, (8), 1986-2001.

Boomgaard, Th. van den; 1994

Membraantechnologie voor de drinkwaterbereiding.

Cursus: *Membraantechnologie bij de drinkwaterbereiding*, PAO Gezondheidstechniek en Milieutechnologie, 1994, Delft.

Bolto, B.A.; Pawlowski, L., 1987

Wastewater Treatment by Ion Exchange.

E. & F.N. Spon, London-New York.

Bunert, U.; Buczys, R.; Bruhns, M.; Buchholz, K., 1995

Strippen von Ammoniak.

Zuckerind., 120, (11), 960-969.

Clifford, D., 1982

Breakthrough predictions in multicomponent ion exchange processes for nitrate removal.

In: *Physicochemical methods for water and wastewater treatment*, Ed. By L. Pawlowski, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

CBS (Centraal Bureau voor de Statistiek), 1993

Milieustatistieken, Waterkwaliteitsbeheer, Deel b. Zuivering van Afvalwater 1991.

SDU, Den Haag.

Cloirec, P. le; Martin, G., 1990

Total dissolved inorganic nitrogen removal with two coupled autotrophic biological nitrification and denitrification processes - laboratory studies.

Aqua 39, (1), 16-23.

Dijk, J.C. van, 1991

Membrane filtration.

Collegedictaat n40, Technische Universiteit Delft, Faculteit der Civiele Techniek, Delft.

Efferen, B. van, 1995

Grootschalige membraanfiltratie bij de drinkwaterproductie.

Afstudeerverslag, Technische Universiteit Delft, Faculteit der Civiele Techniek, Delft.

Eilbeck, W.J.; Mattock, G., 1987

Chemical processes in waste water treatment.

Ellis Horwood Limited, Chichester.

Graaf, J.H.J.M. van der, 1995

Behandeling van afvalwater I en II.

Dictaten N50 en N51, Technische Universiteit Delft, Faculteit der Civiele Techniek, Delft.

Green, M.; Mels, A.; Lahav, O.; Tarre, S., 1996

Biological ion exchange process for ammonium removal from secondary effluent.

Wat. Sci. Tech. **34** (1-2), 449-458.

Gros, H.; Schnoor, G., 1986

Verfahrenstechnik der Denitrifizierungsanlage mit Wasserstoffgas nach dem DENITROPUR-Verfahren.

Vortrag vom 18. Juli 1986 im Bochum, Stadtwerke Mönchengladbach GmbH.

Halling-Sørensen, B.; Jørgensen, S.E., 1993

The removal of nitrogen compounds from wastewater.

Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

Harland, C.E., 1994

Ion Exchange, Theory and Practice.

Royal Society of Chemistry Paperback, Cambridge.

Hijnen, W.A.M.; Donker, F.L.M.; Kruithof, J.C.; Hoek, J.P. van der; Kappelhof, J.W.N.M., 1991

Nitraatverwijdering uit grondwater met het zwavel/kalksteen proces in een demonstratie installatie.

VEWIN, rapportnr. SWE 90.016a, Nieuwegein.

Hellekes, R.; Rutten, P., 1986

Bau und Betrieb der Denitrifizierungsanlage mit Wasserstoffgas im Wasserwerk Rassel.

Vortrag vom 18. Juli 1986 im Bochum, Stadtwerke Mönchengladbach GmbH.

Hellekes, R.; Rutten, P., 1987

Entfernung von Nitrat bei der Trinkwasseraufbereitung durch autotrophe Mikroorganismen unter Zugabe von Wasserstoff.

Abschlussbericht - Kurzfassung, Stadtwerke Mönchengladbach GmbH.

Hoek, J.P. van der, 1988

Combined ionexchange/biological denitrification for nitrate removal from ground water.

Dissertatie Wageningen.

Hoek, J.P. van der; Hijnen, W.A.M., 1991

Onderzoek naar optimalisatie van het zwavel/kalksteen denitrificatie proces voor het toepassen van een variabele belasting.

KIWA rapport nummer SWE 91.025, Nieuwegein.

Hoek, J.P. van der; Mijnders, B.J.; Mulder, F.G.; Bennekom, C.A. van, 1991

Eerste praktijkinstallatie voor nitraatverwijdering in bedrijf gesteld door NV Waterleidingmaatschappij Oostelijk Gelderland.

H₂O **24**, (23), 653-659.

Hoek, J.P. van der; Kappelhof, J.W.N.M.; Schippers, J.C., 1994

The use of vacuum deaeration in biological nitrate removal processes.

Aqua **43**, (2), 84-94.

Hoek, J.P. van der; Kappelhof, J.W.N.M., 1990

Projectvoorstel nitraatverwijdering met electrodialyse.

KIWA, Hoofdafdeling Speurwerk, Nieuwegein.

Indusekhar, V.K.; Trivedi, G.S.; Shah, B.G., 1991
Removal of Nitrate by Electrodialysis.
Desalination **84**, 213-221.

Ip, S.Y.; Raper, W.G.C., 1978
Ammonia stripping with spray towers.
Prog. Water Technol. **2**, (1), 587.

Kant, A., 1982
Opstellen van een berekeningsmethode voor het ontwerpen van ammoniak stripping torens.
Afstudeerverslag Technische Hogeschool Delft, Delft.

Kant, A., 1983
Totale kostenvergelijking van twee stikstofverwijderingsmethoden: ammoniak stripping en nitrificatie-denitrificatie.
Technische Hogeschool Delft, Delft.

Kappelhof, J.W.N.M.; Hoek, J.P. van der; Feij, L.A.C.; Creusen, A.J.H.F.; Evers, M.E.W., 1992
Nitrat-, sulfaat- en hardheidsverwijdering met het CARIX-proces.
H₂O **25**, (2), 34-39.

Kavanaugh, M. C., Rhodes T. R., 1980
Design of air stripping towers to remove volatile contaminants from drinking water.
Aqua **29**, (6), 118-125.

Kruithof, J.C.; Bennekom, C.A.; Dierx, H.A.L.; Hijnen, W.A.M.; Paassen, J.A.M. van; Schippers, J.C., 1988
Nitrate removal from groundwater by sulphur/limestone filtration.
Wat. Supply **6**, 27-217.

Lewandowski, Z.; Bakke, R.; Charaklis, W.G., 1987
Nitrification and autotrophic denitrification in calcium alginate beads.
Wat. Sci. Tech. **19**, Rio, 175-182.

Liberti, L., 1982
Ion exchange advanced treatment to remove nutrients from sewage.
In: *Physicochemical methods for water and wastewater treatment*. Ed. By L. Pawlowski, Elsevier Science Publishers, Amsterdam.

Liessens, J.; Germonpre, R.; Verstraete, W., 1989
Comparative study of processes for the biological denitrification of drinking water.
Proceedings Forum for Applied Biotechnology, State University of Gent, Belgium.

Meakawa, Takaaki; Liao, Chung-Ming; Feng; Xing-Dong, 1995
Nitrogen and phosphorus removal for swine wastewater using intermittent aeration batch reactor followed by ammonium crystallization process.
Wat. Res. **29**, (12), 2643-2650.

Matsui, Subaro; Yamamoto, Ryoko, 1986
A new method of sulphur denitrification for sewage treatment by a fluidized bed reactor.
Wat. Sci. Tech. **18**, 355-362.

Mulder, A.; Graaf, A.A. van der; Robertson, L.A.; Kuenen, J.G., 1995
Anaerobic ammonium oxidation discovered in a denitrifying fluidized bed reactor.
FEMS Microbiology Ecology **16**, (3), 177-183.

