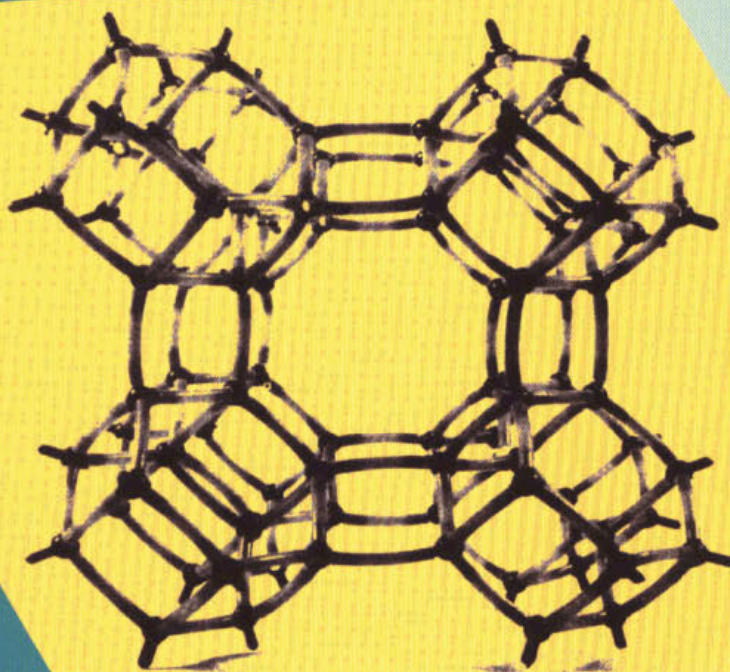


2001-19_ionenwisseling-stikstofverwijdering

stowa

Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer

Ionenwisseling voor stikstofverwijdering uit afvalwater



2001

19

Ionenuisseling voor stikstofverwijdering uit afvalwater

2001 19

Arthur van Schendelstraat 816

Postbus 8090, 3503 RB Utrecht

Telefoon: 030 - 232 11 99

Fax: 030 - 232 17 66

E-mail: stowa@stowa.nl

<http://www.stowa.nl>

Publicaties en het publicatie-overzicht
van de STOWA kunt u uitsluitend bestellen bij:

Hageman Fulfilment

Postbus 1110

3300 CC Zwijndrecht

Telefoon : 078 - 629 33 32

fax: 078 - 610 42 87

E-mail: info@hageman.nl

o.v.v. ISBN- of Stowa rapportnummer
en een duidelijk afleveradres.

ISBN 90-5773-194-0

Colofon:

Utrecht, 2003

Uitgave:
STOWA, Utrecht

Auteurs:
Jetske Verkerk

Druk:
Kruyt Grafisch Advies Bureau

STOWA rapportnummer 2001-19

ISBN nummer 90-5773-194-0

Ten geleide

Nationaal en internationaal bestaat er veel aandacht voor de duurzaamheid van het afvalwaterbehandelingsproces. Niet alleen de lozing van verontreinigende stoffen, maar ook milieuaspecten als energieverbruik, grondstoffenverbruik, afvalstoffenproductie en emissies naar andere milieucompartmenten komen daarbij in beeld.

In principe zijn er verschillende mogelijkheden om stedelijk afvalwater meer duurzaam te zuiveren. Daartoe behoort de toepassing van een intensieve fysisch/chemische voorzuiveringsstap, gevolgd door een fysisch/chemische of een gecombineerd fysisch/chemische en biologische nazuiveringsstap. Over dit thema is een reeks STOWA-rapporten verschenen in de serie 'Fysisch-chemische voorzuivering van afvalwater'. STOWA-rapport 98-29 gaat in op de selectie, en uitwerking naar dimensionering en kosten, van een aantal zuiveringsscenario's met fysisch/chemische voorzuivering. Aan de hand van deze exercitie is een aantal kennisleemtes en knelpunten naar voren gekomen. STOWA-rapport 2001-07 behandelt deelonderzoeken op pilot-plantschaal naar het gebruik van organische vlokmiddelen en de toepassing van technieken voor vergaande deeltjesverwijdering en vlokverwijdering (flotatie, directe grove mediafiltratie, directe membraanfiltratie en de denitrificerende en aërobe A-trap).

STOWA-rapport 2001-19 met de subtitel 'Ionenwisseling voor verwijdering van stikstof uit afvalwater' beschrijft literatuuronderzoek, experimenteel werk en een haalbaarheidstudie naar de mogelijkheden van stikstofverwijdering door middel van kunstmatige en natuurlijke ionenwisselende materialen.

Ionenwisseling van ammonium uit huishoudelijk afvalwater blijkt een snel, effectief en rendabel proces te zijn, dat zowel op pilot-schaal als in de praktijk gemakkelijk toegepast kan worden. Echter, de noodzakelijke regeneratiestappen en de regeneraatbehandeling moeten niet buiten beschouwing worden gelaten. Hiervoor moeten de kosten niet worden onderschat, waardoor de hele stikstofverwijdering via ionenwisseling een kostbare aangelegenheid kan worden. Desondanks kan ionenwisseling van ammonium uit huishoudelijk afvalwater in sommige gevallen een uitstekende techniek zijn. Met name in situaties waarbij conventionele stikstofverwijdering via nitrificatie en denitrificatie moeilijk toepasbaar is of zeer lage stikstofconcentraties in het effluent vereist zijn.

Het onderzoek werd verricht door de Sectie Gezondheidstechniek van de Faculteit Civiele Techniek en Geowetenschappen van de Technische Universiteit Delft (projectteam bestaande uit ir. J.M. Verkerk, dr.ir. A.F. van Nieuwenhuijzen, dr.ir. J. de Koning en prof.ir. J.H.J.M. van der Graaf) en de Sectie Milieutechnologie van het Departement Agrotechnologie en Voedingswetenschappen van Wageningen Universiteit (projectteam bestaande uit en dr.ir. A.R. Mels, dr.ir. A. Klapwijk en prof.dr.ir. W.H. Rulkens). Voor de begeleiding van het project zorgde een commissie bestaande uit ir. E. van 't Oever (voorzitter), ing. G.A.P. van Geest, ir. K.F. de Korte, ir. P.J. Roeleveld, ir. H.F. van der Roest, ing. A.A.J.C. Schellen, ir. J. Slange en ir. P.C. Stamperius.

Utrecht, augustus 2002

De directeur van de STOWA
ir. J.M.J. Leenen

De STOWA in het kort

De Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, kortweg STOWA, is het onderzoeksplatform van Nederlandse waterbeheerders. Deelnemers zijn alle beheerders van grondwater en oppervlaktewater in landelijk en stedelijk gebied, beheerders van installaties voor de zuivering van huishoudelijk afvalwater en beheerders van waterkeringen. In 2002 waren dat alle waterschappen, hoogheemraadschappen en zuiveringsschappen, de provincies en het Rijk (i.c. het Rijksinstituut voor Zoetwaterbeheer en de Dienst Weg- en Waterbouw).

De waterbeheerders gebruiken de STOWA voor het realiseren van toegepast technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk juridisch en sociaal-wetenschappelijk onderzoek dat voor hen van gemeenschappelijk belang is. Onderzoeksprogramma's komen tot stand op basis van behoefteinventarisaties bij de deelnemers. Onderzoekssuggesties van derden, zoals kennisinstituten en adviesbureaus, zijn van harte welkom. Deze suggesties toetst de STOWA aan de behoeften van de deelnemers.

De STOWA verricht zelf geen onderzoek, maar laat dit uitvoeren door gespecialiseerde instanties. De onderzoeken worden begeleid door begeleidingscommissies. Deze zijn samengesteld uit medewerkers van de deelnemers, zonodig aangevuld met andere deskundigen.

Het geld voor onderzoek, ontwikkeling, informatie en diensten brengen de deelnemers samen bijeen. Momenteel bedraagt het jaarlijkse budget zo'n vijf miljoen euro.

U kunt de STOWA bereiken op telefoonnummer: +31 (0)30-2321199.

Ons adres luidt: STOWA, Postbus 8090, 3503 RB Utrecht.

Email: stowa@stowa.nl.

Website: www.stowa.nl.

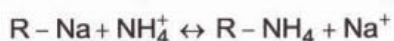
SAMENVATTING

Uit eerdere STOWA-onderzoeken bleek de behoefte aan een zuiveringstechniek die in staat is om ook bij lage BZV/N-verhoudingen stikstof uit afvalwater te verwijderen. De lage BZV-concentraties zullen in de toekomst mede veroorzaakt worden door verbeterde fysisch-chemische voorzuiveringstechnieken die met hoog rendement organische stoffen verwijderen. Een alternatief voor biologische stikstofverwijdering met externe koolstofbron is ionenwisseling.

In dit onderzoek zijn de mogelijkheden van de behandeling van Nederlands afvalwater met ionenwisseling geïnventariseerd. Ionenwisseling is een technisch uitvoerbare methode voor de verwijdering van ammoniumstikstof uit Nederlands afvalwater tot zeer lage concentraties ($0 - 1 \text{ mg NH}_4^+ - \text{N/l}$). De kracht van de methode ligt in de (zeer) lage concentraties die kunnen worden bereikt, onafhankelijk van de BZV/N-verhouding.

Om nitrificatie te omzeilen is in dit onderzoek gekozen voor de verwijdering van ammoniumstikstof. In principe kan ionenwisseling overal in het zuiveringsproces worden toegepast. Omdat echter het zwevendestofgehalte van het te behandelen water niet te hoog mag zijn, is plaatsing na zwevendestofverwijdering de meest voor de hand liggende.

Ionenwisseling is een fysisch-chemische zuiveringstechniek die selectief ammonium uit afvalwater verwijdert. Het uitwisselingsevenwicht wordt gegeven door:



waarbij R de ionenwisselaar voorstelt. Er bestaan twee soorten ionenwisselaar: zeolieten en harsen. De zeolieten zijn het meest selectief voor ammonium. Andere kationen in het afvalwater beïnvloeden de capaciteit van de ionenwisselaar. Uit experimenten met afvalwater is gebleken dat het natuurlijke zeoliet "chabaziet" een hoge operationele capaciteit vertoonde ($9,5 \text{ mg NH}_4^+ - \text{N}$ per g chabaziet).

Bij het regenereren van de ionenwisselaar met regeneratievloeistof (een zoutoplossing, $20 - 100 \text{ g NaCl/l}$) ontstaat een ammoniumrijk brijn ($700 \text{ mg NH}_4^+ - \text{N/l}$). Om de brijnbehandeling zo rendabel mogelijk te maken is het noodzakelijk om een zo hoog mogelijke ammoniumconcentratie in het brijn te verkrijgen. Dit geldt vooral voor de fysisch-chemische brijnbehandeling. Uit experimenten is gebleken dat beperkt meervoudig gebruik van de regeneratievloeistof mogelijk is tot een ammoniumgehalte van 300 mg/l . Door de regeneratievloeistof in fracties op te vangen en te verwerken kan een ammoniumconcentratie van circa 700 mg/l in het brijn worden verkregen. Deze geconcentreerde stikstofstroom kan relatief eenvoudig met een op ammonium gerichte techniek worden behandeld. Er kan worden gekozen uit een fysisch-chemische of biologische brijnbehandeling. In het eerste geval wordt ammonium teruggewonnen voor hergebruik. Er moet dan nog wel een afzetmarkt worden gevonden voor het ammoniumrijke eindproduct, hetgeen waarschijnlijk niet eenvoudig zal zijn. In het tweede geval wordt stikstof afgegeven aan de lucht. De keuze van brijnbehandeling heeft geen invloed op het ionenwisselingsproces; hooguit op de keuze van de zoutconcentratie in de regeneratievloeistof.

In dit onderzoek zijn ammoniakstrippen/scrubben en nitrificatie/denitrificatie in een slib-opdragersysteem (KMT-, of Kaldnes MiljøTeknologi reactor) als brijnbehandelingsmethoden met elkaar vergeleken. Op basis van een ontwerp voor een rwzi van 100.000 i.e. zijn de kosten, energieverbruik, ruimtegebruik en chemicaliënverbruik uitgerekend (zie tabel I).

Inhoud

Colofon
Ten Geleide
STOWA in het kort
Samenvatting

1 Inleiding	1
1.1 Aanleiding voor het onderzoek	1
1.2 Doelstelling van het onderzoek	2
1.3 Leeswijzer	2
2 Theorie van ionenwisseling	5
2.1 Definities van belangrijke begrippen	5
2.2 Ionenwisselingsevenwicht	7
2.3 Ionenwisselingskinetiek	9
3 Ionenwisselaars	13
3.1 Zeolieten	13
3.1.1 Zeolietopbouw en selectiviteit	13
3.1.2 Natuurlijke zeolieten	16
3.1.3 Synthetische zeolieten	17
3.2 Organische harsen	18
3.2.1 De structuur van organische harsen	18
3.2.2 Selectiviteit	20
3.2.3 Overig	21
3.3 Alternatieve ionenwisselaars	21
3.4 Stabiliteit en levensduur van ionenwisselaars	21
3.5 Toepassingsgebieden van ionenwisselaars	22
3.6 De invloed van afvalwaterzuivering op ionenwisselaars	23
3.7 Keuze tussen zeoliet of hars op basis van prijs en capaciteit	24
4 Ionenwisselingsproces, operationele parameters	27
4.1 Beladen	28
4.2 Terugspoelen	37
4.3 Regeneratie	38
4.4 Ionenwisselingsinstallaties	42
5 Regeneratie en brijnbehandeling	45
5.1 Regeneratie en fysisch-chemische brijnbehandeling	46
5.1.1 Procesparameters	46
5.1.2 Procesconfiguraties voor fysisch-chemische brijnbehandeling	47
5.2 Regeneratie met biologische brijnbehandeling	51
5.2.1 Procesparameters	52
5.2.2 Procesconfiguraties voor biologische brijnbehandeling	53
5.3 Overige regeneratietechnieken	56

6 Experimenteel onderzoek aan ionenwisseling	61
6.1 Doel van de experimenten	61
6.2 Operationele parameters voor de ionenwisselingsexperimenten	62
6.3 Ionenwisselingsexperimenten, proefopzet	65
6.3.1 <i>Uitvoering van de bekerglasexperimenten</i>	66
6.3.2 <i>Uitvoering van de kolomproeven</i>	67
6.4 Resultaten en discussie van de bekerglasproeven	68
6.5 Resultaten en discussie van de kolomproeven	73
6.6 Conclusies	79
 7 Ontwerp van een ionenwisselingsinstallatie en brijnbehandeling voor 100.000 i.e.	 81
7.1 Dimensionering van de ionenwisselingsinstallatie	81
7.1.1 <i>Hydraulische belasting, stikstofvracht, regeneratiestramien</i>	81
7.1.2 <i>Uitgangspunten en aannames</i>	84
7.1.3 <i>Procesvoering</i>	85
7.1.4 <i>Ontwerpresultaten</i>	86
7.2 Fysisch-chemische brijnbehandeling	88
7.3 Biologische brijnbehandeling	91
7.4 Ruimtegebruik, energieverbruik en kosten voor het ionen-wisselingsproces met brijnbehandeling	94
7.4.1 <i>Ruimtegebruik</i>	94
7.4.2 <i>Energieverbruik</i>	94
7.4.3 <i>Kostenraming</i>	95
 8 Conclusies en aanbevelingen	 99
8.1 Conclusies	99
8.2 Aanbevelingen voor verder onderzoek	100
 Referenties	 101
 Appendices	
A Hergebruik van stikstof	
B Leveranciers van ionenwisselingsmateriaal	
C Ophoping van kationen in de regeneratievloeistof	
D Dimensionering van ionenwisselaar	
E Dimensionering van stripinstallatie	
F Dimensionering van slib-op-dragersysteem	
G Berekening van oppervlakte, energie en kosten voor ionenwisseling met brijnbehandeling	

1 INLEIDING

1.1 AANLEIDING VOOR HET ONDERZOEK

Aanleiding voor dit onderzoek naar ionenwisseling zijn twee eerder gepubliceerde STOWA rapporten: "Stikstofverwijdering bij lage BZV/N-verhouding" [STOWA, 1997] en "Fysisch/chemische voorzuivering van afvalwater" [STOWA, 1998]. Uit deze onderzoeken bleek dat er behoefte bestaat aan een zuiveringstechniek die stikstof uit het afvalwater kan verwijderen bij lage BZV/N-verhoudingen. Ionenwisseling bleek in kosten vergelijkbaar met het referentieproces, een actiefslibinstallatie met methanoldosering. Uit onderzoek naar fysisch-chemische voorzuiveringstechnieken volgt dat deze in staat zijn met een hoog rendement organische stoffen te verwijderen, waardoor de BZV/N-verhouding in een opvolgende biologische stap nogal laag wordt. De interesse voor fysisch-chemische voorzuiveringen is wereldwijd aan het toenemen en daarmee de behoefte aan een alternatief voor de biologische behandeling van ammonium.

Aanscherping van effluenteisen in de toekomst kan ertoe bijdragen dat de huidige biologische stikstofverwijderingssystemen niet aan de effluenteis voor stikstof kunnen voldoen. Ionenwisseling is een fysisch-chemische zuiveringstechniek die vergaand stikstof kan verwijderen uit afvalwater. Het systeem is niet gevoelig voor lage temperaturen en piekbelastingen.

Door ionenwisseling wordt ammonium vanuit de hoofd-afvalwaterstroom geconcentreerd in een kleiner volume, het brijn. Het brijn is meestal een zoutoplossing (NaCl) met een hoge ammoniumconcentratie. Het volume van dit geproduceerde brijn is ongeveer 10% van de influentstroom en heeft een concentratie van 500-1000 mg NH_4^+ -N/l. Omdat het ammonium niet verwijderd wordt uit de waterfase moet alsnog behandeling van het brijn plaatsvinden; dit kan met biologische of fysisch-chemische zuiveringsmethodes geschieden. Deze stikstofstroom staat los van de hoofdstroom en kan onder optimale procescondities worden behandeld. Een voordeel van de biologische brijnbehandeling ten opzichte van de biologische stikstofverwijdering in de hoofdstroom is het feit dat specifieke biofilms gekweekt kunnen worden voor zowel nitrificatie als denitrificatie. Dit leidt tot een hogere omzetting capaciteit per kubieke meter en daarmee tot compactere installaties. Een externe koostofbron moet wel worden toegevoegd omdat het brijn daarin niet voorziet. Een kenmerk van de fysisch-chemische brijnbehandeling is dat de geproduceerde ammoniumoplossing die hergebruikt kan worden bijvoorbeeld als grondstof in de kunstmestindustrie. In het STOWA-rapport 95-14 [STOWA, 1995c] worden de afzetmogelijkheden van geproduceerde ammoniumrijke oplossingen kansrijk geacht. In de praktijk bepaalt de waarde van stikstof de mogelijkheid tot afzet. In appendix A worden enkele kentallen gegeven met betrekking tot het hergebruik van ammoniumrijke oplossingen.

In dit onderzoek is gekozen voor het verwijderen van ammonium en niet van nitraat. De redenen hiervoor zijn:

- bij nitraatverwijdering zal eerst nitrificatie in de hoofdstroom nodig zijn. Het rendement van dit proces is bij lage temperaturen echter niet hoger dan 85%. Dit betekent dat een deel van de ammonium (ca. 8 mg/l) niet wordt omgezet en niet door de (nitraat)ionenwisselaar wordt tegengehouden;
- voor nitraat zijn dure anionische ionenwisselaars nodig die gevoeliger zijn voor vervuiling dan de kationische ionenwisselaars die gebruikt worden bij ammoniumverwijdering (kortere levensduur).

De plaats van de ionenwisselaar in het zuiveringsproces is alleen afhankelijk van de zwevende-stofconcentratie van het afvalwater. Hydraulisch gezien is een ionenwisselaar te vergelijken met een snelfilter. Hij verstopt sneller naarmate de zwevendestofbelasting hoger is. In het algemeen wordt de ionenwisselaar derhalve achterin het zuiveringsproces geplaatst. Indien vóór de ionenwisselaar een biologische processtap geplaatst wordt, moet deze stap hoogbelast zijn opdat géén nitrificatie plaatsvindt.

1.2 DOELSTELLING VAN HET ONDERZOEK

Doel van de studie is een inventarisatie van het ionenwisselingsproces en de toepassingsmogelijkheden van ionenwisseling in de Nederlandse praktijk. Als subdoelstellingen kunnen worden aangemerkt:

- de afmetingen van de ionenwisselingsinstallatie inclusief de brijnbehandeling in beeld brengen voor een installatie van 100.000 i.e.;
- het vergelijken van de fysisch-chemische en biologische brijnbehandeling;
- inzicht krijgen in de kosten, het ruimtebeslag, het energie- en chemicaliënverbruik van het proces;
- inzicht krijgen in de parameters die het proces kwalitatief en kwantitatief beïnvloeden;
- aan de hand van experimenteel onderzoek de capaciteiten van verschillende ionenwisselaars voor (Nederlands) huishoudelijk afvalwater bepalen.

1.3 LEESWIJZER

Hoofdstuk 2 gaat in op de theorie die aan het ionenwisselingsproces ten grondslag ligt. Hier komen definities van capaciteit, evenwichtsconstanten, isothermen en uitwisselingskinetiek ter sprake.

Hoofdstuk 3 geeft een overzicht van de verschillende soorten ionenwisselingsmateriaal die in de praktijk voorkomen. Er bestaan natuurlijke en kunstmatige wisselaars die op basis van verschillende principes (iongrootte of lading) meer of minder selectief zijn voor ammoniumionen.

Hoofdstuk 4 geeft inzicht in verschillende fasen van het ionenwisselingsproces zoals belading, regeneratie en het terugspoelen. De diverse parameters die het ionenwisselingsproces beïnvloeden worden besproken.

Hoofdstuk 5 besteed aandacht aan de regeneratie en brijnbehandeling. De keuze voor een fysisch-chemische of biologische brijnbehandeling heeft invloed op de samenstelling van de regeneratievloeistof. Deze keuze bepaalt impliciet of de stikstof uit het afvalwater wordt teruggewonnen in de vorm van een stikstofrijke oplossing die als grondstof kan dienen voor nieuwe producten (fysisch-chemische brijnbehandeling), of dat de stikstof wordt omgezet naar stikstofgas en naar de atmosfeer verdwijnt (biologische brijnbehandeling).

- In Hoofdstuk 6 worden experimenten en proefresultaten beschreven. Er zijn zowel batch- als kolomproeven uitgevoerd die een indicatie geven voor de ionenwisselingsprestaties van verschillende soorten ionenwisselingsmateriaal voor Nederlands afvalwater. Voor één soort, chabaziet, is de invloed van het ammoniumgehalte in de regeneratievloeistof op de belading en regeneratie onderzocht.
- In Hoofdstuk 7 wordt een ionenwisselingsinstallatie voor 100.000 i.e. met bijbehorende fysisch-chemische of biologische brijnbehandeling ontworpen. Er is een inventarisatie gemaakt van de benodigde onderdelen zoals pompen, reservoirs en chemicaliën. Appendices D, E en F geven gedetailleerde informatie over de toegepaste berekeningen. De berekening van de kosten, het oppervlakte- en energieverbruik van de ionenwisselingsinstallatie voor 100.000 i.e. maken onderdeel uit van het ontwerp. De prijs per kilogram verwijderd stikstof is berekend voor een ionenwisseling met fysisch-chemische brijnbehandeling en voor ionenwisseling met biologische brijnbehandeling.
- In Hoofdstuk 8 tenslotte staan de conclusies voor dit onderzoek en worden aanbevelingen gedaan voor verder onderzoek.

2 THEORIE VAN IONENWISSELING

Ionenwisseling is een fysisch-chemische methode die gebruikt wordt om ionen uit een oplossing te verwijderen tot op lage concentraties (bijvoorbeeld ammonium tot $< 1 \text{ NH}_4^+ \text{ mg/l}$). Het proces is omkeerbaar; elektrostatisch gebonden ionen worden aan het oppervlak van een ionenwisselaar uitgewisseld tegen ionen van gelijksoortige lading in de oplossing. Er bestaan anionische en kationische ionenwisselaars. Voor de verwijdering van ammonium worden kationenwisselaars gebruikt waarbij natriumionen uitgewisseld worden tegen ammoniumionen:



waarbij de ionenwisselaar weergegeven wordt door R .

Factoren die het proces beïnvloeden zijn de concentratie van de oplossing, de pH en de aanwezigheid van concurrerende kationen in de oplossing. Zowel de selectiviteit als de capaciteit van de ionenwisselaar wordt hierdoor beïnvloed. Het ionenwisselingsproces verloopt onafhankelijk van de temperatuur (tussen 5 en 40°C). De ionenwisselingsreactie zelf is niet chemisch en er wordt geen warmte afgegeven of opgenomen. Ook drukveranderingen hebben weinig of géén invloed op het ionenwisselingsevenwicht.

Er bestaan twee soorten ionenwisselaars, zeolieten en harsen. Zeolieten worden gewonnen uit natuurlijke grondstoffen of kunstmatig geproduceerd. Een zeoliet is opgebouwd uit een aluminosiliciummatrix met uitwisselbare kationen en watermoleculen. De selectiviteit is afhankelijk van de ionengrootte. De openingen in het zeolietrooster zijn uniform van grootte en alleen voldoende kleine ionen kunnen binnendringen. Dit mechanisme heet "moleculair zeven". Daarnaast speelt het aantal beschikbare plaatsen met uitwisselbare kationen een rol. Harsen worden kunstmatig geproduceerd. Zij zijn opgebouwd uit een polymerennetwerk met sulfonzuren of carbonzuren groepen. Aan deze groepen vindt de daadwerkelijke uitwisseling plaats. De selectiviteit van deze harsen is gebaseerd op de elektrostatische aantrekkingskracht van positieve ionen. Hoe groter de valentie des te sterker is de aantrekkingskracht. In mindere mate speelt de grootte van het ion een rol.