- Nieuwstad, Th. J.; Barneveld, G. van , 1979
 Ervaringen met denitrificatie in een gefluidiseerd bed op laboratoriumschaal.
H₂O 12, (19), 430-436.
- Nieuwstad, Th. J.; 1985
 Tertiäre behandeling van afvalwater te South Tahoe.
Tertiäre behandeling van afvalwater, TBA 10, PATO, Delft
- Noyes, Robert, 1994
Unit Operations in Environmental Engineering.
 Noyes Publications, Park Ridge, New Jersey
- Pöpel, H.J., 1974
Aeration and Gas Transfer.
 Collegedictaat n4.D, Technische Universiteit Delft, Faculteit der Civiele Techniek, Delft.
- Rautenbach, R.; Albrecht, R., 1994
Membrane processes.
 John Wiley & Sons, Chichester.
- Rautenbach, R.; Kopp, W.; Opbergen, G. van; Peters, Th.; Hellekes, R., 1985
 Elektrodialyse zur Nitratentfernung aus Grundwässern.
GWf-Wasser/Abwasser 126, 349-355.
- Rautenbach, R.; Gebel, J.; Frye, A.; Kollbach, J.S.; Dahm, W., 1994
 Ammoniakrecycling aus dem Prozeßwasser der Schlammmentwässerung.
Korrespondenz Abwasser 41, (4), 576-584.
- Schippers, J.C., 1987
 Removal of nitrate by slow sulphur/limestone filtration.
Aqua 36, (5), 274-280.
- Schoeman, J.J.; Staden, J.F. van, 1991
 Evaluation of sealed-cell electrodialysis for industrial effluent treatment.
Water SA 17, (4), 307-320.
- Schoonenberg, F.; Hoek, J.P. van der, 1992
 Bedrijfsvoering praktijkinstallatie voor zwavel/kalksteen denitrificatie te Montferland.
KIWA rapport nummer SWE 92.024, Nieuwegein.
- Selenka, F.; Dressler, R., 1986
Mikrobiologische Ergebnisse der Denitrifizierung mit autotrophen Organismen und ihre hygienische Bewertung.
 Vortrag vom 18. Juli 1986 im Bochum, Stadtwerke Mönchengladbach GmbH.
- Selenka, F.; Dressler, R., 1990
 Microbiological and chemical investigations on a biological, autotrophic denitrification plant using hydrogen as an energy source.
Aqua 39, (2), 107-116.
- Sell, Michael; Borscheid, Hans-Uwe, 1991
 Unheimlich pricklend, Katalytische Nitratentfernung aus Trinkwasser mit Hilfe von Wasserstoff und Kohlensäure.
Getränkeindustrie (12).

STOWA, 1993

Handboek stikstofverwijdering.

STOWA, rapportnummer 93-07, Utrecht.

STOWA, 1995¹

Behandeling van stikstofrijke retourstromen op rioolwaterzuiveringsinrichtingen: Praktijkonderzoek aan stoomstrippen met dampverdichting bij de rwzi Amsterdam-Oost.

STOWA, rapportnummer 95-11, Utrecht.

STOWA, 1995²

Behandeling van stikstofrijke retourstromen op rioolwaterzuiveringsinrichtingen: Praktijkonderzoek aan lucht- en stoomstripinstallaties bij de RWZI Utrecht.

STOWA, rapportnummer 95-12, Utrecht.

STOWA, 1995³

Behandeling van stikstofrijke retourstromen op rioolwaterzuiveringsinrichtingen: Afzetmogelijkheden voor de reststoffen van stripper- en MAP-proces.

STOWA, rapportnummer 95-14, Utrecht.

STOWA, 1995⁴

Behandeling van stikstofrijke retourstromen op rioolwaterzuiveringsinrichtingen: Praktijkonderzoek aan het MAP/CAFR-proces bij de RWZI Utrecht.

STOWA, rapportnummer 95-13, Utrecht.

STOWA, 1995⁵

Behandeling van stikstofrijke retourstromen op rioolwaterzuiveringsinrichtingen: Evaluatie van Nederlandse praktijkonderzoeken.

STOWA, rapportnummer 95-08, Utrecht.

STOWA, 1995⁶

Evaluatie van het HSA-model voor toepassing in Nederland.

Stowa, rapportnummer 95-19, Utrecht.

STOWA, 1996¹

Verwijdering van ammonium uit slibgistingswater met het Anammox-proces.

Stowa, rapportnummer 96-21, Utrecht.

STOWA, 1996²

Varianten op voorbezinking.

Stowa, rapportnummer 96-20, Utrecht.

Thøgersen, T.; 1992

Stickstoffentfernung aus Schlammwässern der Zentralkläranlage Frederikshavn/Dänemark.

GWf-Wasser/Abwasser 133, (8), 384-388.

Yang, Xiushan; Garuti, G.; Tilche, A., 1993

Denitrification with *Thiobacillus Denitrificans* in the Ananox^R process.

Biotechnol. Letters 15, (5), 531-536.

Zdybiewska, M.W.; Kula, B., 1991

Removal of ammonia nitrogen by the precipitation method, on the example of some selected waste waters.

Wat. Sci. Tech. 24, (7), 229-234.

Bijlage A

Uitkomsten berekeningen volgens HSA-methode

Symbool	Omschrijving	Dimensie	Procescode				
			BZV300	RefPro	NO3Na	NH4	NH4Na
INVOER							
S	variatiefactor	-	1,6	1,6	1,6	1,6	1,6
nitr_eff	NO3 in effluent	mg/l	5	5	37,5	5	1
orgN_eff	organisch N in effluent	mg/l	2	2	2	2	2
amm_peff	NH4 in effluent bij piek	mg/l	3	3	3	3	60
amm_eff	NH4 gem in effluent	mg/l	3	3	3	3	60
BZVinf	BZV in influent	mg/l	300	300	150	150	150
Kjinf	Kj-N in influent	mg/l	75	75	75	37,5	75
Vn/V	volume verhouding nitrificatie/totaal	-	0,606	0,535	0,615	0,693	0,957
S0	zwevend stofgehalte	mg/l	240	120	120	120	120
T	temperatuur	°C	10	10	10	10	10
Q24	gem dagdebiet	m³/d	10000	10000	10000	10000	10000
Ga	slibgehalte	kg ds/m³	4	4	4	4	4
UITVOER							
ts,A	aërobe slibleeftijd	d	9,0494	9,0494	9,0494	9,0494	7,5793
a	corr factor anoxische verademing	-	1,2442	1,1967	1,2509	1,3193	2,0939
*Ndg	gedenitrificeerde N-concentratie	mg/l	50,973	55,8448	24,9138	20,1099	3,7355
Ns	N-concentratie in surplusslib	mg/l	14,0395	9,189	7,5382	7,3345	8,2876
* *Ndg	te denitrificeren N-conc	mg/l	50,9605	55,811	24,9618	20,1655	3,7124
Nng	nitrificeerbare N-conc naar aëratie tank	mg/l	58,9605	63,811	65,4618	28,1655	64,7124
ts	totale slibleeftijd	d	14,933	16,9148	14,7145	13,0583	7,9199
Gs	surplusslibproductie	kg ds/m³d	0,2679	0,2365	0,2718	0,3063	0,5051
P	hulpfactor		256,723	148,284	132,772	130,702	137,618
qr	volumebelasting	m³ _{infl} /m³ _{AT} .d	1,0435	1,5949	2,0471	2,3435	3,6703
V	volume totaal	m³	9583,13	6269,99	4884,96	4267,12	2724,57
Vn	nitrificatie volume	m³	5807,38	3354,44	3004,25	2957,11	2607,41
Vd	denitrificatie volume	m³	3775,75	2915,55	1880,71	1310,01	117,16
Gs,g	surplusslibproductie als vracht	kg ds/d	2567,32	1482,85	1327,73	1307,02	1376,18
k	slibbelasting	kg BZV/kg ds d	0,0783	0,1196	0,0768	0,0879	0,1376
Nsds	gehalte N in spuislib, drogestof	% N/ds	5,46854	6,19685	5,67751	5,61162	6,02218
Ga,H	heterotrofe biomassafractie	kg ds/m³	1,52442	1,70041	1,48331	1,58788	1,80989
Ga,A	autotrofe biomassafractie	kg ds/m³	0,10108	0,19016	0,21809	0,08927	0,01649
Ga,I	fractie inerte massa in slib	kg ds/m³	2,37491	2,10975	2,29797	2,32261	2,17396
CONSTANTEN							
rx	N-fractie die met proceswater terugkomt	-	0	0	0	0	0
fD	corr NO3 ademhaling	-	0,75	0,87	0,75	0,75	0,75
fx	aandeel inert materiaal bacterien	-	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
fp	aandeel niet afbreekbaar ds	-	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
ft,A	temp. factor groeisnelheid autotrofen	-	0,6125	0,6125	0,6125	0,6125	0,6125
ft,bA	temp. factor afstersnelheid autotrofen	-	0,6499	0,6499	0,6499	0,6499	0,6499
ft,bH	temp. factor groei van heterotrofen	-	0,7031	0,7031	0,7031	0,7031	0,7031
iB	N-gehalte biomassa	-	0,12	0,12	0,12	0,12	0,12
ix	N-gehalte inert materiaal	-	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
f'	veiligheidsfactor	-	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
mumax	maximale groeisnelheid autotrofen	d ⁻¹	0,52	0,52	0,52	0,52	0,52
Kamm	halfw.const. groei autotrofen	mg/l	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
bA	afsterving autotrofen	d ⁻¹	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
bH	afsterving heterotrofen	d ⁻¹	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Ya	yield autotrofen	-	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
Yh	yield heterotrofen	-	0,6	0,41	0,6	0,6	0,6
fBZV	BZV-afbraak aeratie	-	1	1	1	1	1
Rf	recirculatiefactor	-	5	5	5	5	5
Pi	hulpfactor	-	1,44	0,72	0,72	0,72	0,72
Ph	hulpfactor	-	11,8216	7,6237	5,95	6,2647	7,4993
Pa	hulpfactor	-	0,0139	0,0139	0,0139	0,0139	0,0145