2.1 DEFINITIES VAN BELANGRIJKE BEGRIPPEN

Tegenionen (ook counterionen genoemd) zijn de ionen die worden gewisseld door de ionenwisselaar met een tegengestelde lading aan die van de ionenwisselingsplaatsen in de ionenwisselaar. Kationen zijn de tegenionen bij kationenwisseling.

Co-ionen zijn ionen met dezelfde lading als die van de ionenwisselingsplaatsen in de ionenwisselaar. Het co-ion neemt niet deel aan de ionenwisseling en heeft weinig effect op de ionenwisseling. Anionen zijn de co-ionen bij een kationenwisseling.

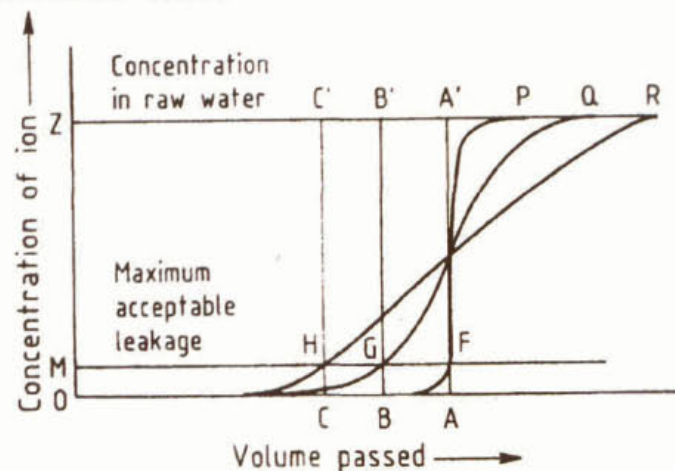
Selectiviteit is een maat voor de voorkeur van de ionenwisselaar voor een bepaald ion boven andere ionen in de oplossing. Bij harsen en zeolieten wordt de selectiviteit bepaald door verschillende mechanismen: de selectiviteit van harsen door elektromagnetische krachten en de selectiviteit van zeolieten door moleculair zeven (zie Hoofdstuk 3).

Onder **Totale Capaciteit (Q)** wordt het totaal aantal beschikbare plaatsen verstaan waaraan uitwisseling kan plaatsvinden. Het geeft het totale aantal kationen weer dat theoretisch kan worden uitgewisseld. De totale capaciteit wordt uitgedrukt in equivalenten per gewicht of volume van de natte ionenwisselaar (meq/g natte ionenwisselaar of meq/l natte ionenwisselaar). Soms wordt de totale capaciteit uitgedrukt op basis van het droge gewicht (meq/g droge ionenwisselaar). Met "nat gewicht" wordt bedoeld het gewicht zoals het geleverd wordt in de

verpakking. Vooral voor harsen is de definitie van "nat gewicht" belangrijk omdat deze gemakkelijk meer dan 50% vrij water kunnen bevatten waardoor ze opzwellen en zwaarder worden.

In de praktijk worden niet alle kationen op de beschikbare plaatsen uitgewisseld. De capaciteit die gehaald wordt bij praktische toepassingen zoals bij de afvalwaterzuivering wordt de **Operationele Capaciteit** (Q_{op}) genoemd. Gewoonlijk is deze belangrijker dan de totale capaciteit omdat deze parameter meer zegt over de hoeveelheid van een bepaald kation dat door de ionenwisselaar opgenomen kan worden onder praktijkomstandigheden. De operationele capaciteit wordt eveneens uitgedrukt in equivalenten per gewicht of volume van de natte ionenwisselaar. De operationele capaciteit wordt beïnvloed door de regeneratie, influentkarakteristieken (concentratie en type kationen), selectiviteit van de ionenwisselaar, stroomsnelheid, temperatuur en diepte van het bed.

De **Doorbraakcapaciteit** (Q_b) is gedefinieerd als de operationele capaciteit op het moment dat doorbraak optreedt. Uit zogenaamde **doorbraak karakteristieken** zijn de operationele capaciteit en doorbraakcapaciteit te berekenen. Dit wordt weergegeven in figuur 1. De doorbraakcurve onder ideale omstandigheden wordt weergegeven door OFP, de totale capaciteit is gelijk aan het oppervlak OFPZ. Stel dat ionenwisseling plaatsvindt in afvalwater en de doorbraakconcentratie is M. De doorbraakcapaciteit voor grafiek OGQ wordt gegeven door OGB'Z, de operationele capaciteit door OGQZ. Als bijvoorbeeld de stroomsnelheid toeneemt wordt de grafiek vlakker (OHR), de doorbraakcapaciteit wordt dan weergegeven door OHC'Z, de operationele capaciteit door OHRZ.



Figuur 1: Doorbraakcurves bij verschillende stroomsnelheden. [Ullmann, 1989]

De capaciteit wordt vaak uitgedrukt in **equivalenten** per gram of liter ionenwisselaar. Dit wordt gedaan om ionen met verschillende lading toch met elkaar te kunnen vergelijken. Voor het omrekenen tussen grammen en equivalenten voor een bepaald kation kan de volgende formule aangehouden worden:

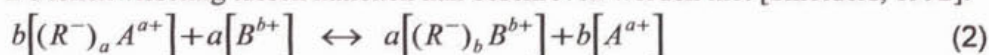
$$G_g = (N_{eq} \cdot G_m) / n \quad (1)$$

waarin: G_g = hoeveelheid ion (g)
 N_{eq} = aantal equivalenten (eq)
 G_m = molmassa van kation (g/mol)
 n = valentie van kation (-)

Bijvoorbeeld: voor Amberlite IR120H (kationhars, Rohm en Haas) is de totale capaciteit 1,8 eq/liter; dit betekent voor ammoniumstikstof dat er 25 g NH_4^+ -N per liter ionenwisselaar opgenomen kan worden ($N_{eq}=1,8$; $G_m=14$; $n=1$).

2.2 IONENWISSELINGSEVENWICHT

De ionenwisseling tussen kationen kan beschreven worden met [Smolders, 1992]:



met: A = kation met valentie a

B = kation met valentie b

R = kationenwisselaar

Uit de formule blijkt dat een specifiek kation uit de oplossing kan worden verwijderd zonder dat de totale ionenconcentratie of de pH wijzigt.

De evenwichtsreactie kan beschreven worden door grootheden zoals de scheidingsfactor, de selectiviteitscoëfficiënt of de verdelingscoëfficiënt. Deze grootheden variëren met de procescondities waaronder ze zijn bepaald. Het is belangrijk om deze condities goed te definiëren en te beschrijven.

De **evenwichtsconstante** K voor uitwisseling (2) wordt gegeven door [Smolders, 1992]:

$$K = \frac{[B^{b+}]^a \cdot [A^{a+}] \cdot \gamma_B \cdot \gamma_A}{[A^{a+}]^b \cdot [B^{b+}]^a \cdot \gamma_A \cdot \gamma_B} \quad (3)$$

met: $[I^{i+}]$ = concentratie van component I in het hars (mol/m³);

$[I^{i+}]$ = concentratie van component I in de oplossing (mol/m³);

γ = activiteitscoëfficiënt

De activiteitscoëfficiënt γ nadert naar 1 voor oplossingen met lage concentraties zoals afvalwater. Indien we veronderstellen dat de activiteitscoëfficiënten constant zijn en de valenties voor de duidelijkheid achterwege gelaten worden, volgt uit vergelijking (3):

$$\frac{[B]^a}{[A]^b} = K_A^B \frac{[B]^a}{[A]^b} \quad (4)$$

Hier is K_A^B de **selectiviteitscoëfficiënt** van de ionenwisselaar voor de A/B uitwisseling. Deze coëfficiënt is voor ieder ionenpaar A/B verschillend omdat de affiniteit van de ionenwisselaar voor ieder ion verschillend is. De vergelijkingen (3) en (4) worden verkregen wanneer de wet van behoud van massa wordt toegepast op ionenwisseling. De selectiviteitscoëfficiënt is afhankelijk van de in praktijk heersende condities en verschilt per situatie (per situatie constant). Het is dus geen algemeen geldende constante.

De uitwisselingsreactie kan goed beschreven worden door een **isotherm**. Een isotherm geeft de verhouding tussen de ionen in oplossing en de ionen aan de ionenwisselaar weer. De isotherm is van toepassing op één type ion en geldt voor de beschreven condities. Theoretisch gezien is de isotherm temperatuursafhankelijk maar in de praktijk heeft de temperatuur nauwelijks invloed op de ionenwisselingscapaciteit.

De equivalente fractie X_i van een ion " i " (eq/l) in een oplossing met een totale ionenconcentratie $[C]$ (in eq/l) van de in de oplossing aanwezige tegenionen is gedefinieerd als:

$$X_i = \frac{[i]}{[C]}$$

en als equivalente fractie $\underline{X}_i$ van het ion " i " (eq/l) aan de ionenwisselaar:

$$\underline{X}_i = \frac{[i]}{[C]}$$

met $[C]$ (in eq/l) als de totale concentratie van tegenionen aan de ionenwisselaar, hetgeen gelijk is aan de totale uitwisselingscapaciteit.

Voor een ionenwisselingsproces met twee ionen geldt:

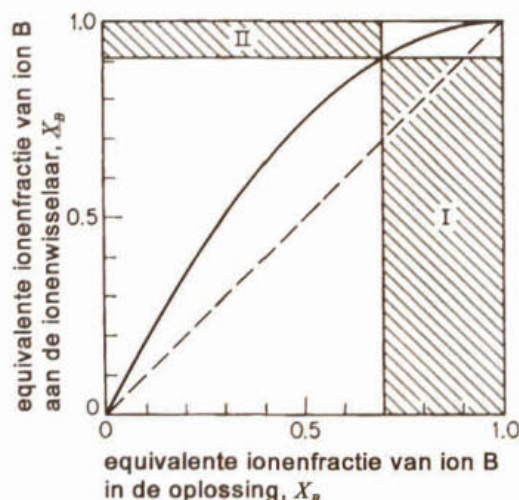
$$[C] = [A] + [B] \rightarrow 1 = X_A + X_B$$

$$[C] = [A] + [B] \rightarrow 1 = \underline{X}_A + \underline{X}_B$$

Dit ingevuld in vergelijking (4) geeft:

$$\frac{X_B^a}{(1 - X_B)^b} = K_A^B \left(\frac{[C]}{[C]} \right)^{b-a} \cdot \frac{X_B^a}{(1 - X_B)^b} \quad (5)$$

$[C]$ is een constante en K_A^B mag bij lage concentraties ook als een constante beschouwd worden. Bovenstaande vergelijking kan voor $\underline{X}_B$ tegen X_B in een grafiek uitgezet worden voor een bepaalde totale ionenconcentratie bij een bepaalde temperatuur (isotherm).



Figuur 2: Ionenwisselingsisotherm en scheidingsfactor (schematisch). De isotherm is de kromme lijn. De scheidingsfactor is de verhouding oppervlakte I : II (zie vgl 8) [Helfferich, 1962].

Als de isotherm een bolle vorm heeft (zie figuur 2), geeft het ion de voorkeur aan de ionenwisselaarfase boven de vloeistoffase. Bij een lineaire isotherm heeft het ion geen voorkeur voor één van de fases; omgekeerd kan dan worden gezegd dat de ionenwisselaar geen voorkeur heeft voor één van de ionen.

Er bestaat een relatie tussen de scheidingsfactor (zie ook vgl. 8) en de isotherm. In figuur 2 zijn twee gearceerde vlakken I en II weergegeven. Het oppervlak I is gelijk aan $\underline{X}_B \cdot (1 - X_B)$ en oppervlak II is gelijk aan $(1 - \underline{X}_B) \cdot X_B$. De scheidingsfactor α_A^B is gelijk aan oppervlak I gedeeld door oppervlak II.

Omdat ionenwisseling is op te vatten als een vorm van adsorptie uit een oplossing, is het evenwicht te beschrijven met een conventionele adsorptie-isotherm. Gebruikelijke vormen zijn de Langmuir-isotherm en Freundlich-isotherm. Voor de **Langmuir-isotherm** geldt:

$$X = \frac{bX_m C}{1 + bC} \quad (\text{mg/l}) \quad (6)$$

waarbij X de hoeveelheid geadsorbeerd ion per gewichtseenheid van de ionenwisselaar is, b de Langmuir energieconstante, X_m de maximale waarde die X krijgt als C groot wordt (grenswaar-

de van X) en C de concentratie van het ion in de oplossing. De parameters X_m en b kunnen uit experimentele gegevens worden bepaald. Voor de **Freundlich isotherm** geldt:

$$X = KC^{1/n} \quad (\text{mg/l}) \quad (7)$$

waarbij X de hoeveelheid geadsorbeerde ion per gewichtseenheid van de ionenwisselaar is, C de concentratie van het ion in de oplossing en K en n empirische constanten zijn (n is meestal groter dan 1).

De voorkeur van de ionenwisselaar voor één van de tegenionen wordt uitgedrukt door een **scheidingsfactor**. De scheidingsfactor wordt gedefinieerd als (zie ook figuur 2):

$$\alpha_A^B = \frac{[B][A]}{[A][B]} = \frac{X_B}{1 - X_B} \cdot \frac{1 - X_B}{X_B} \quad (8)$$

Voor mono-divalente uitwisseling (bijvoorbeeld monovalent Na^+ met divalent Ca^{2+}) is de scheidingsfactor een functie van $K[C]/[C]$. Een scheidingsfactor $\alpha_A^B > 1$ duidt aan dat de ionenwisselaar een grotere affiniteit voor B heeft dan voor A. Het verschil tussen de scheidingsfactor α_A^B en de selectiviteitscoëfficiënt K_A^B is het voorkomen van de valenties van de ionen in de selectiviteitscoëfficiënt. Voor een mono-monovalente uitwisseling (bijvoorbeeld $\text{Na}^+/\text{NH}_4^+$) is de scheidingsfactor gelijk aan de selectiviteitscoëfficiënt en zijn beide onafhankelijk van de totale zoutconcentratie. Als de valentie van de ionen niet gelijk is (bijvoorbeeld voor het $\text{Na}^+/\text{Ca}^{2+}$ evenwicht) verschillen de scheidingsfactor en de selectiviteitscoëfficiënt van elkaar.

Door het berekenen van de scheidingsfactor kan voorspeld worden of de gewenste ionenuitwisseling technisch uitvoerbaar is.

2.3 IONENWISSELINGSKINETIEK

Ionenwisselingssnelheid en diffusie

Een belangrijke kinetische eigenschap van de ionenwisselaar is het vermogen een te wisselen ion snel naar de juiste plek te kunnen verplaatsen; dit bepaalt de uitwisselingssnelheid. De uitwisseling van en naar de ionenwisselaar vindt in gelijke mate plaats omdat de elektroneutraliteit altijd gewaarborgd moet zijn. De snelheid wordt beïnvloed door verschillende fysisch-chemische processen, zoals specifieke eigenschappen van de ionenwisselaar, concentratiegradiënten, gradiënten van elektrische lading en interacties tussen de ionen (inclusief eventuele chemische reacties). Het uitwisselingsmechanisme wordt algemeen beschreven met diffusievergelijkingen, waarbij diffusie de snelheidsbepalende stap in de ionenwisseling is. De eerste wet van Fick geeft de uitwisselingsflux J_A voor een ion A door een laagje met een dikte δ :

$$J_A = \frac{D_A \Delta C_A}{\delta} \quad (\text{kmol/m}^2 \cdot \text{s}) \quad (9)$$

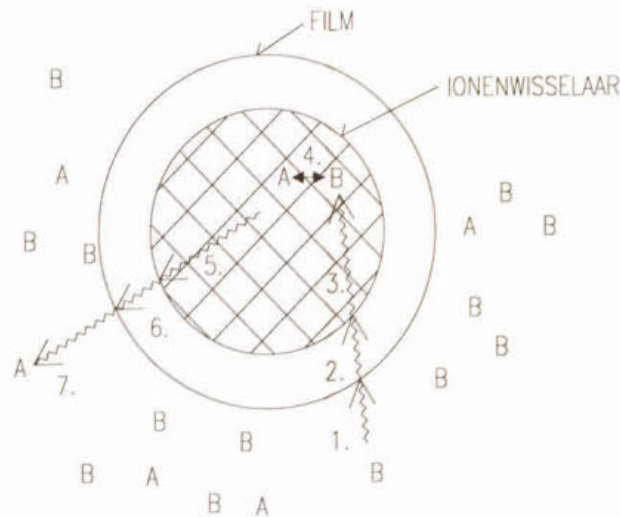
met: D_A = diffusiecoëfficiënt (m^2/s)
 ΔC_A = concentratieverschil over het laagje (kmol/m^3)
 δ = dikte laagje (m)

Deze wet zegt dat de snelheid van moleculair transport bij een constante diffusiecoëfficiënt evenredig is met de concentratiegradiënt van de diffunderende stof. In de praktijk is de diffusiecoëfficiënt echter nooit constant. Bij ionenwisseling dringt het ion de ionenwisselaarsmatrix binnen. De diffusie is afhankelijk van de gemiddelde snelheid van de moleculen, de vrije ruimte, de temperatuur en het aantal botsingen met de matrix. Bovendien is de ionenwisselaar

nooit helemaal homogeen van opbouw. Voor een betere beschrijving van de ionenwisselings-snelheid wordt diffusie aan de binnen- en buitenkant van de ionenwisselaar beschouwd.

Bolto [Bolto *et al.*, 1987] onderscheidt zeven stappen in de kinetiek van het uitwisselen (figuur 3):

1. diffusie van ionen van de omringende oplossing naar een statische laag of film van de oplossing rond een korrel van de ionenwisselaar;
2. diffusie van ionen door de film (filmdiffusie);
3. diffusie van ionen door de ionenwisselaarmatrix naar de uitwisselingsplek;
4. de ionenwisselingsreactie zelf (poriëndiffusie);
5. de diffusie van het losgemaakte ion door de ionenwisselaar naar het oppervlak van de korrel;
6. diffusie van het losgemaakte ion door de film;
7. diffusie van het losgemaakte ion naar de omringende oplossing.



Figuur 3: Schematische weergave van poriën- en filmdiffusie in de ionenwisselingskinetiek.

De ionenwisseling zelf (stap 4) is de snelste stap. Stap 1 is te verwaarlozen bij voldoende turbulentie rond de korrel. Dit is meestal gewaarborgd door de stroming door een ionenwisselaarbed (filmdikte $\delta < 10 \mu\text{m}$). De snelheidsbepalende stap is dan of de diffusie van het ion door de film of de diffusie door de ionenwisselaarmatrix.

Bij **poriëndiffusie** wordt de snelheid van uitwisseling in hoge mate bepaald door de mobiliteit van de ionen in de ionenwisselaar; deze wordt beïnvloed door de straal van de korrel. De uitwisselingssnelheid v is evenredig met de diffusiecoëfficiënt D in de ionenwisselaar en omgekeerd evenredig met het kwadraat van de korrelstraal r . Voor het gemak wordt aangenomen dat de korrels bolvormig en uniform van grootte zijn:

$$v = \frac{D}{r^2}$$

De uitwisselingssnelheid wordt dus groter naarmate de korreldiameter afneemt.

Bij **filmdiffusie** is de diffusiesnelheid evenredig met de diffusiecoëfficiënt D in de film en met de concentratie van de oplossing C . De diffusiesnelheid v is omgekeerd evenredig met de korrelstraal r , dikte van de film δ en de tegenionconcentratie $\underline{C}$ in de ionenwisselaar:

$$v \sim \frac{DC}{r\delta C}$$

De dikte van de film δ neemt af als de stroming door het bed toeneemt. De diffusiesnelheid wordt groter naarmate de korreldiameter afneemt.

In verdunde oplossingen ($<0,001\text{M}$) is filmdiffusie meestal maatgevend. In geconcentreerde oplossingen ($>0,1\text{ M}$) bepaalt poriëndiffusie de uitwisselingssnelheid. De concentratie van ammoniumstikstof in afvalwater bedraagt meestal circa $0,003\text{M}$ (40 mgN/l); bij de ionenwisseling voor ammoniumverwijdering is filmdiffusie maatgevend. Bij regeneratie daarentegen (zie hoofdstuk 5) is de concentratie van de regeneratievloeistof ongeveer $0,15\text{M}$ (10 g NaCl/l) en is poriëndiffusie maatgevend.

3 IONENWISSELAARS

Ionenwisselaars zijn vaste stoffen die uitwisselbare ionen bevatten. Deze ionen kunnen worden gewisseld voor een stoichiometrisch equivalente hoeveelheid van andere ionen van dezelfde lading wanneer de ionenwisselaar in contact is met een elektrolytische oplossing [Helfferich, 1962]. Voor ionenwisseling zijn verschillende ionenwisselaars toe te passen, zowel natuurlijke als geproduceerde soorten:

- **Zeolieten**
 - Natuurlijke zeolieten
 - Synthetische zeolieten
- **Organische harsen** (resins)
- **Alternatieve ionenwisselaars**

Verder zijn er twee typen ionenwisselaar te onderscheiden:

- **anionenwisselaar**, deze wisselt negatieve ionen als NO_3^- en Cl^-
- **kationenwisselaar**, deze wisselt positieve ionen als Ca^{2+} , NH_4^+ en Na^+

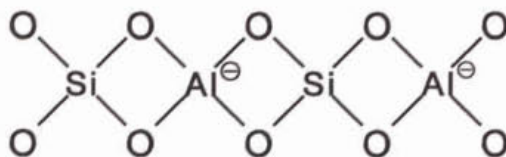
Zeolieten komen voornamelijk voor in de kationische vorm (er bestaan enkele, nauwelijks toegepaste anionische vormen). Organische harsen komen in zowel anionische als kationische vorm voor. In de volgende paragrafen worden de verschillende soorten ionenwisselaar nader besproken.

3.1 ZEOLIETEN

Natuurlijke en synthetische zeolieten zijn anorganische ionenwisselaars. De eerste soort komt als mineraal in de aardkorst voor, de tweede soort wordt geproduceerd. De structuur van natuurlijke en synthetische zeolieten is in principe hetzelfde.

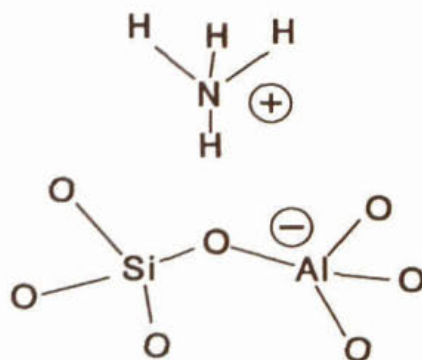
3.1.1 Zeolietopbouw en selectiviteit

Zeolieten worden gekarakteriseerd door een **aluminosilicaatmatrix** met uitwisselbare kationen en watermoleculen. De matrix is opgebouwd uit silicium- en aluminiumtetraëders. Ieder silicium- of aluminiumatoom is omgeven door vier zuurstofatomen en ieder zuurstofatoom wordt gedeeld tussen twee tetraëders.



Figuur 4: Schematische opbouw van zeolieten met silicium- en aluminiumtetraëders.

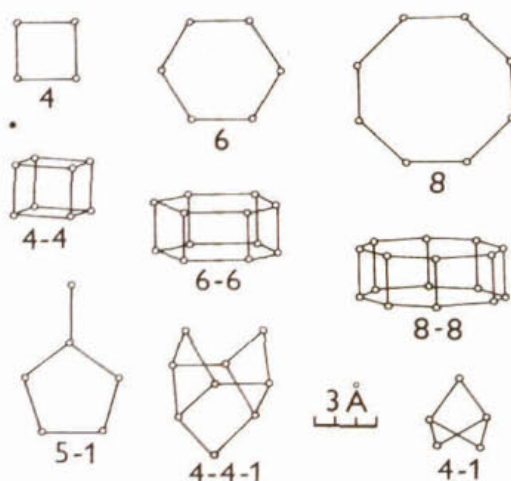
Omdat de Si^{4+} op sommige plaatsen vervangen is door een Al^{3+} ontstaan er negatief geladen plaatsen, "sites" genoemd. Deze worden opgevuld door mono- of divalente kationen en watermoleculen. Deze kationen en watermoleculen zijn slechts losjes met het rooster verbonden en kunnen daardoor deelnemen aan het ionenwisselingsproces. Een divalent ion bezet de plaats van twee monovalente sites.



Figuur 5: Adsorptie van een ammoniumion aan de zeolietmatrix [Theunissen, 1994].

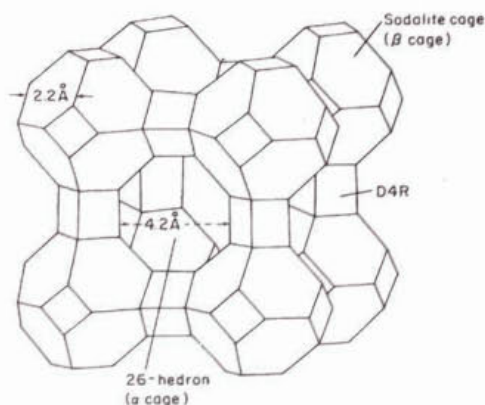
De silicium-aluminium molverhouding, Si/Al, van natuurlijke zeolieten ligt tussen de 1 en 6, synthetische zeolieten kunnen een verhouding tot 100 hebben. Des te lager de verhouding des te meer sites (meer uit te wisselen kationen). Dit heeft invloed op de capaciteit en selectiviteit [Ames, 1965]. De totale capaciteit wordt groter bij een lagere Si/Al-verhouding, maar tegelijkertijd komen de sites dicht bij elkaar te liggen. Ten gevolge van elektrostatische krachten kunnen dan niet alle sites opgevuld worden. Dit verschilt per ion. Zeolieten met een Si/Al verhouding >5 zijn hydrofoob, bij lagere verhoudingen zijn ze hydrofiel.

De structuur van het netwerk, met kanalen en holle ruimtes van uniforme diameter, wordt gevormd door subeenheden, zogenaamde SBU's (Structural or Secondary Building Units) die op hun beurt opgebouwd zijn uit ringen van tetraëders. Het aantal tetraëders per ring bedraagt 4, 5, 6, 8, 10 of 12. De opening van een ring wordt "window" genoemd, variërend van 1,2 - 8,0 Ångström (1 Ångström = 0,1 nanometer). De kristalstructuur van zeolieten is door middel van röntgendiffractie vast te stellen.



Figuur 6: De herkenbare subeenheden (SBU's) van zeolieten, met structuurcode. Elk rondje stelt een tetraëder voor [Tsitsishvili *et al.*, 1992].

De poriegrootte varieert van 2 tot 7 Å voor natuurlijke zeolieten en 2-80 Å voor synthetische zeolieten. kunnen openingen kleiner dan 2 Å niet binnendringen. De voornaamste eigenschap van een zeoliet is het grote poriënvolume; het percentage poriën bedraagt 20-50%.



Figuur 7: De opbouw van zeoliet A uit veelvlakige eenheden die op hun beurt zijn opgebouwd uit SBU's [Dyer, 1988].

Bij het uitwisselen van ionen en watermoleculen treedt tijdelijke vervorming van het rooster op. In tegenstelling tot organische harsen zwellen zeolieten nauwelijks bij opname van water omdat de matrix zeer stijf is. Zuren tasten de structuur van natuurlijke zeolieten aan door dealuminisering. In een alkalisch milieu zijn zeolieten onstabiel. Nieuwe zeolietcomposities worden gevormd, de oorspronkelijke structuur verandert en daarmee de ionenwisselings eigenschappen.

De **selectiviteit** van ionenwisseling met zeolieten draait om het begrip “**moleculair zeven**”. Omdat de gangen en holtes in het zeoliet een uniforme afmeting hebben kunnen ionen met ongeveer dezelfde diameter via deze openingen het zeoliet binnendringen. Ammoniumionen in water hebben een kleinere diameter dan de meeste andere ionen en kunnen daarom gemakkelijk de matrix van een zeoliet binnendringen. Dit verklaart de selectiviteit van bijvoorbeeld clinoptiloliet met poriegrootte 4 Å voor ammoniumionen in water (5 Å).

Tabel 1: Effectieve ionenstralen in waterige oplossingen van enkele ionen, bij benadering. Uit: [Dean, 1992].

straal in Å	kation
2,5	NH_4^+ , Cs^+
3	K^+ , Cl^- , NO_3^-
3,5	OH^-
4	Na^+ , HCO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}
4,5	Pb^{2+} , CO_3^{2-}
5	Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , S^{2-}
6	Li^+ , Ca^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+}
8	Mg^{2+}
9	H^+ , Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+}
11	Th^{4+} , Ce^{4+} , Sn^{4+}

Hoewel ionen in kristalstructuur ongeveer één Ångström groot zijn, worden ze in water groter omdat ze omgeven zijn door een schil van watermoleculen. Dit maakt het binnendringen in het zeoliet lastiger omdat eerst de watermoleculen afgestoten moeten worden, hetgeen het uitwisselingsproces vertraagt. De ionen met de dunste schil zijn het snelste binnen, bijvoorbeeld ammonium. De valentie van de ionen speelt (in tegenstelling tot voor harsen) geen grote rol in de vorm van elektrostatische aantrekkingskrachten. De dikte van de “waterschil” rond een ion is daarentegen afhankelijk van de lading en is groter naarmate de lading hoger is.

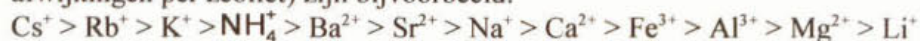
Een ander mechanisme dat de voorkeur van natuurlijke zeolieten voor eenwaardige ionen verklaart, is de **afstand tussen uitwisselingsplekken** in het kristalrooster. Omdat de negatief geladen plaatsen alle éénwaardig zijn, kunnen multivalente ionen alleen uitwisselen en meerdere anionische plaatsen bezetten als de electroneutraliteit gewaarborgd blijft. Dit betekent dat de anionische plaatsen dicht bij elkaar moeten liggen. Bij zeolieten met een hoge Si/Al ratio liggen de anionische plaatsen gemiddeld verder uit elkaar dan bij zeolieten met een lagere Si/Al verhouding. Dit principe wordt in de literatuur aangeduid met "anionic site separation".

Hierbij dient opgemerkt te worden dat wanneer de uitwisselingsplekken erg dicht bij elkaar liggen de kationen elkaar onderling afstoten en er maar één uitwisselingsplek bezet wordt.

3.1.2 Natuurlijke zeolieten

Natuurlijke zeolieten zijn het eerst ontdekt door de Zweedse mineraloog Cronstedt in 1756. Deze zeolieten werden in kleine hoeveelheden gevonden in vulkanische gesteenten. Rond 1960 werd ontdekt dat zeolieten ook kunnen voorkomen in sedimentaire gesteenten en daarmee ontstond de mogelijkheid om zeolieten in grote hoeveelheden te delven. De zuiverheid van deze gesteenten ligt tussen de 60 en 100%. Natuurlijke zeolieten worden gedolven in open groeves, waarna het gesteente tot de gewenste korrelgrootte wordt gebroken en gezeefd. Bekende groeves zijn in Hector, Californië (USA) en de Beli Plast regio in Bulgarije.

Sinds begin jaren '70 zijn er publicaties verschenen over het gebruik van natuurlijke zeolieten voor het adsorberen van ammonium. Clinoptiloliet wordt hierbij het meeste genoemd, in enkele gevallen wordt er gebruik gemaakt van chabaziet, faujasiet of phillipsiet. Natuurlijke zeolieten hebben een grote affiniteit voor ammoniumionen. Algemeen opgestelde reeksen (met afwijkingen per zeoliet) zijn bijvoorbeeld:



[Koon *et al.*, 1975]



[Tsitsishvili *et al.*, 1992]

Hieruit blijkt tevens dat bij ionenwisseling in afvalwater kalium (K^+) een concurrent van ammonium is.

Clinoptiloliet

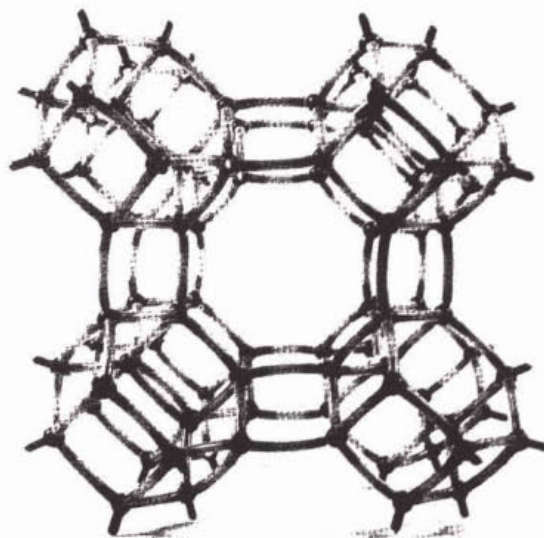
Clinoptilolietgesteenten bevatten ongeveer 70-90% clinoptiloliet in combinatie met andere mineralen. De kleur is lichtgroen, -grijs, wit of -roze. De kristalstructuur van clinoptiloliet kan verrijkt zijn met calcium-, natrium-, kalium- en magnesiumatomen. Als algemene formule kan $(\text{K}_2\text{Na}_2\text{Ca})_3\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 21\text{H}_2\text{O}$ aangehouden worden. Een ander voorbeeld van de chemische samenstelling van clinoptiloliet is: $[(\text{Na}_2\text{O})_7\text{CaO}(\text{H}_2\text{O})_{1,5}(\text{MgO})_{0,5}\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 85-100\text{SiO}_2 \cdot 60-70\text{H}_2\text{O}]$.

De uitwisselingsplaatsen zijn voor 70 tot 98% gevuld met vrije kationen. De Si/Al- verhouding ligt tussen de 4,5 en 5,5; de grootte van de openingen is ca 4 Å. Bij ionenwisseling worden allereerst de kationen sites opgevuld afhankelijk van de kationengrootte; bij onvoldoende plaats worden daarna de sites van de watermoleculen bezet. Gelijktijdige bezetting van twee naast elkaar liggende sites is uitgesloten vanwege de korte afstand. Clinoptiloliet is bestand tegen hoge temperaturen; rond 150 °C treedt maximaal waterverlies op en bij 750 °C treedt desintegratie op van het zeoliet.

Chabaziet

De algemene formule van chabaziet is $(\text{Ca Na}_2 \text{K}_2)\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. Chabaziet van sedimentaire oorsprong heeft een Si/Al-verhouding van 2,8-4,0 en wordt gekarakteriseerd door isomorfe substituties tussen Na en Ca. De grootte van de openingen is 3-4 Å. Chabaziet is een van de meest poreuze zeolieten. Thermisch gezien is chabaziet, evenals clinoptiloliet, een van

de meest stabiele zeolieten. Maximaal waterverlies treedt op bij 200 °C en desintegratie rond 750 °C.



Figuur 8: De structuur van chabaziet [Dyer, 1988].

3.1.3 Synthetische zeolieten

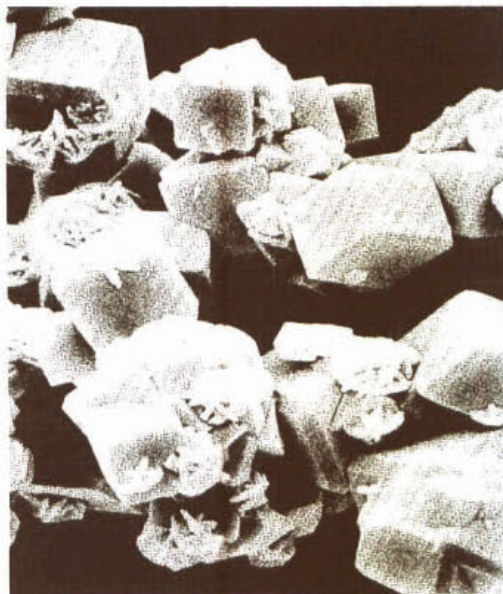
Rond 1950 worden de commercieel belangrijke zeolieten A, X en Y voor het eerst gemaakt door Barrer. Synthetische zeolieten worden geproduceerd door synthese van Al_2O_3 , SiO_2 in een basische oplossing bij een temperatuur van 60-300°C en een druk van 200-500 kPa. Door middel van synthese kunnen zeolieten op recept worden gemaakt. Van vele natuurlijke zeolieten bestaat ook een synthetische vorm (zuiverder). Het nadeel van synthetische zeolieten boven natuurlijke zeolieten is de korrelgrootte van enkele micrometers (poedervorm). Het poeder kan tot pellets geperst worden met klei als bindmiddel, of als coating op een geschikte ondergrond worden aangebracht. Deze producten zijn gevoelig voor slijtage.

Synthetische zeolieten die gebruikt zouden kunnen worden bij ionenwisseling voor afvalwaterbehandeling zijn zeoliet A en zeoliet X, beide in de natriumvorm (respectievelijk NaA en NaX). In tegenstelling tot natuurlijke zeolieten, zijn synthetische zeolieten nauwelijks getest voor ammoniumverwijdering [de la Torre, 1999].

Zeoliet NaA

Zeoliet A heeft geen natuurlijke tegenhanger. De chemische formule voor NaA is $\text{Na}_{12}[\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$; het uitwisselbare kation is Na. De Si/Al-verhouding bedraagt 1,7 en de poriegrootte ligt rond de 4Å. De kleine poriegrootte is gunstig voor de uitwisseling van ammoniumionen ten opzichte van andere kationen. De lage Si/Al-verhouding duidt op een hoge ionenwisselingscapaciteit. Per jaar wordt wereldwijd ongeveer 850.000 ton zeoliet A geproduceerd voor industriële doeleinden zoals katalyseprocessen op olieraffinaderijen.

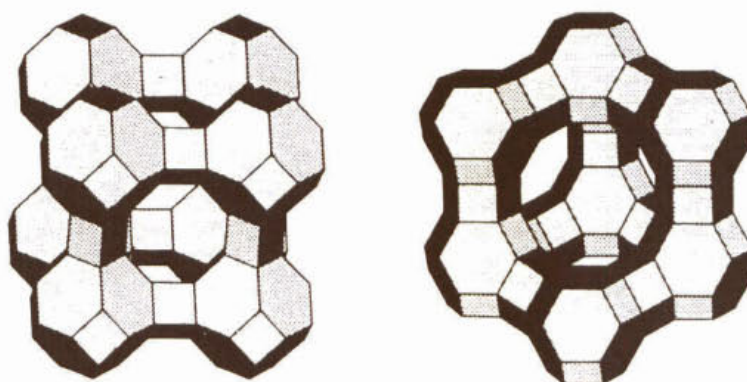
Het recent ontwikkelde synthetische zeoliet B lijkt qua structuur op zeoliet A. De poriën zijn echter dusdanig flexibel dat de openingen zich kunnen aanpassen aan de vorm van het te wisselen ion. Dit komt de ionenwisselingssnelheid ten goede omdat het ion niet de schil van watermoleculen om zich heen hoeft af te stoten. De selectiviteit vermindert echter. Dit zeoliet is nog niet in de literatuur beschreven.



Figuur 9: SEM (388.000) zeoliet A kristallen met kleine onregeligheden [Dyer, 1988].

Zeoliet NaX

Zeoliet X is de synthetische kopie van het natuurlijke zeoliet faujasiet. De formule voor NaX is $\text{Na}_{88}[\text{Al}_{88}\text{Si}_{104}\text{O}_{384}]\cdot 220\text{H}_2\text{O}$. De Si/Al-verhouding bedraagt 1, de poriegrootte is ongeveer $8\text{\AA}$. In vergelijking met zeoliet A heeft zeoliet X een grotere ionenwisselingscapaciteit. Door de grotere openingen in het kristalrooster is echter de concurrentie van ammonium met andere kationen groter.



Figuur 10: Structuur van zeoliet A (type LTA, links) en zeoliet X (faujasiet, rechts) [Ullman, 1989].

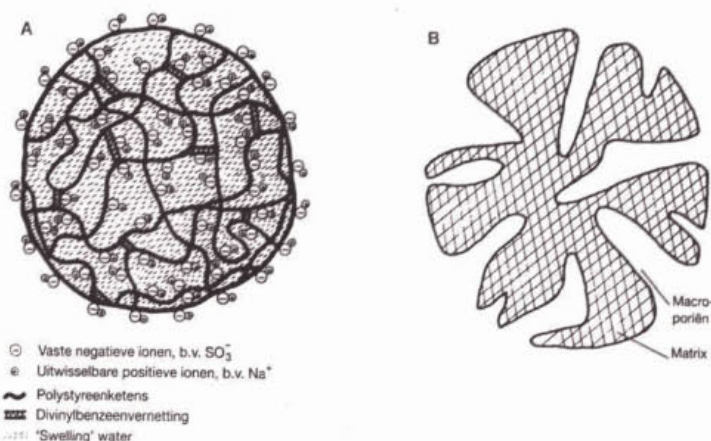
3.2 ORGANISCHE HASEN

Organische harsen bestaan uit een onregelmatig driedimensionaal netwerk van polymeren met functionele groepen waarin gedissocieerde ionen kunnen diffunderen. De harsen worden door de chemische industrie gemaakt en zijn te verkrijgen in talloze soorten. Er bestaan zowel kationen- als anionenwisselaars.

3.2.1 *De structuur van organische harsen*

Organische harsen ten behoeve van **kationenwisseling** zijn onder te verdelen in sterk zure kationenwisselaars (SAC: Strong Acid Cation) en zwak zure kationenwisselaars (WAC: Weak

vernettingsgraad wordt ongeveer 12% aangehouden. De gelvorm heeft in dit geval betrekking op de structuur van de hars en niet op de consistentie (transparante harde knikkertjes van ca 1 mm in diameter).



Figuur 12: Harsstructuren: A) gelhars; B) macroporeus hars [Smolders, 1992].

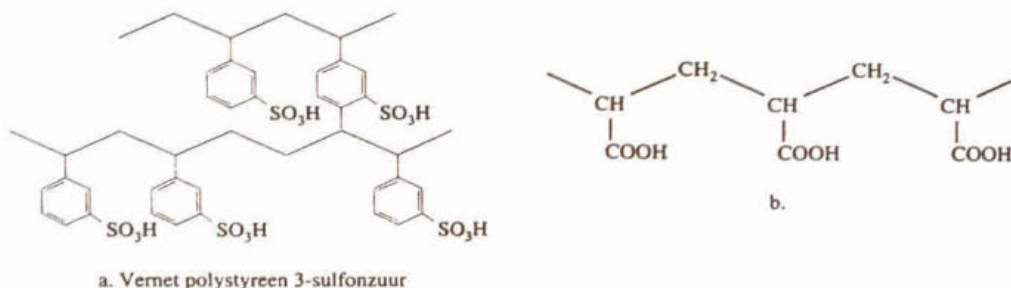
Macroporeuze harsen met poriën en kanalen zijn ontwikkeld om diffusie in de hars makkelijker te maken. De functionele groepen zijn gemakkelijker te bereiken en de uitwisseling verloopt sneller. Macroporeuze harsen bevatten veel dwarsverbindingen en zijn daarom mechanisch sterker dan gels. Omdat de macroporeuze hars echte poriën bevat is het aantal functionele groepen per gram lager dan die van gels; ze hebben daarom een lagere capaciteit. Door de grote poriën (5 nm) kunnen ook grote, hoog moleculaire kationen eenvoudig worden uitgewisseld. Het inwendige oppervlak van macroporeuze harsen is berekenbaar in tegenstelling tot bij gelharsen.

Een ander verschil tussen macroporeuze en gelharsen zit in de levensduur. Gelharsen hebben over het algemeen een kortere levensduur (weken) dan macroporeuze harsen (jaren), hetgeen voornamelijk wordt veroorzaakt door de gevoeligheid voor “**cracking**”. Bij het beladen en ontladen worden de harsen namelijk blootgesteld aan lokale drukverschillen (osmotische schokken). De harsen zetten uit in de beladingsfase en krimpen in de regeneratiefase, waarbij verbindingen verbreken door inhomogene spanningen in het rooster (“cracking”). Dit gebeurt vooral bij de eerste ionenwisselingscycli, daarna treedt stabilisatie op. Bij herhaalde verdroging en bevochtiging treden deze osmotische schokken ook op. Macroporeuze harsen hebben hier minder last van dan gelharsen vanwege de grotere vernettingsgraad (8% cracking tegenover 78%) [Bolto *et al.*, 1987].

3.2.2 Selectiviteit

In tegenstelling tot bij zeolieten speelt moleculaire zeving van ionen nauwelijks een rol. De poriën of openingen in het hars zijn niet uniform van grootte. De valentie van de ionen speelt daarentegen een grote rol. De selectiviteit van deze harsen is gebaseerd op elektrostatische aantrekkingskracht van positieve ionen. Hoe groter de valentie des te sterker is de aantrekkingskracht. In mindere mate speelt de grootte van het ion een rol: hoe kleiner het ion des te gemakkelijker dringt het het netwerk binnen. De voorkeur voor kleinere ionen is ook te verklaren met de inwendige druk: kleine ionen bewegen zich makkelijker door de matrix dan grote en zorgen voor kleinere lokale drukverschillen (osmotische druk).

Acid Cation). Zwak zure kationenwisselaars zijn opgebouwd uit acryl-divenylbenzeenpolymeren en sterk zure kationenwisselaars uit styreen-divenylbenzeenpolymeren. Aan deze polymerenmatrices komen functionele groepen voor met uitwisselbare kationen. Bij sterk zure wisselaars zijn dit sulfonzuren, met uitwisselbare H^+ of Na^+ -groep (SO_3H of SO_3Na). Zwak zure wisselaars bevatten carbonzuurgroepen voor uitwisseling ($COOH$). De term “sterk zuur” betekent hier dat de functionele groep in iedere ionische vorm en bij iedere pH compleet gedissocieerd is. Bij de zwak zure kationenwisselaar is het carbonzuur slechts voor een klein deel geïoniseerd. De krachten tussen de ionen zijn Van-der-Waalskrachten. Het aantal functionele groepen bepaalt de ionenwisselingscapaciteit.



Figuur 11: Kationenwisselaars: a) sterk zuur met sulfongroep; b) zwak zuur met carboxylgroep [Smolders, 1992].

Zwak zure wisselaars hebben een grotere capaciteit en trekken minder snel Ca^{2+} -ionen aan. Ze hebben echter een voorkeur voor H^+ boven NH_4^+ -ionen en de kans op vervuiling is groter dan bij een sterk zure wisselaar.

Organische harsen ten behoeve van **anionenwisseling** zijn onder te verdelen in sterk basische anionenwisselaars (SBA: Strong Base Anion) en zwak basische anionenwisselaars (WBA: Weak Base Anion). Zowel zwakke als sterke anionenwisselaars kunnen opgebouwd zijn uit acryl-divenylbenzeenpolymeren of styreen-divenylbenzeenpolymeren. De functionele groepen zijn quarternaire ammonium- of aminegroepen voor respectievelijk sterke en zwakke anionenwisselaars. Met behulp van anionenwisselaars kan bijvoorbeeld nitraat uit water worden verwijderd.

Een belangrijke parameter van organische harsen is de **vernettingsgraad** of de mate van “cross-linking”. De vernettingsgraad wordt uitgedrukt als het aantal dwarsverbindingen (**cross-links**) die de moleculaire ketens verbinden. Een hoge vernettingsgraad zorgt ervoor dat het hars minder zwelt, maar geeft tevens een lagere ionenwisselingssnelheid. Het zwellen van een hars hangt samen met de opname van water en de hydratatie van ionen in de harsstructuur. De vernettingsgraad bepaalt uiteindelijk hoeveel zwelling optreedt; dit kan oplopen tot 35% voor een zwak basische anionenwisselaar. Voor zure kationenwisselaars is dit percentage lager, ca 10%. Bij het ontwerp van een ionenwisselingsinstallatie is het daarom van belang te weten hoe groot de zwelling kan zijn van een bepaald hars. Bij te hoge vernettingsgraad wordt de toegang tot het inwendige van de polymeer geblokkeerd en kunnen spanningen slecht opgevangen worden.

De snelheid van uitwisseling wordt in hoge mate bepaald door de mobiliteit van de ionen en de mobiliteit van de uitwisselbare ionen aan de functionele groepen. De mobiliteit is weer afhankelijk van de vernettingsgraad.

Een hars kan **macroporeus** of **gelvormig** zijn. Een gelvormige hars is niet poreus (bevat geen holtes en kanalen); de gemiddelde afstand tussen de polymeren is ongeveer 4 nm. Als maximale

De lage affiniteit van een hars met natriumionen (monovalent) maakt de opname van andere kationen gemakkelijk. Een nadeel van het gebruik van organische harsen voor ammoniumwisseling is de preferentie van het hars voor multivalente ionen als calcium en magnesium boven de monovalente ammoniumionen. Het verschil in iongrootte heeft hierbij een kleinere invloed.

3.2.3 Overig

De gebruikstemperatuur van alle harsen ligt tussen de 5°C en 120°C, daarboven desintegreert de structuur en bij 600°C treedt pyrolyse op.

De totale uitwisselingscapaciteit van een hars wordt uitgedrukt in het aantal molequivalenten per kilogram van het droge hars of per liter van het natte hars.

Harsen worden normaliter in vochtige toestand bewaard. Hars dat aan de buitenlucht wordt blootgesteld droogt uit. Hernieuwde bevochtiging van dit hars heeft cracking en daarmee vergruizing van het hars tot gevolg.

De korrelgrootte van de harsen varieert van 0,3 tot 1,3 mm. Tegenwoordig kunnen sommige harsen met een uniforme korrelgrootte worden geleverd. Uniforme harsen verbeteren de hydraulische eigenschappen van het ionenwisselingsproces.

Organische harsen zijn minder bestand tegen nucleaire ioniserende straling en sterke oxiderende oplossingen. Explosiegevaar ontstaat wanneer organische harsen in contact worden gebracht met geconcentreerd salpeterzuur. Zwak zure harsen kunnen alleen bedreven worden bij een pH>4.

In Australië zijn voor water met een hoge troebelheid, bijvoorbeeld afvalwater, magnetische harsen ontwikkeld. Een magnetisch kerndeeltje wordt omgeven door een schil van acrylzuur met daaraan carbonzuurgroepen. Deze harsen zijn anno 1999 nog niet op de markt.

3.3 ALTERNATIEVE IONENWISSELAARS

Na chemische behandeling kunnen in principe allerlei natuurlijke materialen die reageren met zwavelzuur (zonder op te lossen) ionenwisselende eigenschappen verkrijgen. De chemische stabiliteit en uitwisselingscapaciteit zijn in het algemeen inferieur in vergelijking met organische harsen en de eerder genoemde zeolieten.

Voorbeelden van alternatieve ionenwisselaars:

- verschillende (steen)kool- en kleisoorten;
- gemalen olijfpitten, kokosnoten of notendoppen, koffie, teer, papier, katoen;
- afvalproducten als verbrandingsslakken.

Er bestaan eveneens vloeibare ionenwisselaars, deze zijn hydrofoob en kunnen gemakkelijk met water worden gemengd zonder daarin op te lossen. De faseafscheiding is echter lastig en verlies van materiaal is het gevolg.

3.4 STABILITEIT EN LEVENSDUUR VAN IONENWISSELAARS

De levensduur van de verschillende ionenwisselaars varieert met hun toepassing. Geschat wordt dat bij de behandeling van secundair effluent sterk zure harsen en zeolieten in vastbedreactoren

enkele jaren meekunnen. Zwak zure harsen hebben een kortere levensduur, in de orde van weken. In tabel 2 is de gevoeligheid van harsen en zeolieten weergegeven ten opzichte van enkele procesomstandigheden zoals de aanwezigheid van agressieve stoffen, temperatuur, slijtage en uitdroging.