Bijlage B

Zuurstofverbruik bij actief-slibprocessen

Het totale zuurstofverbruik van een actief-slibstelsel is opgebouwd uit diverse factoren:

$$OV = O_e + O_s + O_n + O_o + O_z$$

waarbij

OV = totale zuurstofverbruik

O_e = zuurstofverbruik van de endogene ademhaling (in kg O_2/d)

O_s = zuurstofverbruik ten gevolge van substraatademhaling (in kg O_2/d)

O_n = zuurstofverbruik ten gevolge van de nitrificatie, incl. denitrificatie (in kg O_2/d)

O_o = zuurstofverbruik voor de omzetting van snel oxydeerbare componenten zoals ijzer en zwavel (in kg O_2/d)

O_z = afvoer van opgeloste zuurstof met het effluent (in kg O_2/d)

Onder normale omstandigheden zijn O_o en O_z te verwaarlozen.

Als het totale zuurstofverbruik van een actief-slibstelsel is bepaald, wordt afhankelijk van het soort beluchtingssysteem de totaal te installeren zuurstof-overdrachtcapaciteit OC berekend. Hieruit volgt voor het gekozen beluchtingssysteem de energiebehoefte in kW. Vermenigvuldiging met de kWh-prijs levert de kosten.

Voor de verschillende actief-slibvarianten zijn de resultaten samengevat in tabel 24.

Tabel 24 Zuurstofbehoefte en -toevoervermogen actief-slibgedeelten.

	Procescode			
	RefPro	NH4Voor	NO3Na	NH4Na
OV (kg O_2/d)	3608	2191	3775	1170
OC (kg(O_2/h))	335	203	350	108
Vermogen (kW)	134	81	140	33
Kosten (f/d)	515	312	538	167

Referentieproces (Refpro)

Voor de referentie actief-slibinstallatie bestaande uit een voordenenitrificatiesysteem met methanoldosering verloopt de berekening als volgt:

–	piekfactor	1,3
–	alfafactor	0,7
–	coëfficiënt endogene ademhaling	0,07
–	BZV-influent (incl. methanol)	300 mg/l
–	Kj-N influent	75 mg N/l
–	inbouw van N in slib	10 mg N/l
–	organisch-N in effluent	2 mg N/l
–	ammonium-N in effluent	3 mg N/l
–	nitraat-N in effluent	5 mg N/l
–	te nitrificeren	60 mg N/l
–	te denitrificeren	55 mg N/l
–	BZV-afbraak (factor)	0,5
–	debiet Q	10.000 m ³ /d
–	zuurstofbehoefte per kg verwijderd BZV	0,5

Daarmee wordt de :

$$O_e = \text{endogene ademhaling} = b \cdot V_n \cdot G_a = 0,07 \cdot 3355 \cdot 4 = 939,4 \text{ kg } O_2/\text{d}$$

$$O_s = \text{substraat ademhaling} = 0,5 \cdot 0,3 \cdot 10.000 = 1500 \text{ kg } O_2/\text{d}$$

$$O_n = \text{nitrificatie} - \text{denitrificatie} = (4,57 \cdot 0,060 - 2,86 \cdot 0,055) \cdot 10.000 = 2742 - 1573 = 1169 \text{ kg } O_2/\text{d}$$

$$OV = 3608 \text{ kg } O_2/\text{d}$$

Aannemende dat naar analogie van een praktijkvoorbeeld geldt $C_s/(C_s - C) = 1,2$ volgt voor de OC:

$$OC = (OV/24) \cdot 1,2 \cdot p/a = 335 \text{ kg } O_2/\text{h}$$

Via de aanname dat voor actief-slib installaties het zuurstoftoevoerrendement veelal tussen de 2-3 kg O_2 /kWh ligt, kan worden berekend:

Energiebehoefte 134 kW.

Het prijsniveau van de energie is ongeveer f 0,16/kWh dus:

Energiekosten f 21,46 /h = f 515,- /d

NH4Voor

–	piekfactor	1,3
–	alfafactor	0,7
–	coëfficiënt endogene ademhaling	0,07
–	BZV-influent	150 mg/l
–	Kj-N influent	37,5 mg/l
–	inbouw van N in slib	5 mg N/l
–	organisch-N in effluent	2 mg N/l
–	ammonium-N in effluent	3 mg N/l
–	nitraat-N in effluent	5 mg N/l
–	te nitrificeren	27,5 mg N/l
–	te denitrificeren	22,5 mg N/l
–	BZV-afbraak (factor)	0,5
–	debiet Q	10.000 m ³ /d
–	G_a	4 kg ds/m ³
–	V_n	2957 m ³

$$\begin{aligned}
 O_e &= b \cdot V_n \cdot G_a = 0,07 \cdot 2957 \cdot 4 = 828 && \text{kg O}_2/\text{d} \\
 O_s &= 0,5 \cdot 0,15 \cdot 10000 = 750 && \text{kg O}_2/\text{h} \\
 O_n &= \text{nitrificatie} - \text{denitrificatie} = (4,57 \cdot 0,0275 - 2,86 \cdot 0,0225) \cdot 10000 \\
 &= 1257 - 644 = 613 && \text{kg O}_2/\text{d} \\
 OV &= 2191 && \text{kg O}_2/\text{d} \\
 OC &= (OV/24) \cdot 1,2 \cdot p/\alpha = 203 && \text{kg O}_2/\text{h} \\
 \text{Energiebehoefte} &= 81 \text{ kW} \\
 \text{Energiekosten} &= f \ 13,00/\text{h} = f \ 312,-/\text{d}.
 \end{aligned}$$

NO₃Na

–	factoren zijn dezelfde	
–	V _n	3004 m ³
–	inbouw van N in slib	5 mg N/l
–	organisch-N in effluent	2 mg N/l
–	ammonium-N in effluent	3 mg N/l
–	nitraat-N in effluent	37,5 mg N/l
–	te nitrificeren	65 mg N/l
–	te denitrificeren	27,5 mg N/l

$$\begin{aligned}
 O_e &= b \cdot V_n \cdot G_a = 0,07 \cdot 3004 \cdot 4 = 841 && \text{kg O}_2/\text{d} \\
 O_s &= 750 && \text{kg O}_2/\text{h} \\
 O_n &= \text{nitrificatie} - \text{denitrificatie} = (4,57 \cdot 0,065 - 2,86 \cdot 0,0275) \cdot 10000 \\
 &= 2971 - 787 = 3775 && \text{kg O}_2/\text{d} \\
 OV &= 2231 && \text{kg O}_2/\text{d} \\
 OC &= (OV/24) \cdot 1,2 \cdot p/\alpha = 350 && \text{kg O}_2/\text{h} \\
 \text{Energie behoefte} &= 140 \text{ kW} \\
 \text{Energiekosten} &= f \ 22,42/\text{h} = f \ 538,-/\text{d}
 \end{aligned}$$

NH₄Na

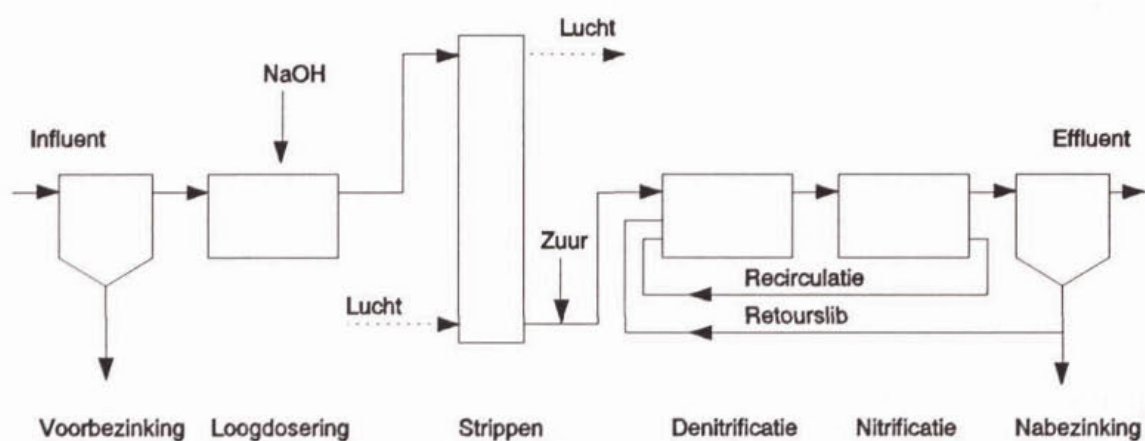
Hier mag geen nitrificatie/denitrificatie plaats vinden. Aanname is dat de endogene en substraatademhaling maatgevend zijn.

$$\begin{aligned}
 O_e &= b \cdot V \cdot G_a = 420 && \text{kg O}_2/\text{h} \\
 O_s &= 750 && \text{kg O}_2/\text{h} \\
 OV &= 1170 && \text{kg O}_2/\text{d} \\
 OC &= 108 && \text{kg O}_2/\text{h}
 \end{aligned}$$

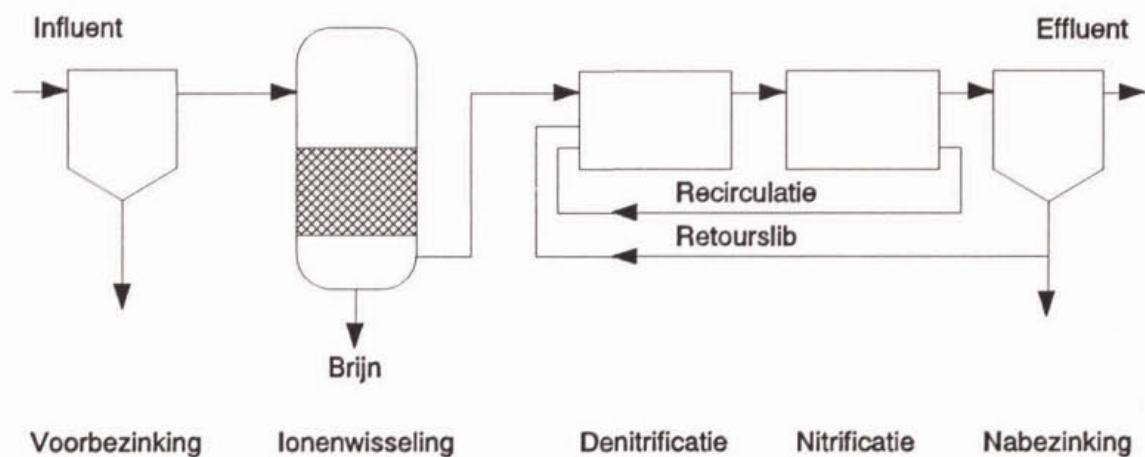
$$\begin{aligned}
 \text{Energie behoefte} &= 33 \text{ kW} \\
 \text{Energiekosten} &= f \ 6,94/\text{h} = f \ 167,-/\text{d}
 \end{aligned}$$

Bijlage C

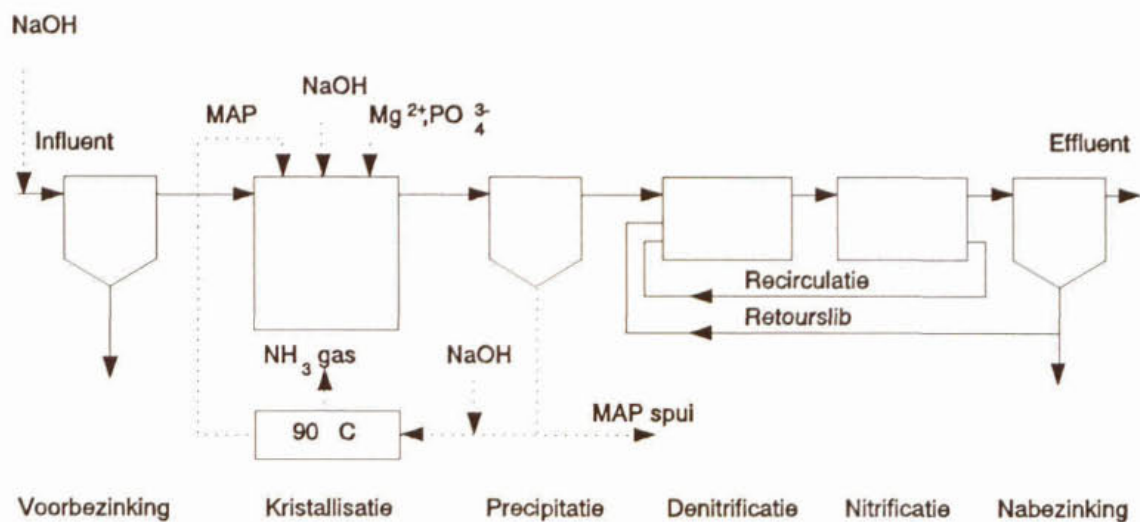
Processchema's van de volledige processen