Tabel 2: Vergelijking in stabiliteit tussen organische harsen en natuurlijke en synthetische zeolieten

organische harsen	zeolieten
<i>gevoelig voor:</i> • sterk oxiderende stoffen • ioniserende nucleaire straling	<i>gevoelig voor:</i> • zuren, pH<5 • basen, pH>8,5
<i>toegestane temperatuur:</i> 5-120°C	<i>toegestane temperatuur:</i> < 600°C (synthetisch ook <1100°C)
<i>slijtage:</i> ongevoelig voor slijtage (hogere vernettingsgraad geeft grotere sterkte)	<i>slijtage:</i> nauwelijks slijtagegevoelig in vast-bed-configuratie
<i>uitdroging:</i> barsten van het hars	<i>uitdroging:</i> ongevoelig

3.5 TOEPASSINGSGEBIEDEN VAN IONENWISSELAARS

Natuurlijke zeolieten:

- bodemverbetering;
- toevoeging in cement;
- supplement in diervoedsel;
- adsorptie van geur en vocht (kattenbakkorrels);
- opname van ammonium in karpervijvers en tuinvijvers;
- afvalwaterzuivering: zware metalen, ammonium, radioactieve bestanddelen.

Synthetische zeolieten:

- katalytische toepassingen, voornamelijk in de petrochemische industrie (cracking);
- scheidingsprocessen (het verhogen van het octaangetal van benzine);
- in wasmiddelen, ter vervanging van fosfaten.

Organische harsen:

- industriële afvalwaterzuivering: metalen (ook voor terugwinning), chromaten, organische verbindingen;
- drinkwaterzuivering: ontharding, ontzilting, dealkalinisering, demineralisatie;
- bodemreiniging, spoelwater.

Uit de literatuur blijkt dat voor de verwijdering van ammonium uit (afval)water meestal gebruik gemaakt wordt van natuurlijke zeolieten, zie tabel 3.

Tabel 3: Overzicht van installaties voor de verwijdering van ammonium uit water.

	land	capaciteit	ionenwisselaar
<i>afvalwaterbehandeling</i>			
Rosemont (Minnesota)	USA	2200 m ³ /d	Clinoptiloliet
Reston, Alexandria (Virginia)	USA	200 000 m ³ /d	?
South Tahoe (Californië)	USA	34 000 m ³ /d	Clinoptiloliet
Bari	Italië	38 000 m ³ /d	Clinoptiloliet + Philipsiet
<i>proefopstellingen</i>			
Richland (Washington)	USA	400 m ³ /d	?
Otrokovice	Tsjechië	1 m ³ /h	Clinoptiloliet
Haifa	Israël	0,045 m ³ /h	Chabaziet
<i>drinkwaterbereiding</i>			
Rublev (Moskou)	Rusland	1080 m ³ /h	?
zuidkust	Frankrijk	30 000 m ³ /d	Clinoptiloliet
Korostensk	Rusland		Clinoptiloliet
Vác, Budapest	Hongarije	50 m ³ /d	Clinoptiloliet

3.6 DE INVLOED VAN AFVALWATERZUIVERING OP IONENWISSELAARS

Belangrijke mechanische eigenschappen van de wisselaar zijn sterkte en weerstand tegen slijtage en vervuiling met organische stoffen (fouling). De levensduur van de ionenwisselingsmaterialen wordt hierdoor beïnvloed.

De ionenwisselaar kan slijten door het schuren van de korrels langs elkaar. Dit gebeurt vooral bij systemen met een geïnduseerd bed, bewegend bed of continue systemen waar de ionenwisselaar wordt rond gepompt. De korrels kunnen worden geplet wanneer ze tussen afsluiters terecht komen. Slijtage kan een hogere troebelheid van het effluent veroorzaken. De hydraulische omstandigheden in een bed van ionenwisselaars zijn te vergelijken met die van snelfiltratie. Bij gebruik van kleine korreldiameters kan de weerstand over het bed oplopen; de korrels kunnen onder de druk bezwijken. De stroomsnelheid door het bed dient (net als bij een snelfilter) aangepast te worden aan de maximale drukval over het bed. De kolom kan ook met een opwaartse stroomrichting worden bedreven.

De mate van slijtage is niet hetzelfde voor de verschillende soorten ionenwisselaar. Bij navraag [Booker, 1998 en Lahav, 1998] bleek dat de slijtage van natuurlijke zeolieten als minimaal wordt beschouwd. Deze onderzoekers werken met vastbedreactoren. In de literatuur komt slijtage nauwelijks ter sprake. Harsen slijten nauwelijks maar kunnen verbrossen door inwendige spanningen.

Organisch materiaal in het afvalwater kan de ionenwisselaar vervuilen: **fouling**. Humuszuren, vetzuren en olie-achtige bestanddelen worden geadsorbeerd aan de ionenwisselaar en zijn bij de regeneratie moeilijk te verwijderen. Deze organische stoffen zijn anionisch van aard en

veroorzaken in het algemeen grotere problemen bij anionenwisseling (sterkere adsorptie) dan bij kationenwisseling. De ionenuitwisseling kan plaatsvinden door de foulinglaag heen, maar de uitwisselingssnelheid zal daardoor wel vertraagd worden. Door fouling kan het bed klonteren, hetgeen een negatieve invloed heeft op de pakking van het bed. Er ontstaat kans op kanaalvorming en lekkage, en de ionenwisselingscapaciteit van het hars vermindert. Hiermee dient rekening gehouden te worden bij de plaatsing van de ionenwisseling binnen het rwzi-zuiveringsproces. De zwevendestof in het influent van de ionenwisselaar mag niet te hoog zijn (secundair effluent lijkt acceptabel).

Door fouling aangetaste zeolieten kunnen “schoongebrand” worden bij hoge temperaturen. Harsen worden grondig gereinigd met chemicaliën (sterke base).

3.7 KEUZE TUSSEN ZEOLIET OF HARS OP BASIS VAN PRIJS EN CAPACITEIT

Voor praktijkinstallaties moet een keuze gemaakt worden tussen hars, synthetische en natuurlijke zeolieten. Natuurlijke zeolieten worden veruit het meest gebruikt voor ammoniumstikstof-verwijdering uit afvalwater. Hoewel de uitwisselingscapaciteit en de uitwisselingssnelheid voor natuurlijke zeolieten lager zijn dan voor harsen, zijn de affiniteit voor NH_4^+ -ionen en de lage prijs belangrijker dan de kinetiek. Voorbeelden van het gebruik van synthetische harsen op praktijkschaal zijn niet bekend. De uiteindelijke prijs wordt ook bepaald door de slijtage en het capaciteitsverlies van de wisselaar waarover helaas niet veel bekend is. Een overzicht van prijzen en capaciteiten van verschillende ionenwisselaars wordt gegeven in tabel 4.

Tabel 4: Prijzen en ionenwisselingscapaciteiten van verschillende ionenwisselaars zoals opgegeven door de leverancier of producent. Prijsniveau 1999.

leverancier/ producent	product	kation	anion	totale capaciteit (meq/l)	prijs
<i>Organische harsen</i>					
Rohm & Haas	Amberlite IR 120 H (gel)	x		1,8	3,60 f/l
	Amberjet 4200 Cl		x	1,3	9,70 f/l
	Imac HP 555		x	0,9	18,30 f/l
Heybroek (Bayer)*	Lewatit S 100 (gel)	x		2,0	4,20 f/l
	Lewatit MP 500		x	1,1	9,85 f/l
DOW	Marathon C (gel)	x		2,0	3,85 f/l
	DOWEX HRC-S (gel)	x		2,0	2,90 f/l
Purolite	C-160	x		2,4	f/l
	A-103		x	1,6	f/l
<i>Natuurlijke zeolieten</i>					
Aqua Techniek BV	Aqua multolite (Tsjechisch clinoptiloliet)	x		1,8	0,40- 0,70 f/kg
United Technology Zeolites B.V.	Indonesisch clinoptiloliet	x		onbekend, ca. 1,6-2,0	0,40 f/kg
<i>Synthetische zeolieten</i>					
Degussa	Zeoliet A	x		5,5*	1,00 f/kg

* in pure poedervorm

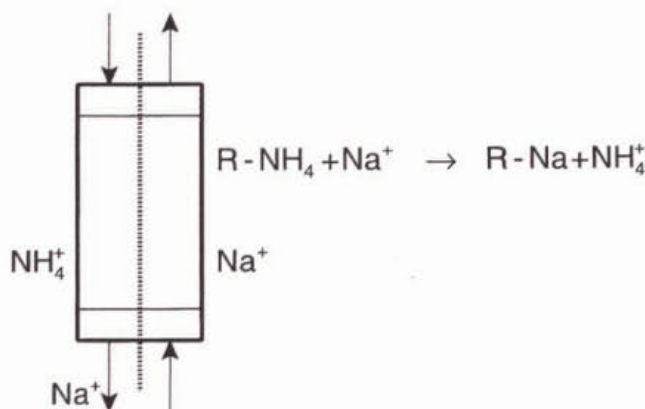
Dichtheid natte harsen (leveringsvorm, bulk) 850-950 kg/m³.

Dichtheid natuurlijke zeolieten (leveringsvorm, bulk) ca 900 kg/m³.

Dichtheid synthetische zeolieten (leveringsvorm, poeder) ca 1400 kg/m³.

4 IONENWISSELINGSPROCES, OPERATIONELE PARAMETERS

Het ionenwisselingsproces bestaat uit het **laden**, **terugspoelen** en **regenereren** van de ionenwisselaar. Deze stappen worden beschreven aan de hand van de uitwisseling van ammoniumionen tegen natriumionen in een kolomopstelling met natriumchloride als regeneratievloeistof; zie ook figuur 13. Tijdens het laden worden de ammoniumionen in het afvalwater uitgewisseld tegen natriumionen op de ionenwisselaar. De natriumionen verlaten het proces met het effluent. Als de maximaal toegestane ammoniumconcentratie in het effluent bereikt wordt of de ionenwisselaar uitgeput is, wordt de belading gestopt. Na het terugspoelen wordt een regeneratievloeistof met een hoge natriumconcentratie door de ionenwisselaar gespoeld. De ammoniumionen op de ionenwisselaar worden vervangen door natriumionen en verlaten de kolom met de regeneratievloeistof. Daarna wordt de kolom teruggespoeld met (leiding)water. De ammoniumrijke regeneratievloeistof, het **brijn**, wordt in een apart proces behandeld. Tijdens de brijnbehandeling wordt ammonium uit de regeneratievloeistof verwijderd, hetzij door biologische nitrificatie-denitrificatie, hetzij door een fysisch-chemische behandeling zoals strippen. Door ionenwisseling wordt ammonium uit de hoofdstroom niet verwijderd uit de waterfase, maar geconcentreerd in een kleiner volume.



Figuur 13: Schema voor ionenwisselingsproces, beladen en regenereren.

Verskillende factoren beïnvloeden het ionenwisselingsproces voor ammoniumverwijdering. Terwijl het ionenwisselingsproces in werking is, worden sommige parameters constant gehouden terwijl andere worden gevarieerd. De volgende parameters worden behandeld in de paragrafen 4.1 en 4.3 over respectievelijk beladen en regenereren:

Belangrijke parameters in de beladingsfase

- | | |
|---|---|
| 1. capaciteit van de ionenwisselaar | 5. effluentconcentratie van ammonium, doorbraakpunt |
| 2. korrelgrootte van de ionenwisselaar | 6. diepte van het ionenwisselaarsbed |
| 3. debiet door de kolom en verblijftijd | 7. pH |
| 4. influentkarakteristieken, concurrentie tussen kationen | 8. temperatuur |
| | 9. voorbehandeling van de ionenwisselaar |

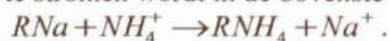
Belangrijke parameters in de regeneratiefase

1. pH
2. concentratie van regeneratievloeistof
3. debiet door de kolom
4. influentkarakteristieken, concurrentie tussen kationen

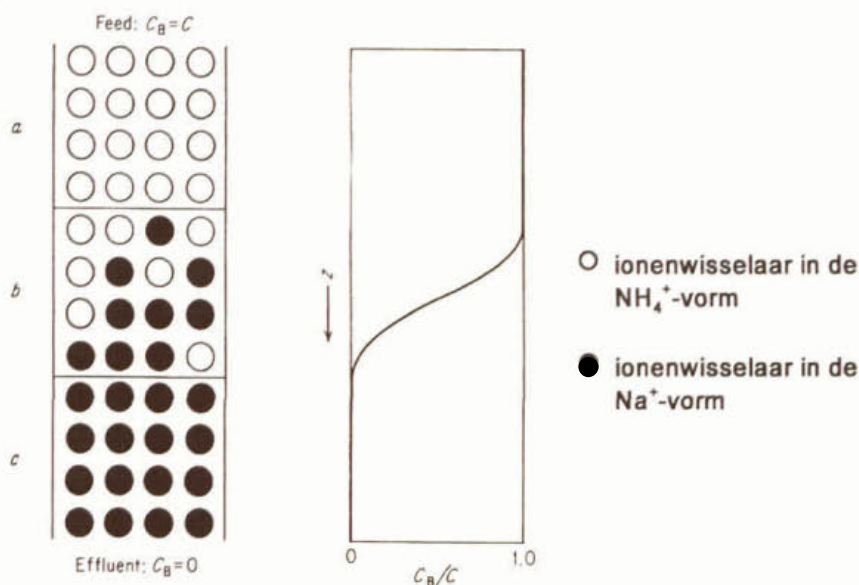
Voorts gelden diverse parameters die worden behandeld in paragraaf 4.1 voor belading ook voor de regeneratiefase. Dit geldt voor: capaciteit, korrelgrootte, concurrentie tussen kationen, diepte van het bed en temperatuur.

4.1 BELADEN

Verreweg de meeste ionenwisselingsprocessen worden uitgevoerd in vastbedreactoren waarbij de stroomrichting tijdens belading neerwaarts is. Wanneer het afvalwater door de kolom begint te stromen wordt in de bovenste laag ammonium gewisseld tegen natriumionen volgens:



Het ammoniumvrije afvalwater stroomt door de kolom zonder verdere uitwisseling. Na verloop van tijd is de bovenste laag van de ionenwisselaar "uitgeput", d.w.z. gevuld met ammoniumionen en de zone waarin de ionenwisseling plaatsvindt verschuift naar beneden. Beneden dit zogenaamde **ionenwisselingsfront** is de ionenwisselaar niet beladen en het behandelde water is in evenwicht met de geregenereerde ionenwisselaar. In figuur 14 is het één en ander schematisch weergegeven.

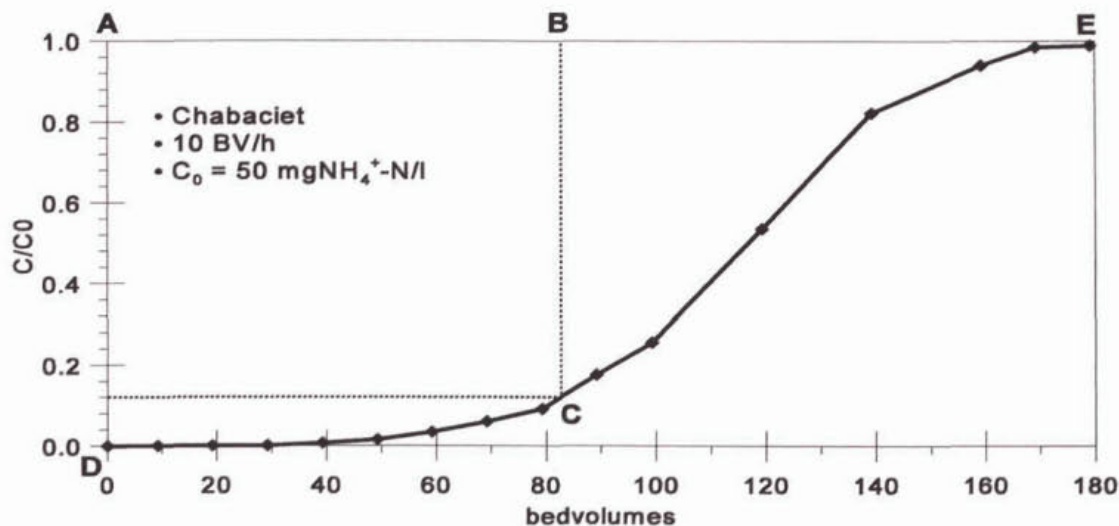


Figuur 14: Schematische weergave van een ionenwisselingskolom. In zone a is de ionenwisselaar uitgeput, in zone b bevindt zich het ionenwisselingsfront. Zone c tenslotte is de geregenereerde zone [Helfferich, 1962].

Het uitwisselingsfront heeft een scherp profiel als de ionenwisselaar een grote affiniteit voor het te wisselen ion heeft waardoor het evenwicht zich snel instelt. Het front is diffuser bij een lage affiniteit. Andere factoren zoals debiet, deeltjesgrootte, uniformiteit van het materiaal en de lengte en breedte van de ionenwisselingskolom, hebben eveneens invloed.

Wanneer de zone onderin het bed aangekomen is worden de ammoniumionen niet langer uitgewisseld en komen ze in het effluent terecht. Dit wordt **doorbraak** van het ammoniumion genoemd. Meestal wordt aan de hand van een vooraf vastgestelde concentratie (het doorbraakpunt) bepaald in hoeverre doorbraak mag optreden, soms wordt een bepaalde looptijd ingesteld. Na doorbraak wordt de beladingsfase afgebroken en de ionenwisselaar geregenereerd. Zou na de doorbraak het proces doorlopen dan wordt de hele ionenwisselaar uitgeput totdat de effluentconcentratie gelijk is aan de influentconcentratie en er geen uitwisseling meer plaatsvindt. Het ionenwisselingsverloop kan weergegeven worden met een doorbraakcurve (figuur 15). Hier is het doorbraakpunt vastgesteld op $C/C_0=0.1$, doorbraak treedt op na ca 80 bedvolumes. Na 40 bedvolumes "lekt" echter al wat ammonium door in het effluent. De capaci-

teit van de ionenwisselaar bij doorbraak, de **doorbraakcapaciteit**, is kleiner dan de totale capaciteit van de ionenwisselaar.



Figuur 15: Voorbeeld van een doorbraakcurve. Doorbraak treedt op bij punt C, de doorbraakcapaciteit wordt weergegeven door het oppervlak ABCD, de totale capaciteit door het oppervlak AECD [de la Torre, 1999].

Capaciteit van de ionenwisselaar

Voor natuurlijke zeolieten hangt de capaciteit per gewichtseenheid af van de zuiverheid van het zeolietgesteente. De verschillende zeolietsoorten kunnen dan ook niet zonder meer met elkaar worden vergeleken. Bij synthetische zeolieten kan de capaciteit direct berekend worden uit de chemische formule van het kristalrooster; die van natuurlijke zeolieten en harsen wordt meestal proefondervindelijk bepaald (zie tabel 5). De totale capaciteit, gegeven door de fabrikant, wordt in praktijk slechts gehaald wanneer zuivere ammoniumoplossingen met hoge concentraties worden gebruikt. Wanneer afvalwater wordt gebruikt vermindert de capaciteit aanzienlijk. De operationele capaciteit wordt beïnvloed door de regeneratie, influentkarakteristieken (concentratie en type kationen), selectiviteit van de ionenwisselaar, debiet, temperatuur en diepte van het bed.

Na regeneratie zou de oorspronkelijke capaciteit hersteld moeten worden. Dit is in praktijk echter niet het geval door onvolledige regeneratie en accumulatie van kationen in de ionenwisselaar.

Tabel 5: Overzicht van de ionenwisselcapaciteit van natuurlijke zeolieten.

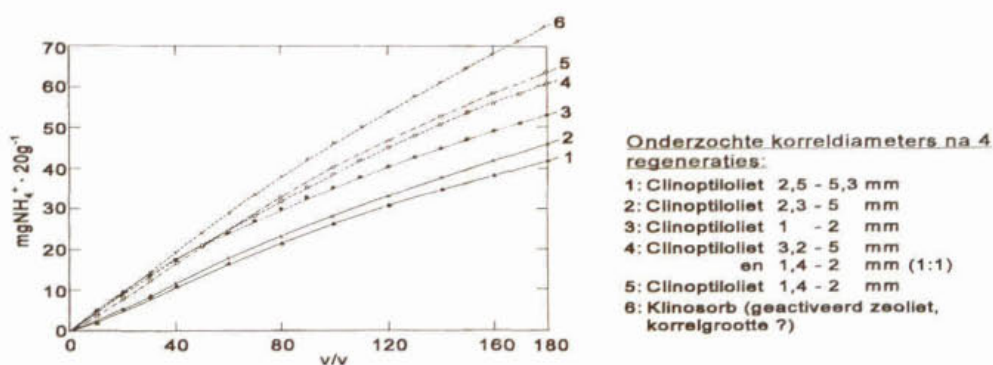
ionen-wisselaar	totale capaciteit		kunstmatig afvalwater Q_{op}	werkelijk afvalwater Q_{op}	influent- concentratie (mg/l)	stroom- snelheid (BV/h)	literatuur
	(mg N/g)	(meq/g)	(meq/g)	(meq/g)			
Chabazite, USA	38,5	2,5	0,62	-	40	- (isotherm)	Green <i>et al.</i> , 1996
Clinoptiloliet, Australië	21	1,5	0,32	0,18	25	9	Booker <i>et al.</i> , 1996
Clinoptiloliet, Slowakije	20	1,4	-	0,7	43	13	Chmielewska, 1996
Clinoptiloliet, USA	27	1,9	0,32	-	20	15	Koon <i>et al.</i> , 1975
Clinoptiloliet, Europees	25,2	1,8	0,04* 0,09**		25 38	6	Jørgensen <i>et al.</i> , 1976
Chabaziet, USA	36,4	2,6		0,7	50	10	de la Torre, 1999
Clinoptiloliet, Tsjechië	25,5	1,8		0,45-0,55	50	10-5	de la Torre, 1999
Zeoliet A, Zwitserland	77	5,5		0,59	50	9	de la Torre, 1999

* korrelgrootte 3,2-5,0 mm

** korrelgrootte 1,2-2,0 mm

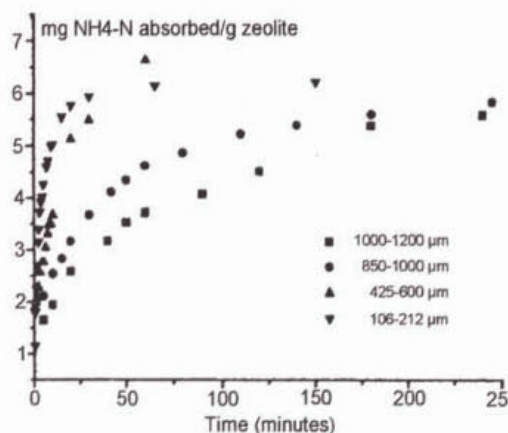
Korrelgrootte van de ionenwisselaar

Ionenwisseling verloopt sneller naarmate de korreldiameter van de ionenwisselaar kleiner is vanwege het grotere beschikbare oppervlak; daarbij neemt ook de drukval over het bed toe. De snelheid van uitwisseling wordt in hoge mate bepaald door de mobiliteit van de ionen in de ionenwisselaar. Tijdens de uitwisseling diffunderen kationen door de waterschil rond de korrel en door de poriën van de korrel. De uitwisselingssnelheid is omgekeerd evenredig met de diameter van de korrel (diffusie door waterschil), of omgekeerd evenredig met het kwadraat van de diameter (diffusie in de poriën). Naarmate de korrelgrootte toeneemt, neemt de uitwisselingssnelheid af. Figuur 16 geeft hiervan een illustratie.



Figuur 16: Ammoniumopname als functie van het bedvolume (v/v). Debiet 60 BV/h, influentconcentratie 25 mgNH₄⁺-N/l [Jørgensen *et al.*, 1976].

Ook Booker [Booker *et al.*, 1996] laat zien dat de uitwisseling sneller verloopt bij kleinere deeltjes. Voor de adsorptie van 5,5 mgNH₄⁺-N/g-clinoptiloliet is voor de verschillende korrelgroottes een tijdsduur variërend van 17 tot 240 minuten nodig (initiële beladingsconcentratie 25 mg N/l); zie figuur 17.



Figuur 17: Ammoniumopname als functie van de looptijd (minuten) en korrelgrootte (0,1-1,2 mm), influentconcentratie 25 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/l}$ [Booker *et al.*, 1996].

Tevens hebben de kleinere korrels een grotere capaciteit dan de grotere korrels, 6,2 tegenover 5,5 $\text{NH}_4^+\text{-N/g-clinoptiloliet}$. Uit berekening blijkt dat de poriëndiffusie snelheidsbepalend is (langzamer).

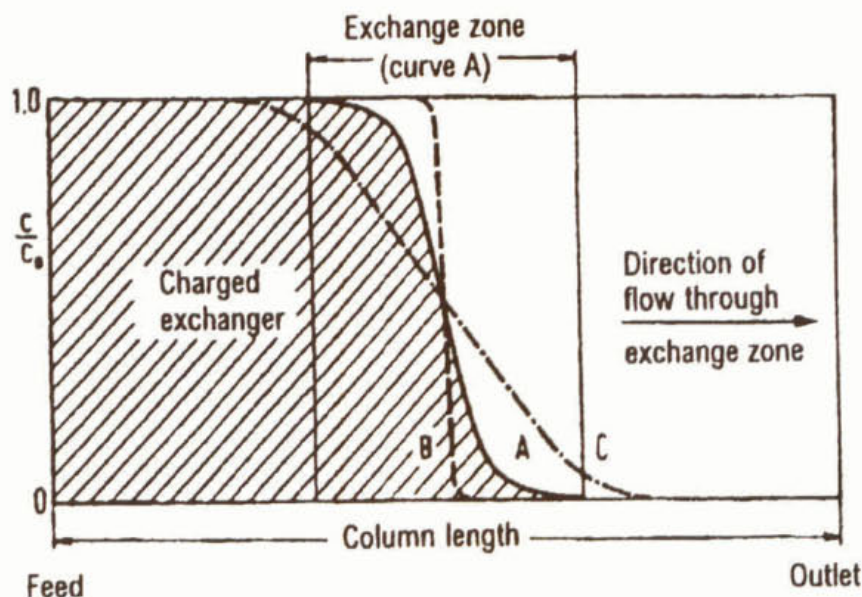
Een ander aspect is de invloed van de korrelgrootte op de drukopbouw in de kolom. De drukval over het bed neemt toe naarmate de diameter van de korrels kleiner wordt. In samenhang met verstopping van de ionenwisselingskolom kan een te grote drukopbouw tot voortijdig afbreken van de beladingscyclus leiden. Bovendien kunnen de korrels in de drukzone geplet worden.