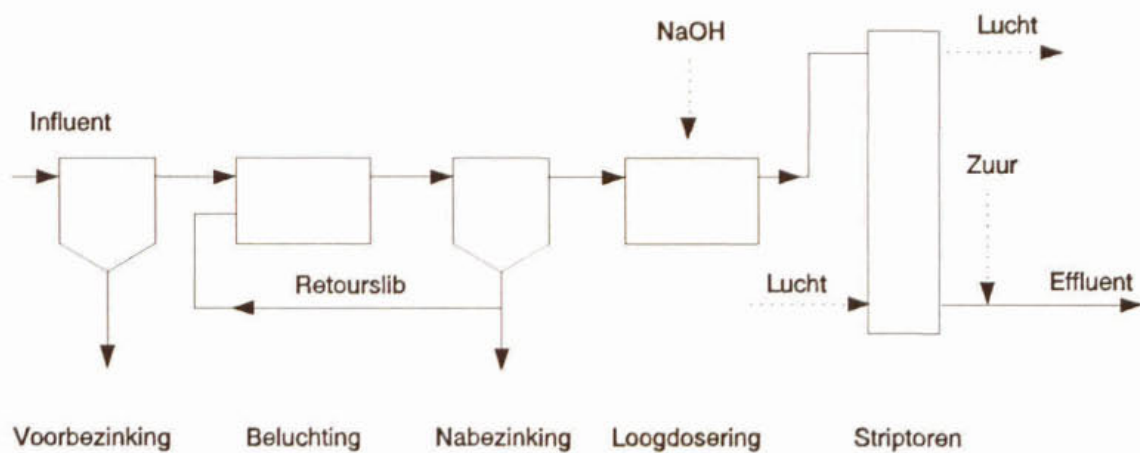
Figuur 26 Ammoniakstrippen als voorbehandeling.



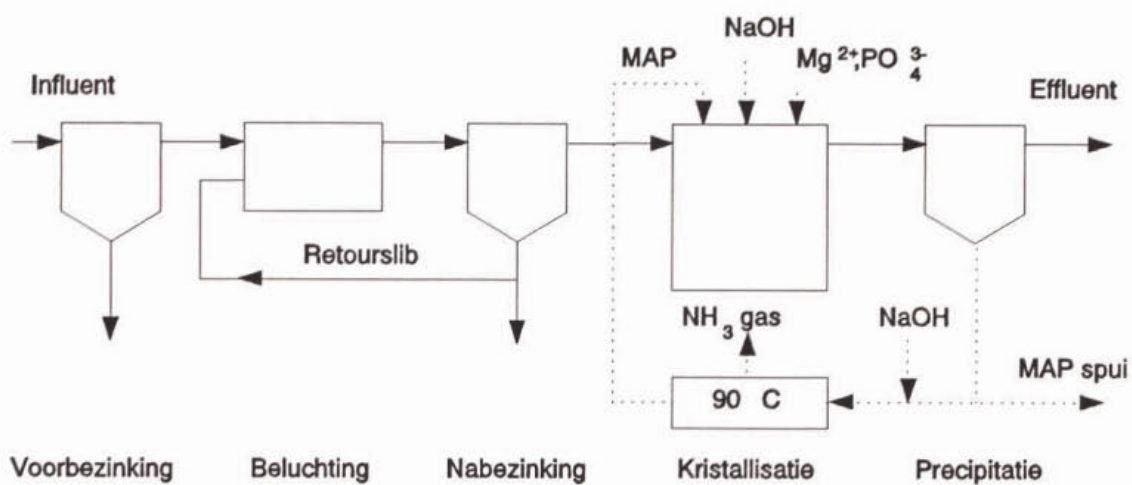
Figuur 27 Ammoniumionenwisseling als voorbehandeling.



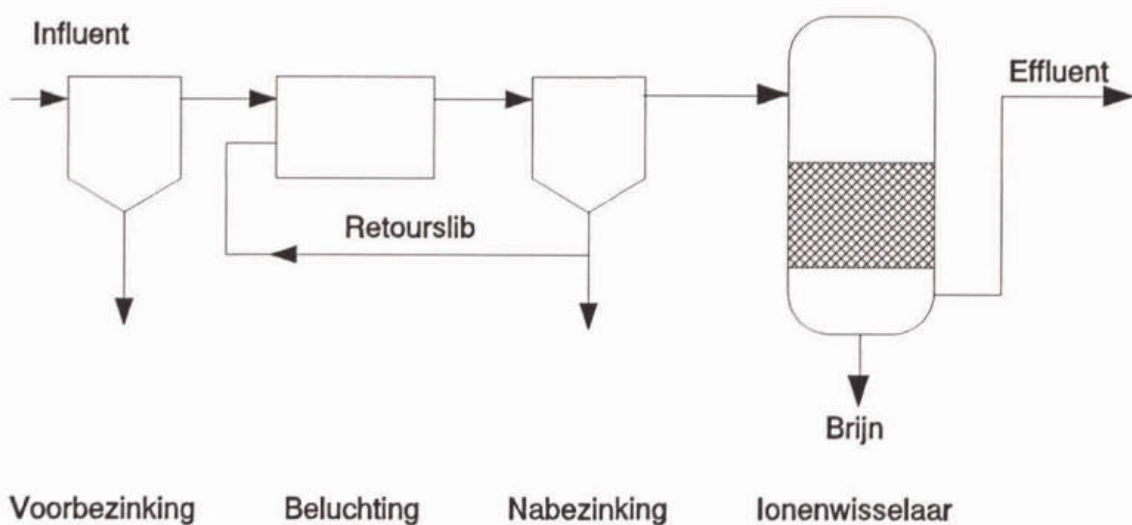
Figuur 28 Precipitatie van ammoniumstikstof als voorbehandeling.



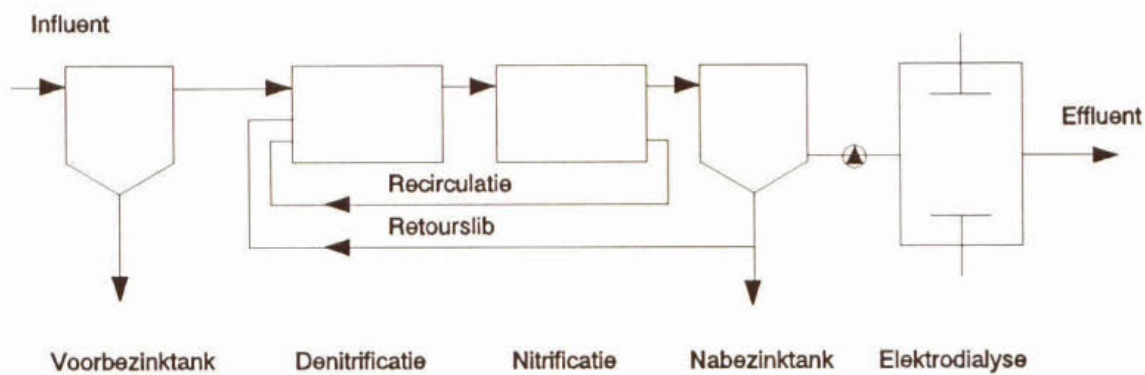
Figuur 29 Ammoniakstrippen als nabehandeling.



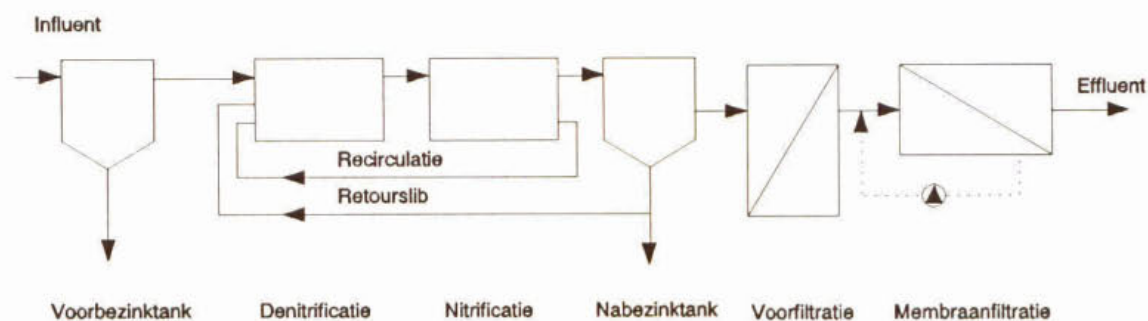
Figuur 30 Precipitatie van amminiumstikstof als nabehandeling.



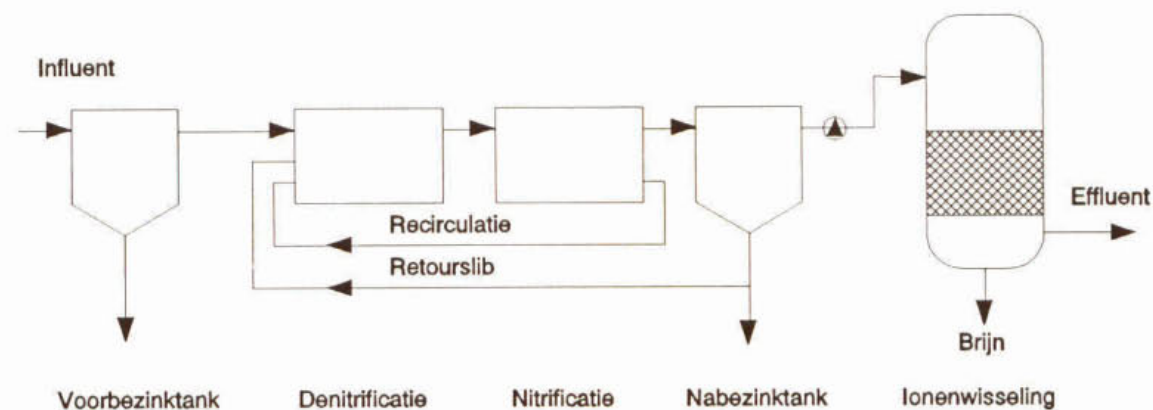
Figuur 31 Ammoniumionenwisseling als nabehandeling.



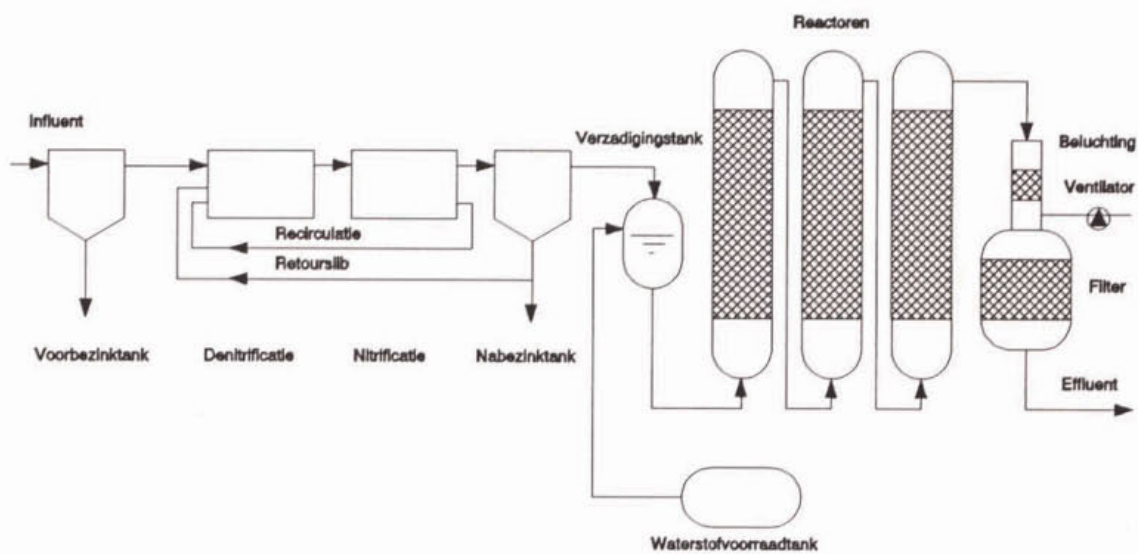
Figuur 32 Elektrodialyse als nabehandeling.



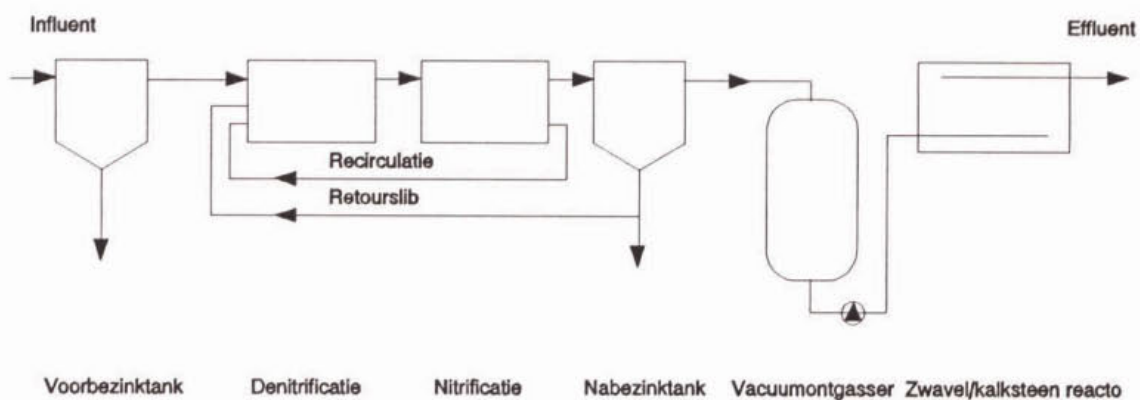
Figuur 33 Nitraatverwijdering door membraanfiltratie als nabehandeling.



Figuur 34 Nitraationenwisseling als nabehandeling.



Figuur 35 Autotrofe denitrificatie met waterstof als nabehandeling.



Figuur 36 Autotrofe denitrificatie met zwavel als nabehandeling.

Bijlage D

Toelichting van het ontwerp van een ammoniakstripper

Ontwerpen volgens [Kant, 1982, 1983]

1 - selecteren pakkingsmateriaal

Gekozen is FLOCOR, dat bestaat uit een kunststof materiaal dat vaak in oxydatiebedden wordt toegepast. Eigen gewicht is $\pm 39 \text{ kg/m}^3$ en het wordt geleverd in pakketten van 1,20 bij 0,6 bij 0,6 meter. Voor dit materiaal zijn waarden van $k_L \cdot a$ en $k_y \cdot a$ beschikbaar die gelden voor verschillende lucht/water debieten. Deze waarden zijn gebruikt door Kant.

2 - kiezen lucht/water-debietverhoudingen

In een in de literatuur gegeven nomogram staan de lucht/water-debietverhouding (als volumestroom) uitgezet tegen de temperatuur voor omstandigheden die een rendement van minstens 90% leveren. Hieruit blijkt dat bij een temperatuur van 15°C de verhouding minstens 4000 moet zijn. De volumestromen moeten worden omgerekend naar massastromen L en G voor respectievelijk de vloeistof en de lucht.