Natuurlijke zeolieten zijn verkrijgbaar in verschillende korrelgroottes (1 - 3 mm is gangbaar). Voor harsen ligt de korrelgrootte vast; ca 0,5 mm. Synthetische zeolieten komen voor als poeders, maar kunnen tot grotere korrels (1- 1,5 mm) worden geperst.

Debiet door de kolom en verblijftijd

Het is gebruikelijk om het debiet uit te drukken in aantal bedvolumes per uur (BV/h); slechts zelden wordt de oppervlaktebelasting gebruikt ($\text{m}^3/(\text{m}^2/\text{h})$). Eén bedvolume (BV) is gelijk aan het volume van de ionenwisselaar in de kolom inclusief de poriën. De hydraulische verblijftijd (h), de lege-bed-contacttijd, is gelijk aan het bedvolume (BV) gedeeld door het debiet (BV/h).

De capaciteit van de ionenwisselaar neemt af naarmate het debiet toeneemt. De contacttijd tussen ionenwisselaar en oplossing neemt af. Tijdens de ionenwisseling verplaatst zich een ionenwisselingsfront door de kolom, zie figuur 18. Dit front wordt meer gedispergeerd naarmate het debiet toeneemt. Daarentegen is het front scherper naarmate de selectiviteit van de wisselaar voor het ion groter is. De snelheid van het front is afhankelijk van het debiet en de concentratie.



Figuur 18: Verplaatsing van het ionenwisselingsfront in de (horizontaal weergegeven) kolom [Hartinger, 1994].

Debieten hebben uiteraard ook invloed op de doorbraak karakteristieken en de operationele capaciteit. McLaren [McLaren *et al.*, 1973] heeft uitgebreid onderzoek gedaan naar de invloed van debiet, ammoniuminfluentconcentratie en temperatuur op ionenwisseling. Een verdubbeling van het debiet van 13,3 naar 26,7 BV/h heeft een capaciteitsafname van 10% tot gevolg. Het effect van het debiet op de capaciteit is onafhankelijk van temperatuur en ammoniumconcentratie. De ammoniumconcentratie heeft echter een duidelijk groter effect op de capaciteit dan het debiet. Aanbevolen wordt een maximaal debiet van 13 BV/h bij een influentconcentratie van 70 mgNH₄⁺-N/l voor clinoptiloliet.

De toename van het debiet heeft dus invloed op het aantal behandelde bedvolumes tot doorbraak optreedt. Enkele praktijkgegevens zijn weergegeven in tabel 6.

Tabel 6: Invloed van de verdubbeling van het debiet op het aantal behandelde bedvolumes.

onderzoek parameter	Green <i>et al.</i> , 1996				McLaren <i>et al.</i> , 1973				Booker <i>et al.</i> , 1996			
ammoniumconcentratie influent (mg NH ₄ ⁺ -N/l)	40	40	40	40	14	14	70	70	30	30	50	50
doorbraakconcentratie (mg NH ₄ ⁺ -N/l)	8	8	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
debiet (BV/h)	10	20	10	20	6,7	13,3	6,7	13,3	7	15	7	15
aantal BV behandeld	105	80	76	49	250	200	84	70	115	50	75	23
reductie aantal BV (%)		24		36		20		17		57		70

De debieten die toegepast worden in verschillende onderzoeken variëren van 5 tot 24 BV/h (zie tabel 7).

Tabel 7: Debieten toegepast in verschillende onderzoeken en praktijk.

onderzoek	debiet (BV/h)	ionenwisselaar
McLaren <i>et al.</i> , 1973	13,3 6,7	clinoptiloliet
Green <i>et al.</i> , 1996	20 10	chabaziet
Jørgensen <i>et al.</i> , 1976	5-10	clinoptiloliet
Booker <i>et al.</i> , 1996	7-15	clinoptiloliet
Liberti, 1982:		
• Occoquan Plant, Virginia, USA	15	clinoptiloliet
• Tahoe-Truckee Plant, California, USA	16	clinoptiloliet
Liberti <i>et al.</i> , 1981	24	clinoptiloliet
Koon <i>et al.</i> , 1975	10-15	clinoptiloliet

Influentkarakteristieken, concurrentie tussen kationen

De ammoniumconcentratie van het influent heeft een grote invloed op de capaciteit, meer dan het debiet en de temperatuur. Een toename van de ammoniumconcentratie van 14 naar 70 $\text{mgNH}_4^+ - \text{N/l}$ verdubbelt de capaciteit [McLaren *et al.*, 1973]. Hogere ammoniumconcentraties betekenen frequentere regeneraties waardoor ionenwisseling bij hoge concentraties ($>70 \text{ mgNH}_4^+ - \text{N/l}$) misschien niet rendabel is.

De influentconcentratie van ammonium in communaal afvalwater in Nederland is ongeveer 50 mg/l [STOWA, 1998]. Vergeleken bij andere landen is dat hoog; zie tabel 8.

Tabel 8: Ammoniumconcentraties in het influent van een rwzi in verschillende landen.

onderzoek	land	influentconcentratie ($\text{mgNH}_4^+ - \text{N/l}$)
Green <i>et al.</i> , 1996	Israel	40
Booker <i>et al.</i> , 1996	Australië	25-50
Liberti <i>et al.</i> , 1981	Italië	28
Liberti, 1982: Upper Occoquan wwtp	USA	40
Mercer <i>et al.</i> , 1970	USA	15
Koon <i>et al.</i> , 1975	USA	20

De aanwezigheid van andere kationen naast ammonium vermindert de uitwisselingscapaciteit van de ionenwisselaar voor ammonium. De capaciteit voor ammonium is een functie van de ionsterkte van het water. De kationsterkte (I_+) wordt uitgedrukt als:

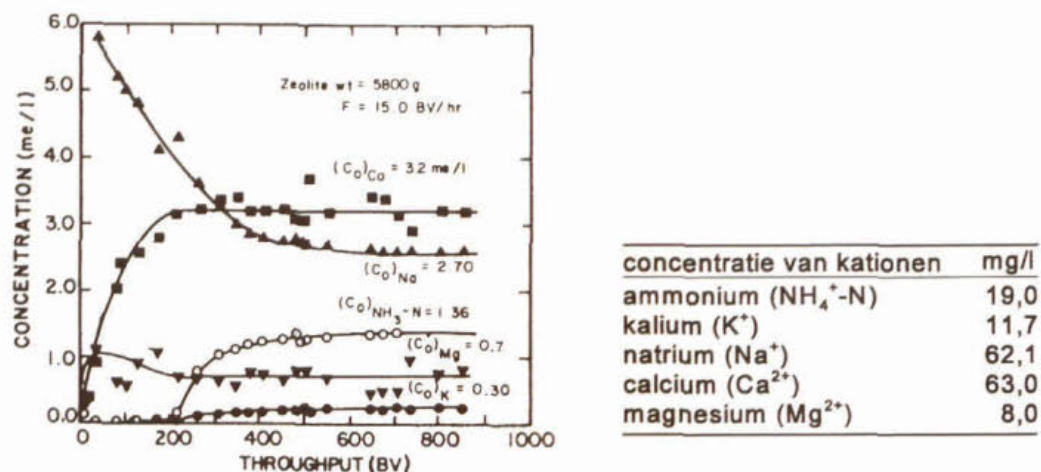
$$I_+ = \frac{1}{2} \sum (m_i \cdot z_i^2) \quad [\text{mol/l}] \quad \text{met: } m_i = \text{concentratie van kation } i \text{ in mol/l}$$

$$z_i = \text{valentie van kation } i$$

Ames [Ames, 1965] toont aan dat de selectiviteitscoëfficiënt $K_{\text{NH}_4^+}^{\text{kation}}$ voor een kationenpaar varieert als een functie van de kation-concentratieverhouding. De selectiviteit voor overige

kationen neemt toe als de kation-ammoniumverhouding toeneemt. Tevens is het evenwicht voor ieder kationenpaar in een multicomponentsysteem onafhankelijk van andere kationenparen.

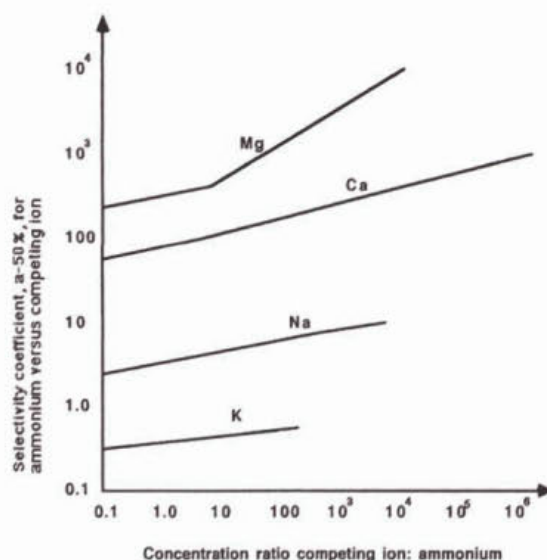
Om het effect van een toenemende ionsterkte op de capaciteit te tonen heeft Koon [Koon *et al.*, 1975] verschillende influentsamenstellingen met een ongeveer gelijke concentratie aan ammonium getest. De capaciteit voor ammonium neemt drastisch af bij een toenemende kationsterkte, tot ongeveer 0,01 mol/l. Toename van de kationsterkte boven 0,01 mol/l leidt wederom tot een afname van de capaciteit maar in mindere mate. Hoewel dit is aangetoond voor de totale capaciteit, geldt de relatie ook voor de operationele capaciteit. Figuur 19 geeft een indruk van doorbraak van verschillende kationen in een kolomproef met clinoptiloliet.



Figuur 19: Effect van de watersamenstelling op de uitwisselingscapaciteit voor ammonium [McLaren *et al.*, 1973].

Gebruikmakend van de selectiviteitscoëfficiënten (verkrijgbaar uit isothermen) is het mogelijk de fractie te berekenen van de totale capaciteit die door ammoniumionen bezet wordt. Voorwaarde is dat evenwicht bereikt is en de beginconcentratie van alle kationen bekend is; zie ondermeer [McLaren *et al.*, 1973].

Figuur 20 geeft de selectiviteitscoëfficiënt (hier aangeduid als α) voor ammonium tegen de concentraties van natrium, kalium, calcium en magnesium voor clinoptiloliet. De grafiek laat zien dat clinoptiloliet selectief is voor ammonium ($\alpha > 1$) ten opzichte van alle ionen behalve kalium ($\alpha < 1$).



Figuur 20: Selectiviteitscoëfficiënt voor ammonium in concurrentie met kalium, natrium, calcium en magnesium [Jørgensen *et al.*, 1993].

Er is weinig bekend over de kationensamenstelling van afvalwater in Nederland. Voor experimenteel onderzoek [de la Torre, 1999] is de compositie van kationen in het effluent van de rwzi in Berkel (ZH) onderzocht. Het zuiveringsproces op rwzi Berkel bestaat uit: voorbezinking, nitrificatie-denitrificatie en nabezinking. De samenstelling is weergegeven in tabel 9.

Tabel 9: Influentkarakteristieken van het effluent van rwzi Berkel [de la Torre, 1999].

	datum	20-01	08-02	17-02	23-02	04-03	06-03	gemiddeld
kation (mg/l)	1999	1999	1999	1999	1999	1999	1999	
ammonium ($\text{NH}_4^+\text{-N}$)	6	14	10	6	7	7	8	
kalium (K^+)	25	21	23	12	16	19	19	
natrium (Na^+)	85	80	95	55	60	70	74	
calcium (Ca^{2+})	140	90	110	75	110	110	106	
magnesium (Mg^{2+})	17	13	16	10	14	15	14	
ionsterkte (mmol/l)	10,71	7,96	9,44	6,08	8,34	8,68	8,5	

Effluentconcentratie van ammonium, doorbraakpunt

Het doorbraakpunt wordt bepaald door de gewenste ammoniumconcentratie in het effluent. Met ionenwisseling is het doorbraakpunt tot op hele lage concentraties goed te sturen. De huidige wettelijke eisen betreffende de lozing van ammonium op oppervlaktewater geven voor N_{tot} maximaal 10 mgN/l. Bovendien wordt hergebruik van afvalwater als bijvoorbeeld industriewater steeds belangrijker. Lage ammoniumgehalten tot maximaal 1 mg $\text{NH}_4^+\text{-N/l}$ zijn daarbij geen uitzondering.

Diepte van het ionenwisselaarsbed, diameter

De diepte van het bed is van belang bij kolomproeven. Een toename van de bedhoogte bij gelijkblijvende diameter doet de doorbraakcapaciteit en totale capaciteit toenemen. Bij ionenwisselaars met een hoge affiniteit voor ammonium is het uitwisselingsfront scherp begrensd. De doorbraakcurve DCE (zie figuur 15) zal in zijn geheel naar rechts verschuiven als de bedhoogte

toeneemt. Is de selectiviteit voor ammonium laag, dan wordt het front dispers. De doorbraak-curve schuift naar rechts en wordt vlakker. Bij een dispers front is het belangrijk het bed niet te ondiep te kiezen.

Een dieper bed betekent ook een groter drukverlies en de aanschaf van een groter volume ionenwisselaar. Hoge weerstand leidt tot lage productie of hoge stroomsnelheden. Door leveranciers worden soms bedhoogtes aanbevolen; op praktijkschaal variëren de bedhoogtes van 0,8 tot 6 m. Een gangbare hoogte voor harsen is 1-3 m [Schweitzer, 1997]. Op laboratoriumschaal worden meestal kleine kolommen (ø 2,5-3,5 cm) met 150-200 ml ionenwisselaar gebruikt. De bedhoogte is dan 20-30 cm. In te smalle kolommen kan een slechte waterverdeling optreden vanwege wandeffecten, met name wanneer de korreldiameter groot is. Wandeffecten worden significant wanneer de diameter van de kolom kleiner is dan dertig keer de korreldiameter.

pH

De ionische vorm van de ionenwisselaar (vnl. harsen) is afhankelijk van de pH, alsmede de configuratie van de kationen. Als de pH afneemt ontstaat er competitie tussen de ammonium- en waterstofionen. Bij hoge pH gaat ammonium over in de ammoniakvorm onder afgifte van een waterstofion: $\text{NH}_4^+ \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}^+$

Koon en Kaufman [Koon *et al.*, 1975] voerden kolomproeven uit waarbij de kationensamenstelling gelijk bleef en de pH varieerde. Bij een pH van 4 tot 8 werden de grootste ammoniumcapaciteiten gevonden, met een optimum bij pH 6. De capaciteit nam drastisch af bij hogere pH.

Een pH buiten de range van 4 tot 8 brengt schade toe aan het kristalrooster van zeolieten. Harsen daarentegen zijn goed bestand tegen extreme pH-waarden. Bij hoge pH-waarden kan neerslag van kalk of calciumsulfaat voorkomen.

Temperatuur

De temperatuur van het afvalwater heeft in principe invloed op het ionenwisselingsevenwicht en de uitwisselingskinetiek. De thermodynamische evenwicht-temperatuur-relatie wordt gegeven door het verband tussen de evenwichtsconstante en de verandering van de Gibbs-energie:

$$\Delta G^0(T) = -R \cdot T \cdot \ln K \quad (\text{in J})$$

met: ΔG^0 = Gibbsenergie (J)
 R = molaire gasconstante (J/(kmol.K))
 T = temperatuur (K)
 K = evenwichtsconstante

De evenwichtsconstante is omgekeerd evenredig met de temperatuur; dit betekent dat een afname van de temperatuur een toename van de evenwichtsconstante tot gevolg heeft. Als de selectiviteitscoëfficiënten (K , evenwichtsconstante) voor ammonium in een oplossing groot zijn, zoals voor de kationenparen $\text{NH}_4^+ - \text{Ca}^{2+}$ en $\text{NH}_4^+ - \text{Mg}^{2+}$, zal een lagere temperatuur de ammoniumcapaciteit doen toenemen. Voor kationenparen met selectiviteitscoëfficiënten dichtbij 1 ($K_{\text{NH}_4^+}^{\text{Na}^+}$, $K_{\text{NH}_4^+}^{\text{K}^+}$) is de verandering in capaciteit niet merkbaar [McLaren *et al.*, 1973]. Uit hetzelfde onderzoek blijkt daarentegen ook dat een temperatuurverhoging bij lage ammoniumconcentraties (14 mg $\text{NH}_4^+ - \text{N/l}$) geen capaciteitsverandering teweeg brengt, maar dat bij hoge concentraties (70 mg $\text{NH}_4^+ - \text{N/l}$) een toename (!) merkbaar is. Dit is te verklaren met de uitwisselingskinetiek. De kinetische uitwisselingsnelheid is evenredig met de temperatuur als poriëndiffusie de snelheidsbepalende stap is. De toename in capaciteit door verandering in het evenwicht kan op deze manier teniet gedaan worden door een afnemende diffusiesnelheid bij afname in temperatuur. In het algemeen kan gesteld worden dat temperatuurseffecten te verwaarlozen zijn voor temperaturen variërend van 2 tot 23 °C.

Opmerking: wanneer een sterk zuur hars in contact wordt gebracht met een natronloogoplossing kan plotselinge warmteontwikkeling ontstaan (thermochemisch).

Voorbehandeling van de ionenwisselaar

Voordat de ionenwisselaar wordt gebruikt, kan deze thermisch worden behandeld en/of worden gespoeld met zoute en zure oplossingen. Volgens Semmens [Semmens, 1988] is de voorbehandeling belangrijk en verhoogt het de capaciteit van de ionenwisselaar. Haralambous [Haralambous *et al.*, 1992] meent dat voorbehandelen helpt de capaciteit te vergroten, maar dat de ionenwisselaar na enkele cycli vanzelf wordt geconditioneerd. Jørgensen [Jørgensen *et al.*, 1976] komt tot dezelfde conclusie en stelt vast dat de capaciteit toeneemt tot vijf regeneratiecycli (clinoptiloliet met natronloog) en daarna constant blijft. Het capaciteitsverschil tussen de eerste en laatste cyclus is ca 40%. Korobchanskii [Korobchanskii *et al.*, 1987] onderzocht verschillende voorbehandelingsmethoden. Verhitting vermindert de capaciteit met 4%, spoelen en behandeling met zuur (0,1 N HCl) verbetert de capaciteit met 2% en door een behandeling met zuur en zout (0,1 N HCl en 1 N NaCl) neemt de capaciteit 4% toe.

4.2 TERUGSPOELEN

Terugspoelen gebeurt in opwaartse richting (dus tegengesteld aan de beladingsstroomrichting) met leidingwater of ionenwisselingseffluent. Zowel aan het einde van de beladingsfase als de regeneratiefase wordt de ionenwisselaar teruggespoeld. Na de beladingsfase worden zwevende stof, bacteriën en luchtbelletjes die zich in het bed verzameld hebben, uitgespoeld. Hierbij expandeert het filterbed ca 30%. De opgehoopte deeltjes doen de filterweerstand toenemen en kunnen voor hoge drukval over het bed zorgen. Bij harsen is het belangrijk dat kapotte harsbolletjes uitgespoeld worden omdat deze vanwege de onregelmatige vorm voor een extra drukval over het bed zorgen. Ook kanalen waar voorkeursstroming kan optreden worden op deze manier verwijderd. Na de regeneratiefase wordt de resterende regeneratievloei stof weggespoeld. Dit vermindert de kans op lekkage van ammonium; de ionenwisselaar neemt geen ammonium op in de beladingsfase zolang er nog een hoge concentratie natrium aanwezig is. Wanneer in één kolom meerdere soorten ionenwisselaar gebruikt worden, kan het terugspoelen nodig zijn voor het aanbrengen van eventuele gradaties in het bed.

4.3 REGENERATIE

Een ionenwisselaar moet geregenereerd worden wanneer doorbraak optreedt. Regeneratie is het omgekeerde van het beladen van de ionenwisselaar en voor de ontlading van een kationenwisselaar geldt: $RNH_4 + Na^+ \rightarrow RNa + NH_4^+$.

De natriumionen die oorspronkelijk op de wisselaar aanwezig waren, nemen hun plaats op de ionenwisselaar weer in en de ammoniumionen gaan in oplossing. Door een hogere concentratie van de regeneratievloei stof is deze uitwisseling mogelijk ondanks de geringere affiniteit voor natrium. Om de stikstof uit de regeneratievloei stof te verwijderen wordt deze op gegeven momenten onttrokken aan het regeneratieproces. Daarna vindt behandeling plaats op biologische of fysisch-chemische wijze. In hoofdstuk 6 wordt dieper ingegaan op de verschillende brijnbehandelingsmethoden.

In de praktijk is het onmogelijk om alle ionen terug te wisselen, vanwege de grote hoeveelheden regeneratievloei stof die daar voor nodig zijn. In de praktijk wordt de operationele capaciteit dus niet geheel hersteld. Het regeneratierendement kan worden weergegeven in procenten en zegt iets over de operationele capaciteit die in de volgende beladingscyclus haalbaar is:

$$\text{regeneratierendement} = \frac{\text{regeneratievloei stof verbruikt (eq)}}{\text{regeneratievloei stof gepasseerd door kolom (eq)}} \quad (\%)$$

Per cyclus gaat een deel van de regeneratievloei stof verloren door verdunning. Dit kan geminimaliseerd worden door het ionenwisselaarsbed te ontwateren voordat de regeneratievloei stof er doorheen gaat stromen. De kwaliteit van de regeneratievloei stof gaat achteruit door de vervuiling met andere kationen, hetgeen een vermindering van de ionenwisselingscapaciteit tot gevolg heeft. In de regeneratievloei stof vindt een accumulatie plaats van kationen die een grote affiniteit met de ionenwisselaar hebben, zoals K^+ en Ca^{2+} . Deze concurreren tijdens de regeneratie met Na^+ -ionen en kunnen een plaats op het zeoliet innemen. Het capaciteitsverlies voor Bulgars clinoptiloliet geregenereerd met natriumchloride is volgens Beler-Baykal 10% na 10 regeneratiecycli [Beler-Baykal, 1997].

Regeneratievloei stoffen

Behalve het veelgebruikte natriumchloride kunnen ook andere zoute of zure oplossingen als regeneratievloei stof worden toegepast. Regeneratievloei stoffen die in de literatuur worden genoemd zijn: $NaNO_3$ [Semmens, 1979], $CaCl_2$ aangevuld met $Ca(OH)_2$ of $NaOH$ [Koon *et al.*, 1975 en Mercer *et al.*, 1970], KCl [Kalló, 1993], HCl en H_2SO_4 .

Zoutoplossingen

worden verreweg het meest gebruikt. Deze tasten de zeolietmaterialen niet aan en bijkomende voordelen zijn de lage kosten en hanteerbaarheid. Een nadeel is de verhoging van de zoutconcentratie in het rwzi-effluent door de belading, brijnbehandeling en het uitspoelen van resten regeneratievloei stof. Wanneer gebruik wordt gemaakt van een calciumzout is neerslag van $CaCO_3$ of $Ca(OH)_2$ mogelijk bij een hogere pH dan 8,3. Dit zal een vermindering van de uitwisselingscapaciteit tot gevolg hebben. Voor regeneratie van harsen wordt soms zwavelzuur (H_2SO_4) gebruikt, waarbij neerslag van calciumsulfaat $CaSO_4$ kan optreden. Regeneratie met calciumionen geeft een snellere doorbraak en langzamere regeneratie dan regeneratie met natriumionen die een hogere uitwisselingsnelheid hebben [Mercer *et al.*, 1970]. Natuurlijke zeolieten hebben een hogere affiniteit voor kalium (K^+) dan voor natrium of ammonium. Regeneratie met kalium kan tot gevolg hebben dat kaliumionen permanent in het rooster achterblijven en dat de uitwisselingscapaciteit voor ammoniumionen blijvend afneemt. Hetzelfde geldt in sommige gevallen voor calcium (Ca^{2+}).

Op twee plaatsen in de literatuur [Liberti *et al.*, 1981 en Wilf *et al.*, 1980] wordt melding gemaakt van **regeneratie met zeewater**. Concrete resultaten worden niet genoemd, maar wel dat het regeneratieproces goed verloopt. Het zeewater uit de Rode Zee bevat in totaal 42 g/l aan opgeloste zouten, waarvan 13,3 g/l natrium en 0,5 g/l calcium [Wilf *et al.*, 1980]. Zeewater is indien beschikbaar natuurlijk een goedkope oplossing.

Sterke zuren (pH 2 tot 4) worden gebruikt voor de regeneratie van harsen, maar niet voor de regeneratie van zeolieten vanwege de dealuminisering van het kristalrooster. Met het oog op de navolgende brijnbehandeling (biologisch pH 7, strippen pH 12) moet de regeneratievloei stof na gebruik geneutraliseerd worden. Economisch gezien is het werken met zuren kostbaar omdat de pH extra gecorrigeerd moet worden in vergelijking met regeneratie met een zoutoplossing. Regeneratie met natronloog ($NaOH$) lijkt aantrekkelijk, vooral wanneer de pH van het brijn toch verhoogd moet worden zoals bij brijnbehandeling door strippen. Echter, ook een hoge pH (>8,5) tast het kristalrooster van zeolieten aan. Voor harsen is natronloog geen probleem. Het gebruik van sterke zuren op de rwzi brengt meer risico met zich mee dan de toepassing van zouten. In de literatuur zijn geen resultaten gevonden van de regeneratie van een ammoniumbeladen hars met zuren.