3 - de drukverliezen en het oppervlak van de dwarsdoorsnede van de kolom

Via vergelijkingen en nomogrammen kunnen de drukverliezen en de doorsnede van de kolom worden gevonden.

4 - berekenen van de benodigde hoogte van het pakkingsmateriaal

De HTU wordt berekend uit diverse gegevens van het pakkingsmateriaal en de procesomstandigheden. Uitgaande van die HTU kan in opvolgende stappen van 0,5 m bedhoogte het fractionele verwijderingsrendement wordt berekend. Dit kan worden doorgezet totdat het gewenste totaalrendement is bereikt. Dit levert de totale pakkingshoogte in een kolom.

Alle benodigde gegevens zijn ingevoerd in een spreadsheet, waarvan een afdruk is gegeven in tabel E.1. De fractionele verwijdering is te vinden op de onderste regel. Uiteraard meent de verwijdering toe als er meer stappen van 0,5 m (de kolommen in de tabel) zijn doorlopen. Overigens zijn de meeste waarden in de tabel constant!

Wanneer de stripper als voorbehandelingstrap wordt gebruikt, dan hoeft er slechts $37,5 \text{ g NH}_4^+ \text{-N/m}^3$ te worden verwijderd (tabel 1.1). Als aangenomen wordt dat van de oorspronkelijke 75 g N-Kj/m^3 er 5 g/m^3 zal worden ingebouwd in het opvolgende actief-slib proces en er 10 g/m^3 aanwezig is als organisch gebonden stikstof, dan is de beginconcentratie ammonium ongeveer 60 g/m^3 en moet het rendement van het stripproces ongeveer 60% zijn als het volledige debiet wordt behandeld.

Wanneer er in een deelstroom 85% rendement behaald zou worden, dan behoeft slechts 75% van de waterstroom gestript te worden. In nabehandeling na een niet nitrificerend actief-slib proces moet voor het volledige debiet een rendement van 85% behaald worden.

De grootte van de installatie is uiteraard ook afhankelijk van de gekozen lucht/water-verhouding. Globaal geldt het volgende:

- hogere verwijdering vraagt een hogere kolom;
- hogere lucht/water-verhouding geeft een lagere kolom;
- hogere lucht/water-verhouding geeft een grotere doorsnede;

Beide laatste factoren leiden tot een groter reactor volume bij stijgende lucht/water-verhouding.

Het gehele systeem is hier niet geoptimaliseerd. Het uiteindelijk gekozen ontwerp bestaat uit 20 kolommen in parallelschakeling met 7 m pakking waarmee bij 15° C ongeveer 85% verwijdering bereikt kan worden. Voor voorbehandeling is dit een overdimensionering, voor nabehandeling precies goed. In het winterseizoen kan die echter van pas komen omdat dan de watertemperatuur aanzienlijk lager dan 15° C kan zijn.

Tabel 25 Ammoniakstripper.

parameter	omschrijving	z	2z	3z	4z	..	..	..
QL	totaal waterdebiet	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
react	aantal striptorens	1	1	1	1	1	1	1
Qg/Ql	verhouding lucht water	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000
Qg,r	luchtdebiet per reactor	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
Ql,r	waterdebiet per reactor	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
L	massawaterdebiet	0,45331	0,45331	0,45331	0,45331	0,45331	0,45331	0,45331
G	massaluchtdebiet	2,18933	2,18933	2,18933	2,18933	2,18933	2,18933	2,18933
L/G		0,20705	0,20705	0,20705	0,20705	0,20705	0,20705	0,20705
	drukfiguur	0,0072	0,0072	0,0072	0,0072	0,0072	0,0072	0,0072
coL	mol dichtheid van water	55,4444	55,4444	55,4444	55,4444	55,4444	55,4444	55,4444
coG	mol dichtheid van lucht	0,04184	0,04184	0,04184	0,04184	0,04184	0,04184	0,04184
MWwater	molmassa	18	18	18	18	18	18	18
MWlucht	molmassa	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8
rG	soortelijk gewicht lucht	1,205	1,205	1,205	1,205	1,205	1,205	1,205
rL	soortelijk gewicht water	998	998	998	998	998	998	998
X	factor uit drukverliesgrafiek	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Cf	pakkingsfactor	40	40	40	40	40	40	40
O	doorsnede	550,396	550,396	550,396	550,396	550,396	550,396	550,396
Lm	mol. waterdebiet	0,02518	0,02518	0,02518	0,02518	0,02518	0,02518	0,02518
Gm	mol. luchtdebiet	0,07602	0,07602	0,07602	0,07602	0,07602	0,07602	0,07602
ky.a	coeff voor warmtetransport	0,74989	0,74989	0,74989	0,74989	0,74989	0,74989	0,74989
muL	dyn viscositeit	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
at	effectief uitwisselingsopp.	85	85	85	85	85	85	85
g	zwaartekrachtsversnelling	9,81	9,81	9,81	9,81	9,81	9,81	9,81
DAB	diff.coeff van gas A naar vl.stof B	1,8E-09	1,8E-09	1,8E-09	1,8E-09	1,8E-09	1,8E-09	1,8E-09
HTU	HTU	3,7259	3,7259	3,7259	3,7259	3,7259	3,7259	3,7259
Ca,L		4,184	4,184	4,184	4,184	4,184	4,184	4,184
G/(L.Ca,L)		1,15432	1,15432	1,15432	1,15432	1,15432	1,15432	1,15432
kD	verdelingscoefficient	0,73726	0,81975	0,86566	0,89719	0,92047	0,93836	0,95248
TLin	temp water in	25	18,5137	15,5266	13,6461	12,331	11,3577	10,611
TLuit	temp water uit	18,5137	15,5266	13,6461	12,331	11,3577	10,611	10,0239
Tnbuit	natte bol temp uit	15	14	14	14	14	14	14
Tnbin	natte bol temp in	15	14	14	14	14	14	14
Huit	enthalpie uit	37,6848	35,097	33,468	32,3287	31,4854	30,8386	30,33
Hin	enthalpie in	43,304	37,6848	35,097	33,468	32,3287	31,4854	30,8386
H'		76,115	52,795	44,6094	40,1204	37,2523	35,2624	33,8083
dZ	staphoogte	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
cin	concentratie in	60	52,5745	46,0787	40,3906	35,4077	31,0416	27,2153
cuit	concentratie uit	52,5745	46,0787	40,3906	35,4077	31,0416	27,2153	23,8615
verwijdering		0,12376	0,23202	0,32682	0,40987	0,48264	0,54641	0,60231

Tabel 25

Vervolg.

parameter	omschrijving	..	..	..	..	12z	13z	14z
QL	totaal waterdebiet	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
react	aantal striptorens	1	1	1	1	1	1	1
Qg/QL	verhouding lucht water	4000	4000	4000	4000	4000	4000	4000
Qg,r	luchtdebiet per reactor	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
QL,r	waterdebiet per reactor	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
L	massawaterdebiet	0,45331	0,45331	0,45331	0,45331	0,45331	0,45331	0,45331
G	massaluchtdebiet	2,18933	2,18933	2,18933	2,18933	2,18933	2,18933	2,18933
L/G		0,20705	0,20705	0,20705	0,20705	0,20705	0,20705	0,20705
	drukfiguur	0,0072	0,0072	0,0072	0,0072	0,0072	0,0072	0,0072
coL	mol dichtheid van water	55,4444	55,4444	55,4444	55,4444	55,4444	55,4444	55,4444
coG	mol dichtheid van lucht	0,04184	0,04184	0,04184	0,04184	0,04184	0,04184	0,04184
MWwater	molmassa	18	18	18	18	18	18	18
MWlucht	molmassa	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8	28,8
rG	soortelijk gewicht lucht	1,205	1,205	1,205	1,205	1,205	1,205	1,205
rL	soortelijk gewicht water	998	998	998	998	998	998	998
X	factor uit drukverliesgrafiek	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
Cf	pakkingsfactor	40	40	40	40	40	40	40
O	doorsnede	550,396	550,396	550,396	550,396	550,396	550,396	550,396
Lm	mol. waterdebiet	0,02518	0,02518	0,02518	0,02518	0,02518	0,02518	0,02518
Gm	mol. luchtdebiet	0,07602	0,07602	0,07602	0,07602	0,07602	0,07602	0,07602
ky.a	coeff voor warmtetransport	0,74989	0,74989	0,74989	0,74989	0,74989	0,74989	0,74989
muL	dyn viscositeit	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
at	effectief uitwisselingsopp.	85	85	85	85	85	85	85
g	zwaartekrachtsversnelling	9,81	9,81	9,81	9,81	9,81	9,81	9,81
DAB	diff.coeff van gas A naar vl.stof B	1,8E-09	1,8E-09	1,8E-09	1,8E-09	1,8E-09	1,8E-09	1,8E-09
HTU	HTU	3,7259	3,7259	3,7259	3,7259	3,7259	3,7259	3,7259
Ca,L		4,184	4,184	4,184	4,184	4,184	4,184	4,184
G/(L.Ca,L)		1,15432	1,15432	1,15432	1,15432	1,15432	1,15432	1,15432
kD	verdelingscoefficient	0,96382	0,97305	0,98063	0,98692	0,99217	0,99657	1,00027
TLin	temp water in	10,0239	9,554	9,17271	8,86007	8,60161	8,38651	8,20653
TLuit	temp water uit	9,554	9,17271	8,86007	8,60161	8,38651	8,20653	8,05527
Tnbuit	natte bol temp uit	14	14	14	14	14	14	14
Tnbin	natte bol temp in	14	14	14	14	14	14	14
Huit	enthalpie uit	29,9229	29,5926	29,3217	29,0978	28,9115	28,7556	28,6245
Hin	enthalpie in	30,33	29,9229	29,5926	29,3217	29,0978	28,9115	28,7556
H'		32,7072	31,8517	31,174	30,6292	30,1859	29,8219	29,5207
dZ	staphoogte	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
cin	concentratie in	23,8615	20,9217	18,3445	16,0851	14,1043	12,3676	10,8448
cuit	concentratie uit	20,9217	18,3445	16,0851	14,1043	12,3676	10,8448	9,50967
verwijdering		0,65131	0,69426	0,73191	0,76493	0,79387	0,81925	0,84151

Bijlage E

Praktijkgegevens ionenwisselaars van Bayer

Firma Heijbroek BV, Productgegevens ionenwisselaars (1996)

Ammoniumwisselaar Lewatit S 100

Productomschrijving			
wisselion		Na ⁺	
functionele groep		zwavelzuur	
matrix		verweven polystyrol	
structuur		gelachtig	
uiterlijk		lichtbruin, transparant	
Productgegevens			
korrelgrootte bereik (min.90%)		0,315-1,25	mm
effectieve korrelgrootte		0,47 (±0,06)	mm
gelijkheidscoëfficiënt		max 1,7	
dichtheid (±5%)		850	g/l
dichtheid		1,29	ca.g/ml
watergehalte		45-48	%
totale capaciteit		2,0	eq/l
volumeverandering	Na ⁺ → H ⁺	+ 10	%
bestendigheid	bij temperaturen	-10 tot 120	°C
	binnen pH-bereik	0-14	
levensduur	van het product	min 2	jaar
	bij temperaturen	-10 tot 40	
Aanbevolen bedrijfsomstandigheden			
bedhoogte		min 800	mm
drukverliesfactor (15°C) per m/h		1,5	
drukverlies, toelaatbaar		150	kPa
lineaire snelheid bij	belading	40	m/h
	terugspoelen (20°C)	14-18	m/h
regeneratiemiddel		HCl	H ₂ SO ₄ NaCl
tegenstroomregeneratie	mengsel g/l	55	80 100
	concentratie %	4-6	1,5/3 8-10
lineaire snelheid bij	regeneratie	5	m/h
	uitwassen	5	m/h
waswaterbehoefte		5	bedvolumes
meestroomregeneratie	mengsel g/l	100	150 200
	concentratie %	6-10	1,5/3 8-10
lineaire snelheid bij	regeneratie	5-8	m/h
	uitwassen	5-8	m/h
waswaterbehoefte		6	bedvolumes
beduitzetting elke m/h		4	%
terugspoelruimte (betrokken op wisselvolumen)		80-100	%

Nitraatwisselaar Lewatit M 11 (500)

Productomschrijving		
wisselion		Cl ⁻
functionele groep		quartaire aminogroepen
matrix		vernet polystyrol
structuur		gelvormig
uiterlijk		bruin en transparant
Productgegevens		
korrelgrootte bereik (min 90%)		0,315-1,25 mm
effektieve korrelgrootte		0,47 (± 0,06) mm
gelijkheidscoëfficiënt		max 1,8
stortdichtheid (± 5%)		710 g/L
dichtheid		ca 1,09 g/ml
watergehalte		45-49 %
totale capaciteit		min 1,4 eq/L
volumeverandering	Cl ⁻ → OH ⁻	+ 22 %
bestendigheid	bij temperatuur	+ 1-100 °C
	pH-bereik	0-14
levensduur	van product	min 2 jaar
	bij temperatuur	1-40 °C
Aanbevolen bedrijfsomstandigheden		
bedrijfstemperatuur		max 70 °C
pH-bereik		0-12
bedhoogte		min 800 mm
drukverloopfactor (15°C) elke m/h		1,3 kPa/m
drukverloop, toelaatbaar		150 kPa
lineaire snelheid bij	belading	tot 40 m/h
	terugspoelen (20°C)	ca 8 m/h
regeneermiddel		NaOH
tegenstroomregeneratie	gehalte/ bedinhoud	40 g/L
	concentratie	2-4 %
	regeneratie	ca 5 m/h
	uitwassen	ca 5 m/h
waswaterbehoefte		ca 5 BV
meestroomregeneratie	gehalte/bedinhoud	100 g/L
	concentratie	3-5 %
lineaire snelheid bij	regeneratie	ca 5 m/h
	uitwassen	min 5 m/h
waswaterbehoefte		ca 10 BV
beduitzetting (20°C) elke m/h		10 %
terugspoelruimte (betrokken op uitwisselvolumen)		100 %

Bijlage F

Voorbeeld van kosten van een grootschalige membraanfiltratie

In het afstudeerverslag van B. van Efferen zijn de kosten uitgewerkt voor een ontwerp van een grootschalige installatie met nanofiltratie. De kosten waren daar:

membranen	14.567.240
pompen	3.759.184
elektrotechnische kosten	6.705.108
werktuigbouwkundige kosten	1.553.426
afsluiters/kleppen	1.113.219
leidingen	1.772.762
chemicaliëndosering en reiniging	560.113
gebouw en inrichting	10.827.465
totaal	40.858.517

Hier is te zien dat het gebouw en de inrichting relatief nog duur zijn. Ook de pompen en de elektrotechnische zaken dragen aardig wat bij aan de kosten. Voor de operationele kosten ziet het er als volgt uit:

afschrijvingen (excl. membranen)	3.019.121
membraanvervanging	3.472.197
energie	732.160
chemicaliën	1.191.100
onderhoud	816.947
bediening	816.947
kwaliteitsbewaking	816.947
totaal	10.865.429