In het algemeen worden natriumzouten gebruikt voor regeneratie. De ionenwisselaar heeft een lage affiniteit voor natrium. Daarom maakt een ionenwisselaar in de Na^+ -vorm de opname van andere, meer geliefde, ionen gemakkelijker. Als regeneratievloei stof wordt daarom vaak een

natriumchlorideoplossing (NaCl) gekozen. Natriumchloride is goedkoop en gemakkelijk op te lossen. De chloride-ionen hebben geen invloed op het regeneratieproces.

Optimaal gebruik van de regeneratievloeistof

Het gebruik van de regeneratievloeistof kan men op twee manieren optimaliseren. Ten eerste kan de hoeveelheid te gebruiken regeneratievloeistof zo klein mogelijk worden gehouden. Ten tweede loont het de moeite een zo hoog mogelijke ammoniumconcentratie in de regeneratievloeistof te krijgen waardoor het te behandelen volume van het brijn zo klein mogelijk blijft.

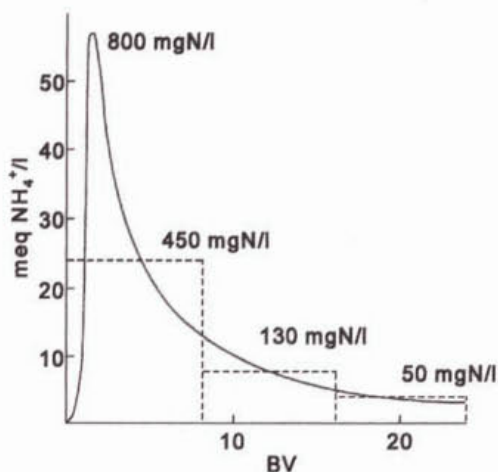
In de praktijk bestaan hier drie verschillende manieren voor:

1. verdeling van regeneratievloeistof in fracties en behandeling van de hoofdfractie;
2. hergebruik van de regeneratievloeistof gedurende meerdere ionenwisselingscycli;
3. verwijdering van ammonium NH_4^+ , of omzetting tot nitraat NO_3^- .

Uit duurzaamheidsoogpunt wordt er naar gestreefd de regeneratievloeistof zo efficiënt mogelijk en bij meerdere regeneratiecycli te gebruiken. Sommige regeneratievloeistoffen kunnen pas worden hergebruikt nadat ze in een brijnbehandelingsstap ontdaan zijn van ammonium. Hierbij wordt bijvoorbeeld gedacht aan een brijn bestaande uit een zoutoplossing met een hoge ammoniumconcentratie. De zoutoplossing wordt door middel van strippen van de ammonium ontdaan en kan na neutralisatie van de pH weer worden gebruikt als regeneratievloeistof.

1) Verdeling van regeneratievloeistof in fracties en behandeling van de hoofdfractie

Regeneratie wordt vaak uitgevoerd met twee of meer opeenvolgende fracties van een regeneratievloeistof; zie figuur 21 voor een voorbeeld van regeneratie in drie fracties met natriumchloride. De laatste twee fracties worden direct gerecycled na eventuele correctie en hergebruikt voor toekomstige regeneratie. De eerste fractie, de hoofdfractie, die ca 65-70% van de uitgewisselde ammoniumionen bevat, wordt verder behandeld [Liberti *et al.*, 1981 en Booker *et al.*, 1996]. De grens tussen hoofdfractie en tweede fractie ligt grofweg op één derde van het totale aantal benodigde bedvolumes.



Figuur 21: Regeneratie in fasen, de gestreepte lijn geeft de gemiddelde NH_4^+ -N concentratie weer in iedere 8 bedvolumes regeneratievloeistof [Liberti 1982].

Door procesoptimalisatie wordt geprobeerd zoveel mogelijk stikstof in een zo klein mogelijk volume te 'vangen' om het na te behandelen volume zo klein mogelijk te houden. Dit wordt ondermeer bereikt door een zo scherp mogelijk piek te creëren in de regeneratiecurve, dus in de eerste paar bedvolumes (de hoofdfractie). Concentraties van ca 500 mg/l in de hoofdfractie zijn dan mogelijk. De vorm van de piek is afhankelijk van de zoutconcentratie en regeneratiesnelheid. De fracties die gerecycled worden zonder

ammoniumverwijdering bevatten een ammoniumconcentratie van 130 tot 50 mg N/l. Deze concentraties tasten de regeneratiecapaciteit niet aan [Liberti, 1982; Booker *et al.*, 1996 en de la Torre, 1999]; volgens Mercer [Mercer *et al.*, 1970] is dit echter maximaal 14 mg/l.

- 2) *Hergebruik van de regeneratievloeistof gedurende meerdere ionenwisselingscycli*
Voor de regeneratie wordt een bepaald volume regeneratievloeistof gebruikt dat in zijn geheel opgevangen wordt. Dit volume bevat ammoniumionen en andere kationen. Uit onderzoek blijkt [de la Torre, 1999] dat een ammoniumconcentratie hoger dan 300 mg/l de regeneratie en belading hindert, ondanks dat de natriumconcentratie 29 g/l bedraagt. In dat geval nam de ammoniumconcentratie per regeneratiecyclus ca 100 mg/l toe, de operationele capaciteit was na de vijfde cyclus afgenomen met 30%.
- 3) *Verwijdering van ammonium NH_4^+ , of omzetting tot nitraat NO_3^-*
Bij hergebruik zal tegelijkertijd met of na de regeneratiefase het ammonium uit de regeneratievloeistof verwijderd moeten worden. Hierdoor is de regeneratievloeistof direct weer te gebruiken. Dit is op een biologische manier te bewerkstelligen door op microbiologische wijze ammonium om te laten zetten in nitraat. Het nitraat hindert de regeneratie niet. Toevoeging aan de regeneratievloeistof van bicarbonaat kan nodig zijn om het water te bufferen. Regelmatig zal water moeten worden afgetapt om de kationenconcentratie niet te hoog te laten worden; dit water moet immers gedenitrificeerd worden. Ook is het mogelijk om de regeneratievloeistof fysisch-chemisch te behandelen door middel van strippen. De ammoniumconcentratie wordt omlaag gebracht tot minder dan 300 mg/l.

Opmerking

Het is niet mogelijk om de ammoniumconcentratie van een brijn te verhogen door het brijn nogmaals over een ionenwisselaar te sturen en deze vervolgens weer te regenereren. De tweede ionenwisselingsstap zal niet werken vanwege de hoge zoutconcentratie van het eerste brijn. De natriumionen zullen worden geprefereerd boven de ammoniumionen.

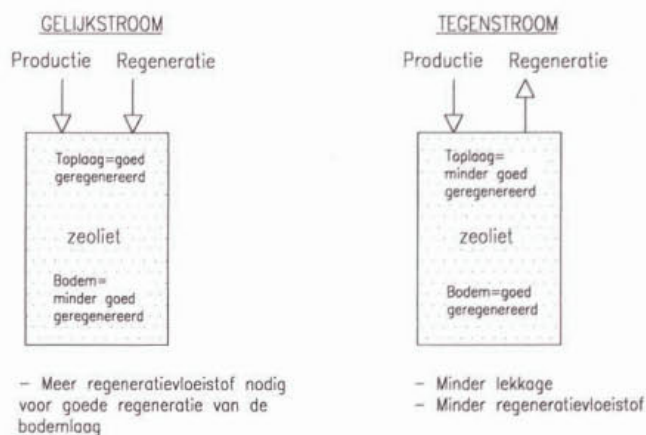
Tijdens regeneratie neemt de natriumconcentratie van de regeneratievloeistof af door uitwisseling tegen ammoniumionen. Bovendien blijft een deel van de regeneratievloeistof in de poriën van het bed achter en wordt met het spoelwater weggespoeld. Liberti [Liberti *et al.*, 1981] geeft aan dat per regeneratiecyclus 10% natriumchloride verloren gaat vanwege uitwisseling, verdunning, accumulatie van kationen, etc. Uit eigen onderzoek (zie hoofdstuk 7) blijkt dit 5% te zijn. Deze percentages hebben echter betrekking op laboratoriumexperimenten en kunnen op praktijkschaal lager uitvallen.

Stroomrichting tijdens regeneratie

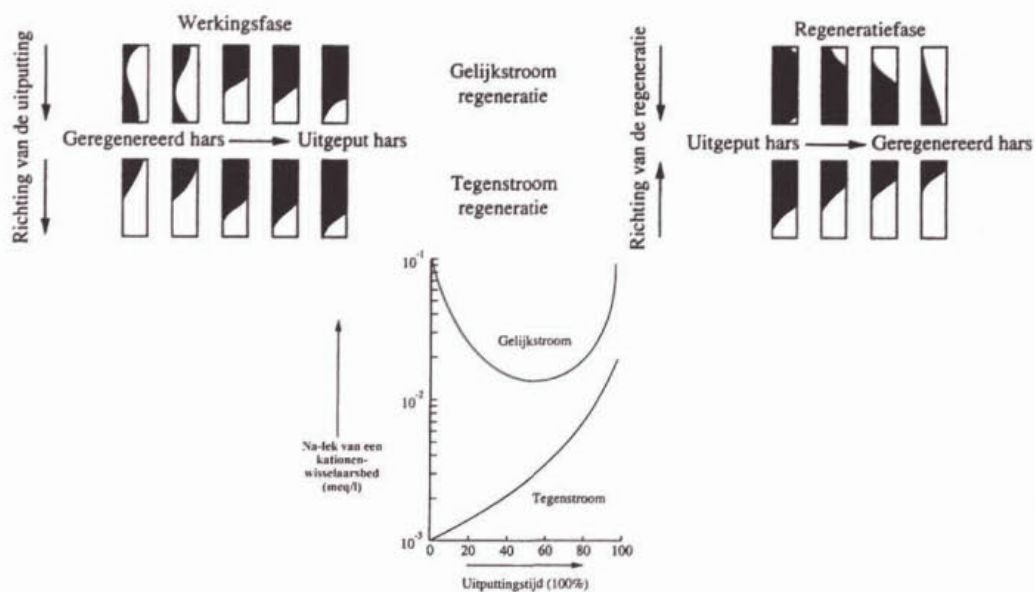
De stroomrichting van de regeneratievloeistof is belangrijk. Dit kan in gelijkstroom of tegenstroom zijn met de stroomrichting in de beladingsfase (zie figuur 22).

Bij belading met neerwaartse stroomrichting is de kwaliteit van het geproduceerde water afhankelijk van de kwaliteit van de bodemlaag. In een **gelijkstroomopstelling**, waarbij de stroomrichting en in de beladings- en regeneratiefase hetzelfde zijn (neerwaarts), wordt de bovenlaag van het bed goed geregenereerd omdat deze continu in contact is met verse regeneratievloeistof. Een groot nadeel van deze methode is echter dat de onderste lagen van de ionenwisselaar niet volledig worden geregenereerd, tenzij er veel regeneratievloeistof wordt gebruikt. De regeneratievloeistof is onderin het bed reeds gedeeltelijk verbruikt omdat het in contact is geweest met het hele bed. Een slecht geregenereerde bodemlaag leidt tot lekkage.

Bij **tegenstroomregeneratie** zijn de stroomrichtingen in de beladings- en regeneratiefase tegengesteld aan elkaar. Bij een neerwaartse beladingsfase komt de bodemlaag in de regeneratiefase in contact met zuivere regeneratievloeistof en wordt dus volledig geregenereerd. Dit minimaliseert de ionenlekkage. De benodigde hoeveelheid regeneratievloeistof is minder dan bij gelijkstroomregeneratie. De bovenste lagen van het bed worden daarentegen niet helemaal geregenereerd, maar ionenlekkage wordt opgevangen door de volledig geregenereerde lagen eronder. Deze principes worden geïllustreerd door figuur 22 en 23. Het is eventueel mogelijk om het terugspoelen na de tegenstroomregeneratie achterwege te laten om het mengen van het ionenwisselingsbed te voorkomen.



Figuur 22: Stroomrichting van de regeneratievloeistof; gelijkstroom links, tegenstroom rechts.



Figuur 23: Gelijk- en tegenstroomregeneratie. In de bovenste afbeelding wordt het beladen gedeelte van de kolom zwart weergegeven [Smolders, 1992].

pH

Met natronloog (NaOH) en calciumhydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$ kan de pH van de regeneratievloeistof omhoog worden gebracht. Een hoge pH (12,5) is volgens Koon en Kaufman [Koon *et al.*, 1975] effectiever dan een lagere pH. De regeneratiecurves vertonen dan een scherpere en hogere piek. Nadelen van de hoge pH zijn de aantasting van het kristalrooster van zeolieten en de hoge kosten voor chemicaliën. Natronloog wordt verbruikt omdat het ammonium-ammoniak evenwicht verschuift bij een hoge pH, waardoor waterstofionen met hydroxide-ionen worden geneutraliseerd. Een voordeel van de hoge pH is het gemak waarmee ammoniak uit de regeneratievloeistof is te strippen.

De keuze van pH hangt af van de ionenwisselaar die wordt gebruikt en de verdere behandeling van de regeneratievloeistof, bij voorkeur voor hergebruik. Bij erg hoge of lage pH is een biologische behandeling uitgesloten.

Concentratie van de regeneratievloeistof

Uit meerdere onderzoeken blijkt dat hoe hoger de natriumconcentratie in de regeneratievloeistof is, des te sneller is de regeneratie. Dit volgt ook uit de ionenwisselingskinetiek.

De zoutconcentratie wordt eventueel beperkt door de navolgende behandelingsmethode van de regeneratievloeistof. Voor biologische behandeling mag de zoutconcentratie niet hoger zijn dan 20 g Na^+ /l. Voor fysisch-chemische nabehandeling is in principe de oplosbaarheid van het zout de grens. Gezien het feit dat de kosten voor zoutverlies nogal kunnen oplopen bij hoge concentraties en het effect van een hogere zoutconcentratie daar niet tegenop weegt, wordt een concentratie tussen 20 en 40 g Na^+ /l aanbevolen.

Koon en Kaufman [Koon *et al.*, 1975] concludeerden dat een toename van de natriumconcentratie boven een bepaalde waarde bij een zekere pH geen effect had op het benodigde volume. Bij een pH van 12 had een toename van de zoutconcentratie boven 12 g NaCl/l geen effect, voor een pH van 11 en een zoutconcentratie van 20 g NaCl/l gold hetzelfde.

Debiet door de kolom

Om een voldoende lange contacttijd te halen wordt het debiet bij regeneratie soms lager gehouden dan het debiet bij belading. Volgens Jørgensen [Jørgensen *et al.*, 1993] is een debiet van 4-20 BV/h wenselijk.

4.4 IONENWISSELINGSINSTALLATIES

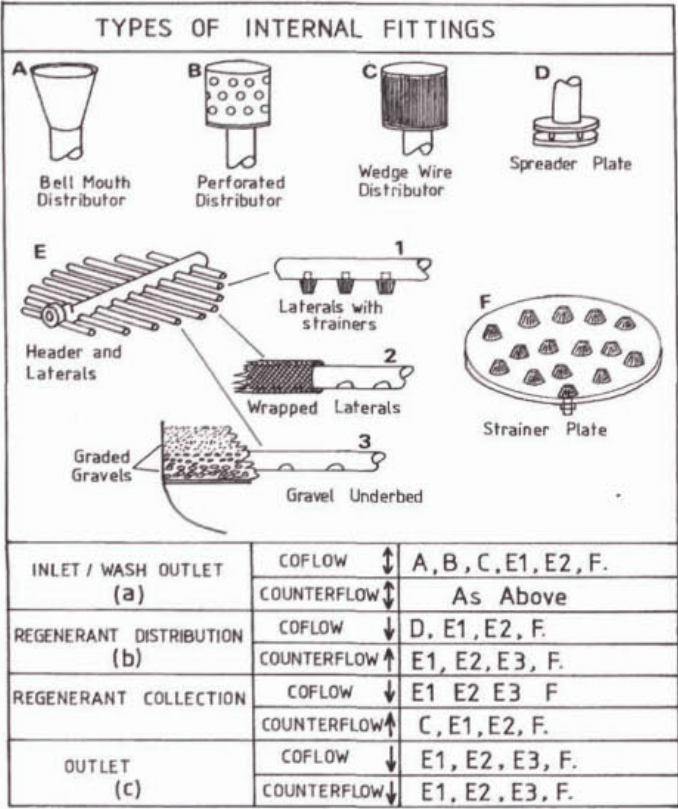
Er zijn verschillende ionenwisselingsinstallaties op de markt, als vast-bed of bewegend bed in een open of gesloten systeem, met gelijkstroom- of tegenstroomregeneratie. Een vastbed in verticale kolom-opstelling is de meest voorkomende procesconfiguratie voor ionenwisselaars. Gesloten systemen kunnen ook onder druk (350-700 kPa) worden bedreven, wat slechts bij industriële toepassingen voorkomt.

Voor afvalwaterzuivering worden open vast-bedsystemen het meest toegepast, in het algemeen vergelijkbaar met snelfilters en actiefkoolinstallaties. Voor grote volumestromen worden betonnen bakken, gevuld met ionenwisselingsmateriaal (fixed bed) als meest economisch beschouwd. Kleinere volumestromen kunnen worden behandeld in ionenwisselingsinstallaties, uitgevoerd als stalen cilindrische kolommen met een ionenwisselaarsbed.

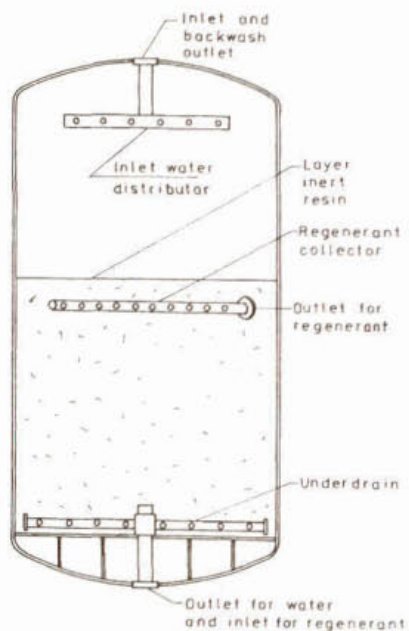
In de praktijk is het van cruciaal belang dat afvalwater en de regeneratievloeistof gelijkmatig over het ionenwisselingsbed worden verdeeld en daarbij ook gelijkmatig worden opgevangen (plug flow). Om dit te bewerkstelligen moet een goed verdeelsysteem worden toegepast.

Daarvoor zijn verschillende systemen op de markt; zie figuur 24. De regeneratie kan in gelijkstroom of tegenstroom plaatsvinden, waarbij tegenstroomregeneratie een betrouwbaarder resultaat geeft. Een belangrijk aspect bij tegenstroomregeneratie is de stabiliteit van het ionenwisselaarsbed bij opwaartse doorstroming. Gezien het feit dat het ionenwisselingsmateriaal tamelijk licht is, moet uitspoelen van materiaal worden tegengegaan. Dit kan door overhoogte of met water- of luchtdruk in een gesloten systeem. Meer informatie hierover is te vinden in [Bolto *et al.*, 1987] en [Harland, 1994]. Figuur 25 geeft een indruk van het ontwerp van een ionenwisselingskolom.

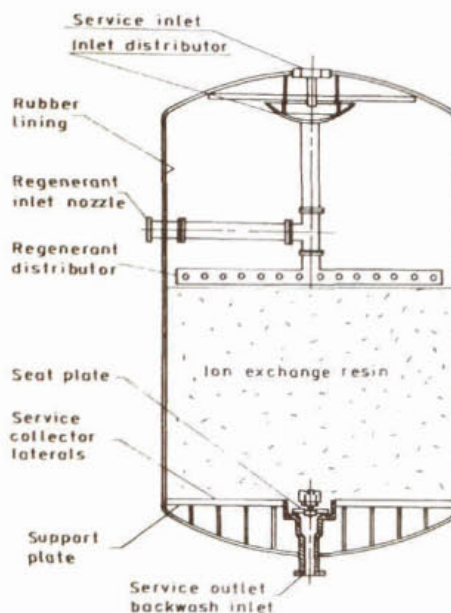
Voor industriële toepassingen worden ook gemengde bedden gebruikt (een laag anionenwisselaar op een laag kationenwisselaar of andersom). Er wordt dan tussen de twee lagen een verdeel- en verzamelstelsel geplaatst voor de anionische of kationische regeneratievloeistof (figuur 26a). Ook zijn er verschillende geavanceerde installaties (vaak gevuld met harsen) die continu worden bedreven; de Higgins contactor (figuur 26b) is hier een voorbeeld van.



Figuur 24: Waterinzamel- en waterverdeelsystemen [Harland, 1994].

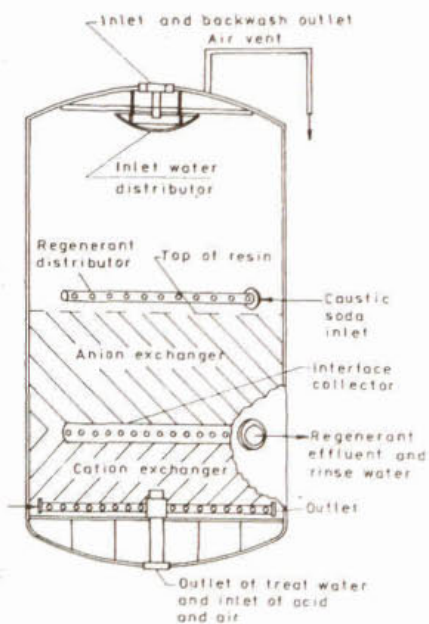


tegenstroom

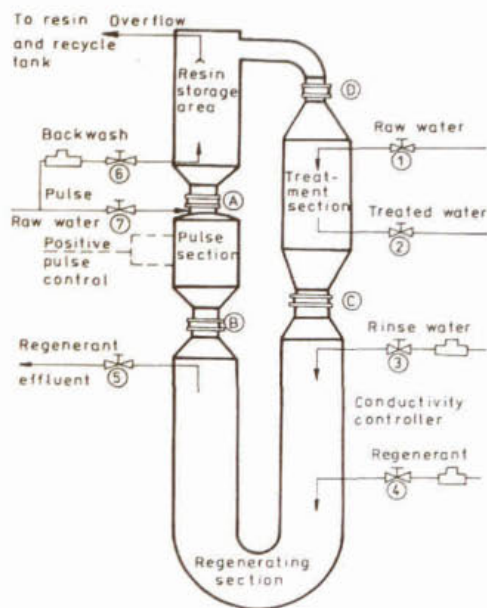


gelijkstroom

Figuur 25: Voorbeelden van ionenwisselingskolommen [Bolto *et al.*, 1987].



a: gemengdbedkolom



b: Higgins contactor
(water: , hars: )

Figuur 26: Voorbeelden van ionenwisselinstallaties voor industrieel gebruik [Bolto *et al.*, 1987].

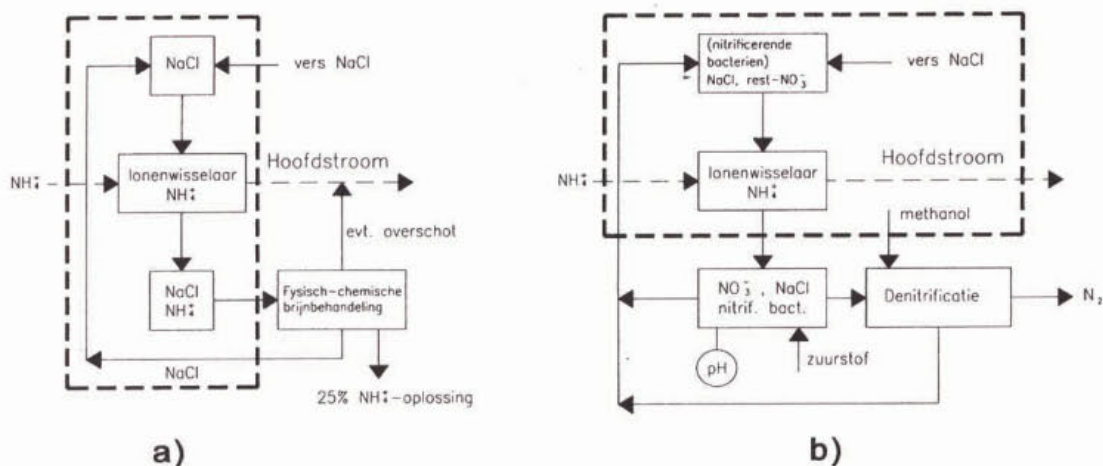
5 REGENERATIE EN BRIJNBEHANDELING

In dit hoofdstuk staan regeneratie en brijnbehandeling centraal. Aan de interactie tussen deze twee processtappen wordt in de literatuur vaak voorbijgegaan en wel onterecht, omdat de regeneratie grote invloed heeft op het type brijnbehandeling. In dit hoofdstuk worden verschillende regeneratiemethodes en mogelijkheden van brijnbehandeling besproken. Uiteindelijk worden combinaties van regeneratie- en brijnbehandelingsmethoden beschreven en uitgewerkt.

Factoren die het regeneratieproces beïnvloeden zijn de ammoniumconcentratie van de regeneratievloeistof, pH, temperatuur en de aanwezigheid van concurrerende kationen in de oplossing. Zowel de selectiviteit als de capaciteit van de ionenwisselaar in de beladingsfase worden hierdoor beïnvloed. De brijnbehandeling is vooral afhankelijk van pH en temperatuur.

De regeneratievloeistof recirculeert in het proces. Na regeneratie wordt tijdelijk een deel van de ammoniumrijke regeneratievloeistof onttrokken (het brijn) om behandeld te worden. Er worden globaal twee soorten regeneratie onderscheiden (zie ook figuur 27):

- **regeneratie met fysisch-chemische brijnbehandeling:** het doel van de regeneratie is een brijn met een zo klein mogelijk volume en diensgevolge een hoge ammoniumconcentratie als uitgangspunt voor fysisch-chemische brijnbehandeling. Het resultaat van de fysisch-chemische brijnbehandeling is een geconcentreerde oplossing van een ammoniumzout of ammoniakaal water;
- **regeneratie met biologische brijnbehandeling:** na regeneratie wordt het ammonium in de regeneratievloeistof door nitrificeerders en denitrificeerders omgezet in stikstofgas. De regeneratievloeistof kan zowel na nitrificatie als na denitrificatie hergebruikt worden. De regeneratievloeistof mag niet schadelijk zijn voor de bacteriën.



Figuur 27: Regeneratie en brijnbehandeling (binnen de gestreepte lijn: het regeneratieproces).

- regeneratie met een NaCl -oplossing, gevolgd door een fysisch-chemische brijnbehandeling;
- regeneratie met nitrificerend slib en een NaCl -oplossing, gevolgd door een biologische brijnbehandeling.

Voor de volledigheid wordt ook nog kort ingegaan op regeneratietechnieken als:

- CARIX;
- Regeneratie met EDTA;
- Thermische regeneratie.

Deze technieken zijn op laboratoriumschaal beproefd, maar worden (nog) niet in de praktijk toegepast.

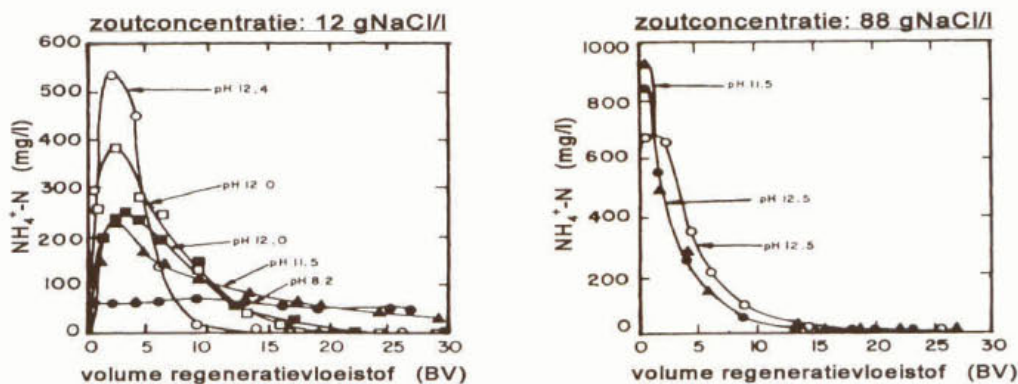
5.1 REGENERATIE EN FYSISCH-CHEMISCHE BRIJNBEHANDELING

De ionenwisselaar wordt geregenereerd met een geconcentreerde zoutoplossing of een zuur ten gunste van een fysisch-chemische brijnbehandeling. Het doel van de regeneratie is het verkrijgen van een klein volume geconcentreerde ammoniumoplossing. In een volgende stap wordt het ammonium fysisch-chemisch (bijvoorbeeld door strippen) uit de regeneratievloeistof verwijderd.

5.1.1 Procesparameters

Ammoniumconcentratie

Door regeneratie met geconcentreerde regeneratievloeistoffen zal worden geprobeerd een zo scherp en hoog mogelijke ammoniumpiek in het regeneratie-effluent te verkrijgen. De maximaal haalbare ammoniumconcentratie is beperkt en afhankelijk van de samenstelling van de regeneratievloeistof. Figuur 28 geeft voorbeelden van regeneratiediagrammen. Het linker diagram betreft regeneratiecurven bij regeneratie met een lage zoutconcentratie, het rechter diagram met een hoge zoutconcentratie. Wanneer de curven voor bijvoorbeeld pH 11,5 worden beschouwd, blijkt dat de ammoniumconcentratie van de rechter grafiek hoger is en de grafiek steiler verloopt. Het toegepaste regeneratievolume is 10 bedvolumes tegenover 30 BV. Het regeneratievolume is kleiner en de ammoniumconcentraties zijn dus hoger bij regeneratie met hogere zoutconcentraties.



Figuur 28: Regeneratiediagrammen; het verloop van de ammoniumconcentratie in het regeneratie-effluent afhankelijk van de pH en zoutconcentratie [Koon *et al.*, 1975].

pH

Er kan worden geregenereerd met zuren voor de uitwisseling van NH_4^+ tegen een H^+ , dit gebeurt alleen bij zure harsen. De pH van de zure regeneratievloeistof ligt tussen pH 2 en 4.

Zeolieten (nooit zure harsen) worden soms geregenereerd met basen, NaOH , Ca(OH)_2 of KOH , waarbij kan worden gesteld dat hoe hoger de pH, des te beter verloop van de regeneratie (zie figuur 28). Beter wil zeggen een hogere en scherpere ammoniumconcentratie-piek in het regeneratie-effluent en een regeneratie met minder bedvolumes. Het volgende evenwicht stelt zich in:



Bij pH-verhoging komt het evenwicht rechts te liggen. De ammoniumconcentratie van de regeneratievloeistof is lager, waardoor de uitwisseling sneller kan plaatsvinden. Door turbulentie kan ammoniak via de lucht aan het systeem ontsnappen; een luchtbehandeling kan dan nodig zijn.

De fysisch-chemische brijnbehandeling is gebaseerd op hetzelfde evenwicht. Door middel van een pH-verhoging wordt NH_4^+ naar de gasfase NH_3 overgebracht en is hierna makkelijker af te scheiden. Wordt bij de regeneratie de pH reeds verhoogd, dan spaart dat later chemicaliën. Helaas worden zeolieten echter aangetast bij een $\text{pH} > 8,5$ en kan regeneratie met basen beter achterwege worden gelaten. De pH en het zoutgehalte lijken bij een pH rond de 12 uitwisselbaar. Dit betekent dat een lagere pH en een hoger zoutgehalte hetzelfde effect geven als een hoge pH en een laag zoutgehalte [Koon *et al.*, 1975]. In plaats van een pH-verhoging kan het zoutgehalte van de regeneratievloeistof dus worden verhoogd.

Zoutconcentratie

Hoe hoger de zoutconcentratie, hoe steiler en hoger de piek in het regeneratie-effluent. De ionenwisseling bij hogere zoutconcentraties gaat sneller dan bij lagere concentraties waardoor minder bedvolumes nodig zijn. Het minimale aantal bedvolumes dat nodig is voor regeneratie is ca. 15 BV (zie figuur 28). De hoogste in de literatuur vermelde NaCl-concentratie is 88 g/l. De maximale oplosbaarheid voor NaCl is circa 360 g/l. In de literatuur worden geen maximale waarden voor het zoutgehalte genoemd. De oplosbaarheidscoëfficiënten dienen echter niet te worden overschreden.

Temperatuur

De temperatuur heeft invloed op de oplosbaarheid van ammonium in water. In koud water (10°C) is de oplosbaarheid circa 300 g/l en in warm water (60°C) ongeveer 760 g/l. Voor de oplosbaarheid van natrium geldt ongeveer 360 g/l en 390 g/l voor respectievelijk koud en warm water. De oplosbaarheid van beide ionen is ruim voldoende voor regeneratie.

5.1.2 Procesconfiguraties voor fysisch-chemische brijnbehandeling

Er zijn verschillende manieren van fysisch-chemische brijnbehandeling die aansluiten op de regeneratie:

- ammoniakstrippen;
- MAP, magnesiumammoniumfosfaatprecipitatie;
- Trans Membrane Chemo Sorption (TMCS);
- Fotokatalytische oxidatie.

In deze paragraaf worden deze technieken kort toegelicht en de belangrijkste parameters genoemd.

Ammoniakstrippen

Ammoniakstrippen is een succesvolle en beproefde techniek om ammonium uit waterstromen te verwijderen. Ammoniumgehalten tot < 10 mg/l in het effluent zijn mogelijk. Ammoniakstrippen vindt altijd plaats in combinatie met adsorptie of verbranding omdat ammoniak (gas) niet vrij naar de lucht mag worden afgevoerd. Het product is een ammoniumhoudende vloeistof zoals ammoniakaalwater, ammoniumnitraat of ammoniumchloride. Er bestaan verschillende uitvoeringsvormen van stripinstallaties; met gestorte losse pakking of vaste pakking. De striptoren worden meestal in tegenstroom bedreven.

Als voordelen van de ammoniakstripper worden wel genoemd: de compatibiliteit met andere processen, hoge verwijderingsgraad, hergebruik van stikstof en de makkelijke sturing van het proces. Een belangrijk nadeel is het gebruik van geconcentreerde zuren en basen. Base voor de pH-verhoging van het brijn en zuur voor de ontkalking van de striptoren. Voor de teruggewonnen stikstof dient een afzetmarkt te worden gevonden, hetgeen in het algemeen niet eenvoudig is.

Het strippen verloopt in twee stappen. Eerst wordt de pH van het brijn met behulp van calciumhydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) of natronloog (NaOH) verhoogd naar 10-12. Ammonium wordt hierbij omgezet naar ammoniak in oplossing:



Vervolgens wordt de ammoniak uit de oplossing gedreven doordat lucht in tegenfase door de vloeistof wordt geblazen. De ammoniak diffundeert van de waterfase naar de luchtfase totdat zich een evenwicht heeft ingesteld. Omdat de lucht continu wordt ververscht gaat het proces door tot (bijna) alle ammoniak uit de waterfase is verdreven. Het gestripte water wordt teruggebracht naar het regeneratievloeistofreservoir. De ammoniak wordt onderin een adsorptiekolom, een scrubber, geblazen en in tegenstroom met een zure oplossing in contact gebracht, bijvoorbeeld salpeterzuur HNO_3 waarbij ammoniumnitraat: (NH_4NO_3) wordt gevormd. Het ammoniumnitraat kan als grondstof dienen voor bijvoorbeeld een kunstmeststoffenproducent. De overgebleven luchtstroom wordt in een gesloten circuit teruggepompt naar de striptoren. Het is van belang dat de ammoniak zo volledig mogelijk uit de luchtstroom wordt verwijderd omdat ammoniak in de luchtstroom invloed heeft op het stripproces. Bij pH 3-3,5 van het scrubberzuur wordt vrijwel alle ammoniak uit de luchtstroom verwijderd.

Zowel de striptoren als de scrubber worden gevuld met vulmateriaal waardoor een groot contactoppervlak tussen lucht en vloeistof wordt gecreëerd. De toegepaste pakkingshoogte varieert van 3 tot 12 m. Het rendement van een striptoren bedraagt 80-95% en is afhankelijk van de verhouding lucht/water, de pH, de ammoniumconcentratie, de hoogte van de striptoren en het vulmateriaal, maar nagenoeg onafhankelijk van de ingangconcentratie van het ammonium. Een goede verdeling van het water over de doorsnede van de toren is belangrijk. De striptoren moet een aantal keren per jaar gewassen worden met zoutzuur om eventuele aanslag van calciumcarbonaat te verwijderen.

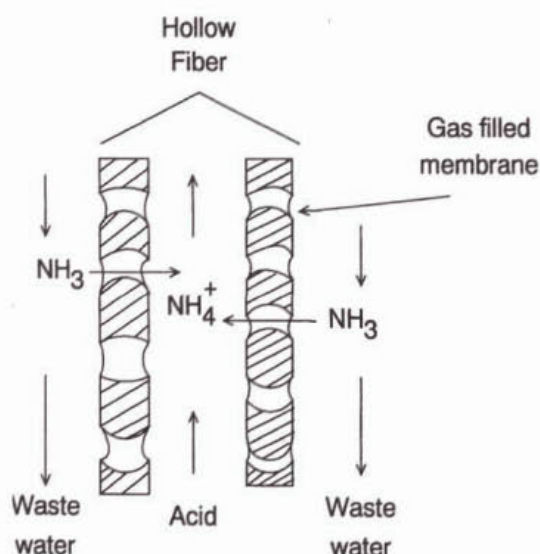
De lucht kan door natuurlijke ventilatie worden ververscht of met behulp van een ventilator. Naast strippen met lucht is ook strippen met stoom mogelijk. Bij grote volumes (veel stoom nodig) en lage watertemperaturen is dit echter kostbaar.

In plaats van het afvangen van ammoniak in een scrubber, kan de ammoniakhoudende lucht ook worden verbrand. Uit STOWA-onderzoek [STOWA, 1995a] blijkt dat het meest gunstige temperatuurtraject voor verbranding tussen 280 en 300 °C ligt. Bij deze temperatuur wordt voldaan aan de emissie-voorwaarden voor NO_x en wordt tevens een volledige NH_3 -verwijdering bereikt.

Praktijkvoorbeelden van stripinstallaties zijn in Scandinavië te vinden. Op de afvalwaterzuivering VEAS in Oslo, Noorwegen, wordt de rejectiewaterstroom van de kamerfilterpers (aansluitend op slibgisting) behandeld met een ammoniakstripper. Op de rwzi Ellinge in Eslöv, Zweden, wordt de rejectiewaterstroom uit de slibcentrifuges behandeld door twee striptorens in serie. Het onderhoud is berekend op 1-2 manuren per dag. Onderhoudsgevoelige delen zijn de pompen voor rejectiewater, base en zuur. Calciumcarbonaat, CaCO_3 , kan neerslaan in de striptoren waardoor het pakkingsmateriaal verstopt raakt. Regelmatig is spoeling met zuur nodig om dit te voorkomen. Exacte gegevens van deze stripinstallaties staan in appendix E tabel 41.

In tegenstelling tot het rejectiewater van deze praktijkinstallaties zal de regeneratievloeistof in het ionenwisselingsproces worden gerecirculeerd. Dit betekent dat het bufferend vermogen van de regeneratievloeistof na pH-verhoging en strippen erg laag is. De gerecirculeerde regeneratievloeistof bevat weinig kalk waardoor de toren zelden hoeft te worden ontkalkt. Bovendien zal de pH van de regeneratievloeistof tijdens het strippen niet verder omlaag gaan

Zowel het zwavelzuur als de brijnstroom worden over het membraan gerecirculeerd tot de gewenste ammoniumconcentratie in beide stromen bereikt is. Figuur 29 geeft een overzicht van het TMCS-proces.



Figuur 29: Het principe van Trans Membrane Chemo Sorption [Klaassens *et al.*, 1996].

Schaalvergroting van dit compacte proces is gemakkelijk toe te passen door extra membraanmodules te plaatsen. Tijdens testen is geen biofouling geconstateerd. De temperatuur van het afvalwater bij 5-20 °C heeft geen invloed op het proces, wel neemt de permeabiliteit toe bij hogere temperaturen (30-60 °C). De ammoniumconcentraties zijn naar wens af te stemmen: hoe lager echter de ammoniumconcentratie in het behandelde brijn (tot enkele milligrammen per liter) en hoe hoger de concentratie van het ammoniumsulfaat hoe vaker het water gerecirculeerd moet worden over de membranen. Het geproduceerde ammoniumsulfaat (met een concentratie van bijvoorbeeld 360 g/l = 76 g $\text{NH}_4^+ - \text{N/l}$) worden kan afgezet als kunstmest.

Een nadeel van het proces is de pH-verhoging: hoe groter de volumestroom des te meer base gedoseerd moet worden. Wanneer het brijn gebufferd is, kan de hoeveelheid toe te voegen calciumhydroxide (of natronloog) behoorlijk toenemen. Het eventueel gevormde calciumcarbonaatslib, CaCO_3 , moet worden verwijderd voordat het water door de membranen wordt gepompt.

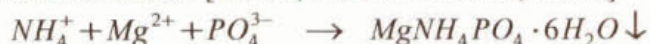
De kosten van het proces zijn sterk afhankelijk van de chemicaliënkosten voor pH-verhoging. De kosten van het proces worden geschat op f2,70 /m³ wanneer de ammoniumconcentratie in het brijn wordt teruggebracht van 325 tot ca 50 mg/l (85% terugwinning). Dit komt overeen met f 9,80 per kg verwijderde stikstof. Deze kosten zijn gebaseerd op rente en afschrijving, onderhoud, chemicaliënkosten (zuur en base), energie en bedrijfsvoering. De opbrengst van de kunstmest is niet meegenomen.

Naarmate de ammoniumconcentratie in het brijn toeneemt wordt het proces exponentieel goedkoper. Dit betekent voor de combinatie ionenwisseling – TMCS dat het van belang is de ammoniumconcentratie in de regeneratievloeistof zo hoog mogelijk te krijgen alvorens het met TMCS te behandelen. Tevens kan worden overwogen om een deel van de base reeds tijdens regeneratie toe te voegen voor het verkrijgen van een hogere ammoniumconcentratie. Het nut hiervan is echter niet onomstotelijk bewezen [Koon *et al.*, 1975 versus de la Torre, 1999] en er moet voor worden opgepast dat het gevormde ammoniak niet naar de lucht ontwijkt.

dan tot ca. pH 8,5 (appendix E). Dit betekent dat de natronloogdosering lager uitvalt (0,7 l/m³, appendix E) dan bij de Scandinavische praktijkvoorbeelden het geval is (2-4 l/m³).

Magnesiumammoniumfosfaatprecipitatie (MAP)

De precipitatie en productie van magnesiumammoniumfosfaat (MAP) uit het brijn wordt beschreven door [Liberti, 1982 en STOWA, 1995b]:



Van 1 kg ammonium wordt 18 kg magnesiumammoniumfosfaat-slurrie gemaakt. Voor een rwzi van 100.000 i.e. betekent dit op drogestofbasis 14 ton MAP per dag. Een rendement van 90% is haalbaar bij een pH van 9,5 en een molaire verhouding van N:P:Mg van 1:1:1. Om insluiting van zwevende stof in het MAP te voorkomen mag de zwevendestofconcentratie in het te behandelen water niet te hoog zijn.

Een voordeel van MAP-productie is het hergebruik, MAP is namelijk een “slow release N/P-kunstmest”. Dit betekent dat de kunstmest, nadat het op het land is gestrooid, de stikstof en fosfaat langzaam aan de bodem prijsgeeft. Het proces heeft echter enkele grote nadelen:

- het doseren van extra chemicaliën, vooral van fosfaat;
- de MAP-slurrie is volumineus;
- het proces moet worden bedreven door geschoold personeel;

Bovendien moet voor MAP een afzetmarkt worden gevonden.

Door de ionenwisselaar deels anionisch en deels kationisch uit te voeren kan het benodigde fosfaat uit het brijn van de anionenwisselaar worden verkregen [Liberti, 1982]. Het magnesium wordt ingekocht en gedoseerd. Het ammonium wordt uit het brijn van de kationenwisselaar gestript na een pH-verhoging tot pH 10 met natronloog. De ammoniak wordt door het brijn van de anionenwisselaar geleid en onder toevoeging van magnesium slaat $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ neer. Liberti [Liberti, 1982] berekende dat de opbrengst van het MAP (\$1000/ton in 1982) plus een subsidie (voor 1/3e deel) de kosten van het proces zouden kunnen dekken.

Om het chemicaliënverbruik te beperken kan aan het MAP-proces een CAFR-proces (Chemische Ammonium Fällung und Rezyklierung) worden toegevoegd [STOWA, 1995b]. De pH van de MAP-slurrie wordt verhoogd tot 13 bij een temperatuur van 90°C. Het MAP ontleedt in magnesiumhydrofosfaat en ammoniak, waarna het ammoniak wordt gestript en verwerkt. Het magnesiumhydrofosfaat wordt hergebruikt in het proces. Door verontreiniging van het MAP met andere kristallisatieprodukten (calciumfosfaat, calciumcarbonaat) zal regelmatig MAP-slurrie moeten worden gespuid, waarna “vers” magnesiumfosfaat wordt toegevoegd. Voor een zuivering van 100.000 i.e. worden de kosten van het MAP-productieproces geschat op f30 per kilogram verwijderd N_{Kj} . De kosten van het CAFR-proces bedragen eveneens f30 per kilogram verwijderd N_{Kj} .

Trans Membrane Chemo Sorption (TMCS)

Trans Membrane Chemo Sorption is een ammoniumafscheidingstechniek, ontwikkeld door TNO [Klaassen *et al.*, 1996]. Het is een combinatie van adsorptie en strippen gebaseerd op membraanmicrofiltratie met een hydrofoob membraan. De pH van het ammoniumhoudende brijn wordt met een base (calciumhydroxide $\text{Ca}(\text{OH})_2$ of natronloog NaOH) op pH>10 gebracht. Het aanwezige ammonium gaat daardoor over in ammoniak in de gasfase. Vervolgens wordt het basische brijn door het holle vezelmembraan gepompt. Langs de buitenkant van het membraan stroomt een zure oplossing (bijvoorbeeld zwavelzuur H_2SO_4). De ammoniak uit het basische brijn diffundeert door de poriën naar de zure oplossing waar het geadsorbeerd wordt en reageert tot NH_4^+ volgens:



TMCS is vergelijkbaar met een stripkolom met nageschakelde adsorptiekolom. Het chemicaliënverbruik is gelijk, een mogelijk kostenverschil ligt in de investeringskosten van de installatie, energieverbruik, bedrijfsvoering en onderhoud. Van de TMCS-membranen is de levensduur ongeveer 2 jaar, de prijs per vierkante meter bedraagt circa f300 (prijsspeil 1998). De transmembraandruk is laag omdat gebruik gemaakt wordt van cross-flow-membranen.

Fotokatalytische oxidatie

Fotokatalytische oxidatie zou kunnen worden gebruikt voor de oxidatie van ammoniumverbindingen in afvalwater. De techniek is in Nederland nog in ontwikkeling (TNO-MEP, Philips Lightning, RU Groningen) maar lijkt veelbelovend en wordt daarom kort toegelicht. Vooral nog zijn vooral proeven gedaan met organische verbindingen [TNO, 1999] voor kleinschalige toepassingen en nog niet met ammonium.

Door UV-A straling op een vaste katalysator (bijvoorbeeld titaanoxide) te laten schijnen worden aan het katalysatoroppervlak radicalen gevormd. Die radicalen breken de verontreinigingen af, volledig of tot beter biologisch afbreekbare verbindingen. De methode is eenvoudig (zuurstof uit de lucht, elektrische energie en titaanoxide), de reststoffen zijn niet schadelijk, de installatie is niet onderhoudsintensief en ook lage concentraties kunnen worden toegepast.

Het adsorptiegedrag, de stroomsnelheid door de reactor en de stralingsintensiteit zijn belangrijke parameters, de laatste twee vooral voor de reactiesnelheid. Momenteel is het energieverbruik van de methode nog hoog; 30% van het ingestraalde UV-licht is "bruikbaar", daarvan wordt uiteindelijk 5% gebruikt voor de chemische omzetting. Het gebruik van zonne-energie is een reële optie. Het grote nadeel van deze methode in combinatie met ionenwisseling is de gevoeligheid voor chloride-ionen. De aanwezigheid van chloride-ionen doet het rendement van het proces sterk afnemen.

5.2 REGENERATIE MET BIOLOGISCHE BRIJNBEHANDELING

Voor de regeneratie met een aansluitende biologische brijnbehandeling komen alleen zoute oplossingen in aanmerking als regeneratievloeistof. Een te hoge of lage pH is schadelijk voor de bacteriën. Uit onderzoek blijkt dat de regeneratievloeistof kan worden genitrificeerd door een nitrificerende biofilm op de ionenwisselaar zelf of door de regeneratievloeistof in contact te brengen met nitrificerende bacteriën buiten de ionenwisselaar. In de literatuur wordt alleen melding gemaakt van het gebruik van natuurlijke zeolieten bij regeneratie met biologische brijnbehandeling.

In het geval van een nitrificerende biofilm op de ionenwisselaar wordt de regeneratievloeistof rondgepompt over de ionenwisselaar. Het mechanisme van regeneratie en brijnbehandeling lijkt één geheel, maar is opgebouwd uit twee delen: eerst ionenwisseling waarbij ammonium in oplossing gaat en direct daarna nitrificatie van het vrije ammoniumion. De ionenwisseling vindt plaats met reeds aanwezige ionen in het afvalwater of door het toevoegen van een zoutoplossing. Het brijn met daarin het nitraat wordt hergebruikt. Van tijd tot tijd wordt nitraatrijk brijn afgetapt waarna het óf in een denitrificerende processtap moet worden omgezet naar stikstofgas óf als nitraatrijke zoutoplossing verkocht wordt (het zout gaat hierbij verloren).

De regeneratievloeistof kan ook apart worden behandeld. Hierbij is een keuze: de regeneratievloeistof wordt direct hergebruikt na nitrificatie (nitraat in de regeneratievloeistof stoort immers de regeneratie niet) en op een ander tijdstip gedenitrificeerd, óf de regeneratievloeistof wordt gedenitrificeerd en daarna hergebruikt. Volgens Glass [Glass *et al.*, 1999] wordt de denitrificatie bij nitraatconcentraties tot 2700 mg $\text{NO}_3^- - \text{N/l}$ niet beïnvloed.

Een belangrijk punt bij de nitrificatie is het verschil tussen gecombineerde koolstofoxidatie-nitrificatieprocessen en nitrificatieprocessen zonder koolstof (ook wel "tertiary nitrifying treatment" genoemd). Het verschil is de organische belasting en de concurrentie tussen bacteriegroepen met verschillende groeisnelheden, de heterotrofen en nitrificeerders. Biologische brijnbehandeling wordt zonder uitzondering bedreven met nitrificerend slib en zonder organische belasting. Hierdoor kunnen de nitrificatiecondities worden geoptimaliseerd (pH, zuurstof, temperatuur, ammoniumconcentratie). In de aparte denitrificatiestap moet koolstof worden toegevoegd. Om de regeneratievloeistof te kunnen hergebruiken moet de denitrificatie van de regeneratievloeistof een op zichzelf staand proces zijn. De regeneratievloeistof kan niet worden gemengd met overige afvalwaterstromen van de rwzi en kan daarom niet geïntegreerd worden in andere processen.

5.2.1 Procesparameters

Ammoniumconcentratie

Bij een biofilmsysteem kunnen regeneratie en nitrificatie simultaan plaatsvinden en wel met ongeveer gelijke snelheid. De ammoniumconcentratie heeft invloed op de nitrificatiesnelheid bij ammoniumconcentraties beneden 50 mg/l. Hoe lager de concentratie des te langzamer de nitrificatie. Dit betekent dat een redelijke ammoniumconcentratie in de regeneratievloeistof gewenst is omdat de nitrificatie dan sneller verloopt. Dit kan worden bereikt door het toevoegen van extra zouten aan de regeneratievloeistof. Volgens Sumino [Sumino *et al.*, 1997] wordt nitrificatie niet gehinderd door ammoniumconcentraties tot 1000 mg/l.

Temperatuur

De temperatuur van het water speelt een grote rol bij de nitrificatie van ammonium. De nitrificatie verloopt het snelst bij temperaturen van 25-35 °C, bij lagere temperaturen is de nitrificatiesnelheid lager. De temperatuureffecten zijn verschillend voor biofilmsystemen en "suspended growth" systemen. Biofilmsystemen hebben een hogere nitrificatiesnelheid bij lage temperaturen [Halling-Sørensen *et al.*, 1993]. Er kan overwogen worden om de regeneratievloeistof bij biologische brijnbehandeling een paar graden op te warmen om de nitrificatie te bevorderen.

pH

Gedurende de nitrificatie daalt de pH door de productie van protonen (H^+). De pH kan op peil worden gehouden door het uitdrijven van CO_2 of door de toevoeging van bijvoorbeeld natrium-(bi)carbonaat. Bij een pH van 7-8,5 treedt geen nitrificatie-inhibitie op, tot een pH van 5,5-6,0 is adaptatie van de nitrificeerders mogelijk.

Zoutconcentratie

Uit onderzoek [Green *et al.*, 1996] blijkt dat desorptie bij hogere zoutconcentraties (25 gNaCl/l) veel sneller gaat dan bij lagere concentraties (6 gNaCl/l). Bovendien is de beginconcentratie van ammonium in het brijn twee keer zo hoog, hetgeen een efficiëntere brijnbehandeling tot gevolg heeft. Volgens Semmens [Semmens *et al.*, 1977b] verdragen nitrificerende bacteriën een natriumchlorideconcentratie van ongeveer 24 gNaCl/l. Tot op zekere hoogte (12 gNaCl/l) wordt nitrificatie gestimuleerd door een verhoging van de zoutconcentratie. Volgens Glass [Glass *et al.*, 1999] wordt denitrificatie niet gehinderd door nitraatconcentraties tot 2.700 mg $NO_3^- - N/l$ of een ionsterkte van 3 mol/l (wat overeenkomt met een zuivere NaCl-oplossing van 84 gNaCl/l). Acclimatisering van de microbiologie is wel noodzakelijk. Het is ook mogelijk om zeewater te gebruiken voor regeneratie. Het zoutgehalte van zeewater is zodanig dat het voor nitrificerende en denitrificerende bacterieculturen mogelijk is om zich te ontwikkelen.

Tijdens de recirculatie van de regeneratievloeistof treedt accumulatie van zouten op (Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^{+} etc.), waardoor het soms nodig kan zijn het water te verdunnen, af te tappen of te verversen. Lahav [Lahav, 1998c] toont aan dat de concentraties van verschillende kationen zich na een aantal beladings- en regeneratiecycli (30 cycli van 2x2 uur) stabiliseren. Dit is het gevolg van verlies en verversing van de regeneratievloeistof door het terugspoelen.

Zuurstofgehalte

Het zuurstofgehalte moet op peil blijven tijdens de nitrificatie. Wanneer de nitrificeerders in een biofilm op de ionenwisselaar zelf voorkomen moet de ionenwisselaar tijdens het regenereren/nitrificeren worden belucht. Dit is eenvoudig te realiseren door beluchting van de regeneratievloeistof. Voor een goede nitrificatie moet de zuurstofconcentratie minimaal 2 mg/l bedragen. Bij het beluchten van de regeneratievloeistof moet er voor gezorgd worden dat het ammonium niet door "luchtstrippen" uit de regeneratievloeistof wordt verwijderd. Het risico van stripping wordt groter naarmate de ammoniumconcentratie in de regeneratievloeistof lager wordt (< 20 mg/l), omdat dan tevens de nitrificatiesnelheid afneemt [Yang, 1997]. Onderzoek van Semmens [Semmens *et al.*, 1977a] geeft aan dat bij intensieve beluchting 1,1 mgN/l/h gestript wordt uit een vloeistof bij pH 8, 150 mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /l, en 29 °C. Dit is aanzienlijk lager dan de nitrificatiesnelheid van 58 mg N/l/h.

Korrelgrootte

Uit het onderzoek van Semmens [Semmens *et al.*, 1977c] en Jørgensen [Jørgensen *et al.*, 1976] blijkt dat wanneer de nitrificeerders op de ionenwisselaar zitten, een kleinere korrelgrootte van het zeoliet de nitrificatie bevordert. Vanwege het grotere totale oppervlak zal de eerste stap in de regeneratie, de ionenwisseling, beter verlopen waardoor de ammoniumconcentratie in de oplossing hoger wordt. Het argument dat een groter korreloppervlak meer biofilm en daardoor betere nitrificatie veroorzaakt klopt echter niet. Lahav [Lahav *et al.*, 1998b] wijst erop dat de biofilm rond kleine korrels aaneen kan groeien waardoor de stroming in het bed kan worden gehinderd.

Bacteriënconcentratie

De bacteriënconcentratie heeft invloed op de nitrificatie. Hoe meer bacteriën (hogere slibconcentratie) des te sneller de nitrificatie.

5.2.2 Procesconfiguraties voor biologische brijnbehandeling

Er zijn verschillende combinaties van regeneratie en biologische brijnbehandeling. In de literatuur worden de volgende voorbeelden beschreven:

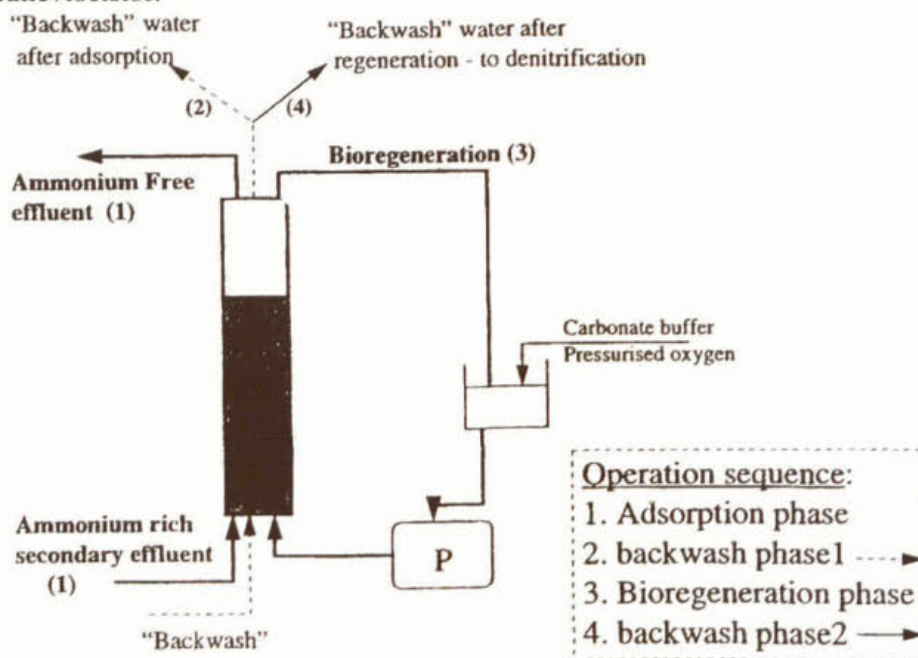
- a) Een biofilm op de ionenwisselaar en doorstroming met een zoutoplossing [Green *et al.*, 1996 en Lahav *et al.*, 1998a];
- b) De ionenwisselaar los of in een cassette in een tank met nitrificerend slib in contact te brengen [Semmens *et al.*, 1977a en Bilanovich *et al.*, 1994];
- c) Een kolom met ionenwisselaar te doorstromen met belucht nitrificerend slib [Semmens *et al.*, 1977a en 1977b];
- d) Een kolom met ionenwisselaar te doorstromen met een zoutoplossing die vervolgens genitrificeerd wordt in een aparte tank [Semmens *et al.*, 1977b];
- e) Integratie van de ionenwisselaar in een nitrificerend biofilter;
- f) Ionenwisselaar in actiefslibproces.

Opvallend is dat geen van de onderzoeken rekening houdt met een navolgende denitrificatiestap. Wezenlijk verschillend zijn de processen *a* en *d* (*b* en *c* lijken op *a*, *e* is een veredeld filter, *f* is buiten de context). De belading, regeneratie en nitrificatie kunnen

plaatsvinden in één reactor of in verschillende reactoren. Processen *a* t/m *d* zijn batchprocessen, processen *e* en *f* zijn continue processen.

a) Ionenwisselaar met biofilm

In onderzoek van Green [Green *et al.*, 1996] en Lahav [Lahav *et al.*, 1998a] worden zeolietkorrels in een kolom als drager van een nitrificerende biofilm gebruikt (zie figuur 30). Na belading van de kolom door of voorbezonden influent of secundair effluent wordt de kolom gespoeld en vervolgens geregenereerd. De biofilm bezit een hoog percentage nitrificeerders (85%) en bereikt hoge nitrificatiesnelheden ($5 \text{ g N/l}_{\text{reactor}} \cdot \text{d}$). Gedurende de regeneratie wordt de kolom bedreven als een gefluïdiseerd bed. Aan een zoutoplossing wordt zuurstof toegevoegd en bicarbonaat om de pH constant te houden. Omdat het ammonium direct wordt genitrificeerd kan deze oplossing continu worden gerecirculeerd over de kolom tot zoveel mogelijk ammonium van het zeoliet verwijderd is. De ionenwisselingsreactie is sneller dan de nitrificatie en de begrenzendende stap voor de nitrificatiesnelheid is de zuurstoftoevoer. In hoeverre de ionenwisselaar wordt ontladen, is afhankelijk van de soort en concentratie van de kationen in de regeneratievloeistof.



Figuur 30: Nitrificerende biofilm op de ionenwisselaar [Lahav *et al.*, 1998c].

Na de regeneratie wordt de kolom gespoeld om de resterende zoutoplossing te verwijderen. De nitraatconcentratie van de regeneratievloeistof kan hoog zijn ($300\text{-}1500 \text{ mg NO}_3^- \text{ -N/l}$) en wordt als eindproduct beschouwd. Gedurende de regeneratie die circa 3 uur duurt (beladingsduur eveneens 3 uur) is de minimale zuurstofconcentratie 3 mg/l en varieert de ammoniumconcentratie van 14 tot uiteindelijk 1 mg/l . Zowel in de beladingsfase als in de regeneratiefase wordt de kolom opwaarts doorstroomd omdat kleine korrels met relatief veel biofilm een snelle neerwaartse doorstroming van de kolom verhinderen. Het proces heeft geen last van verstopping.

Op den duur blijkt de biofilm op het zeoliet de snelheid van uitwisseling in de beladingsfase te hinderen [Lahav *et al.*, 1998b]. De biofilm rond de zeolietkorrel vermindert de ionenwisselingsnelheid met 25% en doorbraak wordt sneller bereikt (30% tijdsreductie). De operationele capaciteit neemt af, maar de totale capaciteit vermindert niet.

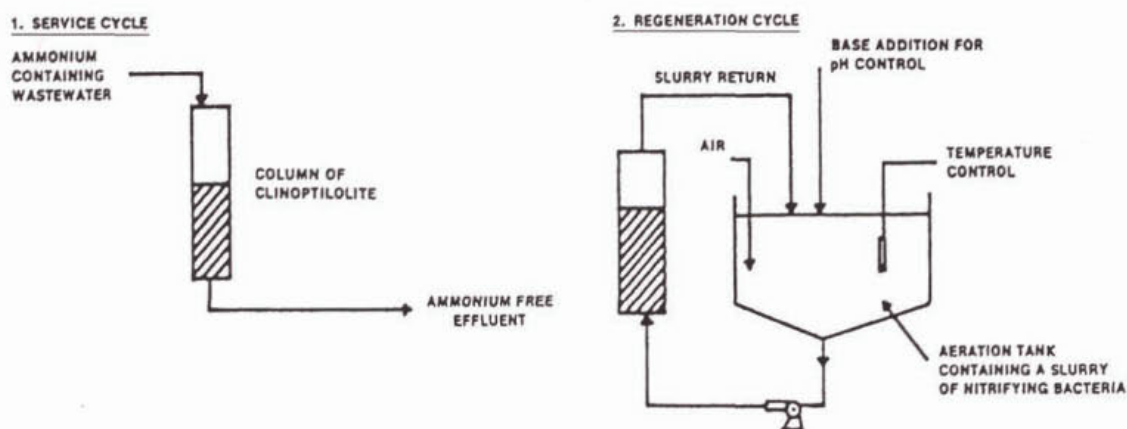
b) Zeolieten in nitrificerend slib

Door Bilanovich [Bilanovich *et al.*, 1994] wordt de volgende methode beschreven: in het hoofdproces, tussen een voorbezinktank en een actief-slib-proces, worden cassettes met zeolieten geplaatst. Zodra de zeolieten zijn beladen (half uur) wordt de cassette goed afgespoeld en met behulp van een takel overgebracht naar een nitrificatietank. In deze tank wordt de cassette geregenereerd onder beluchting en aanvoer van bezonken effluent. De nitrificerende bacteriën bevinden zich op de zeolietkorrels en vrij zwevend in het water in de nitrificatietank. Het nitraatrijke water wordt na bezinking van de nitrificeerders afgevoerd naar een anoxische zone in het actief-slib-proces. De geregenereerde cassette wordt afgespoeld en teruggezet in het bezonken influent. Hoewel de procesresultaten onduidelijk zijn, blijkt de ammoniumconcentratie in de nitrificatietank na 3 uur te zijn gedaald tot 5 mg/l. Hoeveel ammonium dan nog op het zeoliet aanwezig is, is niet bekend. Voor de belading geldt hoe meer zeoliet wordt gebruikt, hoe lager de ammoniumconcentratie in de aanvoer van het actief-slib-proces. De korte beladingstijd (half uur) houdt in dat de cassettes snel moeten worden gewisseld. In de nitrificatietank moet de pH worden gecontroleerd.

De cassettes zijn dragers met een groot toegankelijk oppervlak waarop het zeoliet met epoxyhars wordt vastgeplakt (bijvoorbeeld parallelle platen). Geschikte ionenwisselaars voor dit proces zijn natuurlijke en synthetische zeolieten, met een korrelgrootte van 0,5-2,5 mm. Het is niet nodig alle ammoniumionen uit het influent te verwijderen. Voor het oxidatieproces in het actief-slib-proces is een BZV:N verhouding < 30 noodzakelijk.

c) Regeneratie met belucht slib

Semmens [Semmens *et al.*, 1977b] heeft onderzoek gedaan naar regeneratie met belucht slib. Na de belading van de ionenwisselaar met ammonium in een kolom wordt deze biologisch geregenereerd door de recirculatie van nitrificerend slib over de kolom (zie figuur 31). Verschillende factoren zijn onderzocht zoals biofouling en invloed van organisch materiaal op de belading en regeneratie. Biofouling treedt niet op na 40 beladings- en regeneratiecycli. De ionenwisselingsprestatie na biologische regeneratie is minder goed dan na chemische regeneratie met 18 g NaCl/l.

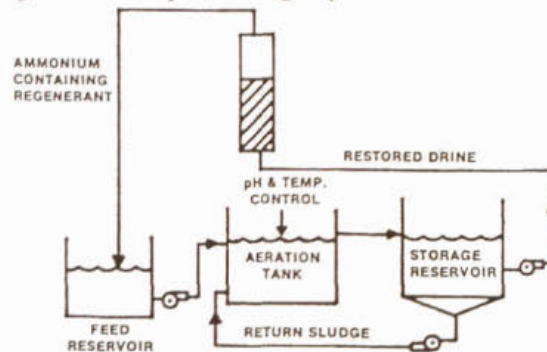


Figuur 31: Regeneratie met nitrificerend slib [Semmens *et al.*, 1977c].

d) Regeneratie van zoutoplossing in een aparte tank

De ionenwisseling en nitrificatiestap kunnen ook ruimtelijk worden gescheiden. Eerst wordt de kolom gespoeld met een zoutoplossing waarna de zoutoplossing in een beluchtingstank genitrificeerd wordt; zie figuur 32 [Semmens *et al.*, 1979]. Dit heeft ten eerste het voordeel dat de duur van de regeneratie beperkt blijft tot de ionenwisselingsstap en ten tweede dat er minder kans is op fouling van de ionenwisselaar.

Deze methode lijkt veel op een afzonderlijke brijnbehandeling. De regeneratievloei-stof met nitraat wordt echter gerecicleerd en gebruikt voor meerdere regeneratiecycli. Op een gegeven moment wordt de regeneratievloei-stof verversd en de nitraatrijke stroom afgetapt voor verdere behandeling. Op gezette tijden wordt spuislib afgetapt en naar het hoofdproces geleid.



Figuur 32: Nitrificatie van de zoutoplossing in een aparte tank [Simmens *et al.*, 1979].

e) Integratie van de ionenwisselaar in een nitrificerend biofilter

Een speciaal geval van ionenwisseling met biologische regeneratie is een aangepast biofilter. Bulgaars clinoptiloliet (10 vol%) is geïncorporeerd in een belucht biologisch actief filter van gebrande klei [Oldenburg *et al.*, 1995]. Het filter wordt opwaarts bedreven met water en lucht in gelijkstroom. Het doel van dit filter is het afvangen van ammoniumpieken in het inkomende afvalwater. Normaal influent bevat gemiddeld 15 mg/l en heeft een piekaanvoer van gemiddeld 25 mg/l gedurende 2 uur. De filtratiesnelheid varieert van 5 tot 17 m/h, de bedrijfstemperatuur is ongeveer 15 °C. Ontmenging van het zeoliet en de klei trad niet op.

Het ammonium wordt geadsorbeerd aan de ionenwisselaar. Tijdens een ammoniumpiek neemt de concentratiegradiënt toe en fungeert het filter als een tijdelijke ammoniumopslag. Wanneer de concentratie in het influent weer afneemt kan het ammonium worden vrijgemaakt uit het zeoliet (zonder de hulp van extra zouten) en worden genitrificeerd door de nitrificeerders in de biofilm. Resultaten tonen een tweederde demping van de ammoniumpiek, waarbij de uiteindelijke piek circa 7 mg/l bedraagt. De nitrificatiesnelheid van het systeem bedraagt maximaal 1,2 g $\text{NH}_4^+ - \text{N} / \text{m}^2 \cdot \text{d}$. Bij een hogere belading slaat ammonium door in het effluent. Beler Baykal [Beler Baykal, 1997] verkreeg ongeveer dezelfde resultaten bij een vergelijkbaar onderzoek.

f) Ionenwisselaar in actief-slib-proces

Zeolieten kunnen los worden gedoseerd in het actief-slib-proces [Sims *et al.*, 1973]. De zeolieten circuleren met het slib van een actief-slib-proces in de zuivering. Hoewel de zeolieten aanvankelijk ammonium adsorberen wordt al snel de uitwisseling gehinderd door het vormen van een biofilm rond de korrel. Omdat het zeoliet met het spuislib uit de zuivering verdwijnt zal er regelmatig zeoliet moeten worden toegevoegd. De omstandigheden voor nitrificatie, vooral bij lage temperaturen, zijn niet zo ideaal in een actief-slib-proces als in een aparte nitrificatiereactor.

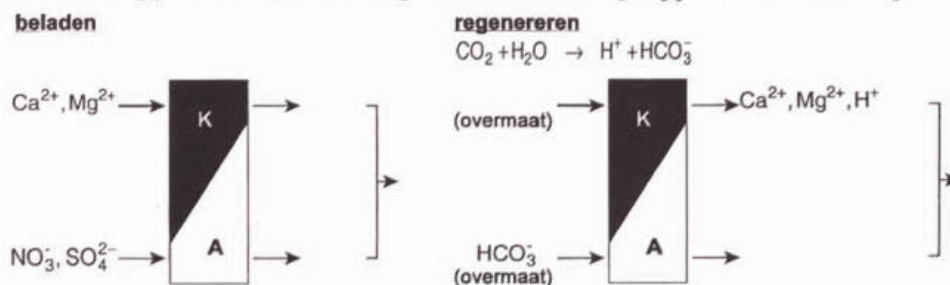
5.3 OVERIGE REGENERATIETECHNIKEN

CARIX

Omdat de CARIX-methode nogal eens ter sprake komt in samenhang met (drink)waterbehandeling ten bate van nitraatverwijdering wordt de techniek kort besproken. Het grote voordeel van het CARIX-proces is het feit dat de zoutconcentratie in het brijn niet wordt verhoogd. Regeneratie van ionenwisselaars met de CARIX-methode is minder geschikt bij de verwijdering van ammonium uit afvalwater omdat zwak zure kationenwisselaars niet geschikt

zijn om ammonium mee te verwijderen en de zeolieten niet bij lage pH geregenereerd kunnen worden.

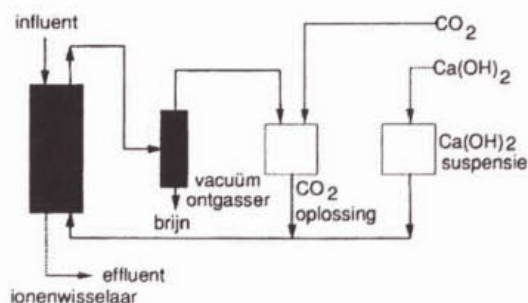
CARIX is een acroniem voor “CARbon dioxide REgeneration of Ion eXchange resins” en is in de tachtiger jaren in Duitsland ontwikkeld door Höll en Kiehling, oorspronkelijk voor ontharding en sulfaatverwijdering. Het proces heeft betrekking op een gemengd bed van een zwak zuur carboxylhars en een sterk basische hars. Na belading van de harsen worden de harsen geregenereerd met kooldioxide onder hoge druk. Kooldioxide lost in water op als waterstof en bicarbonaat. Door de gelijktijdige aanwezigheid van waterstof en bicarbonaat is een simultane regeneratie van het gemengde bed mogelijk. Door drukverlaging kan de overmaat CO_2 worden teruggewonnen; zie ook figuren 33 en 34 en [Kappelhof *et al.*, 1992].



Figuur 33: Beladings- en regeneratiestappen in het CARIX-proces [Kappelhof *et al.*, 1992].

Het is mogelijk om alleen kationische harsen met kooldioxide te regenereren. Het probleem hierbij is dat kooldioxide een zwak zuur is en daarom alleen in staat is een zwak kationisch hars met een redelijk rendement te regenereren. Zwak zure harsen zijn bovendien pH-gevoelig. Als calcium in het water voorkomt slaat dit neer met het carbonaat waardoor de pH toeneemt, met een verslechterde regeneratie als gevolg. Het systeem blokkeert als het ware zichzelf.

Het CARIX proces wordt toegepast bij de regeneratie van harsen en is niet op zeolieten getest. Dit heeft waarschijnlijk te maken met de lage pH waarbij de regeneratie plaatsvindt (pH 4-5). Door toevoeging van calciumcarbonaat (voor verhoging van de bicarbonaatconcentratie) neemt de pH toe tot ongeveer pH 6.

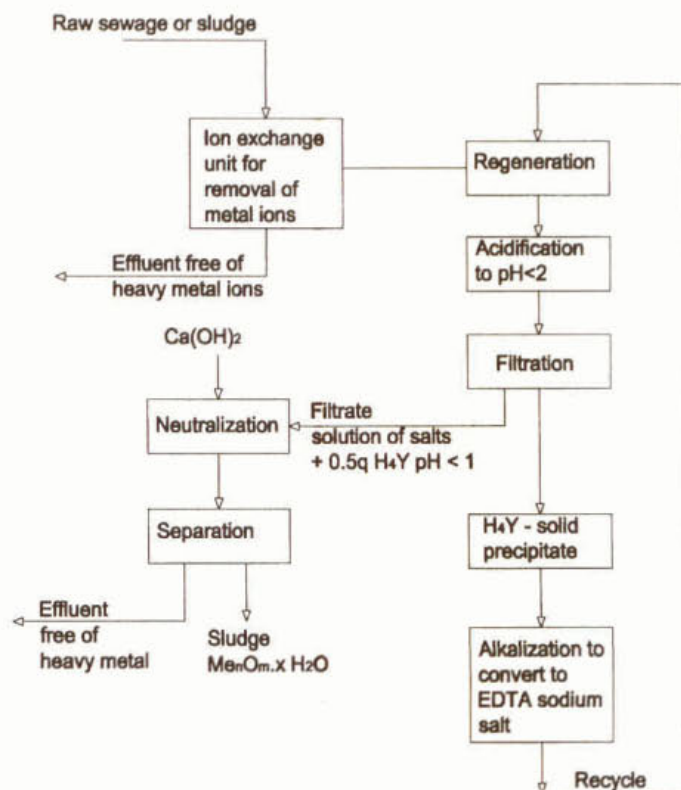


Figuur 34: Beladings- en regeneratiestappen in het CARIX-proces [Kappelhof *et al.*, 1992].

EDTA

In de literatuur [Bolto *et al.*, 1984] wordt een regeneratiemethode met het organische EDTA (ethyleendiaminetetraacetaat, Y^{4-}) beschreven. Magnetische kationische harsen worden geregenereerd zonder ze bloot te stellen aan een hoge of lage pH. De methode is onderzocht voor de verwijdering van zware metalen uit afvalwaterstromen. Normaliter is er gevaar voor neerslag van metaalhydroxides op de ionenuisselaar; dit wordt met EDTA vermeden.

Het principe werkt als volgt: een magnetisch zwak zuur hars, geladen met bijvoorbeeld metaalionen wordt geregenereerd met een EDTA-natriumzoutoplossing (Na_4Y). Vervolgens wordt de regeneratievloeistof aangezuurd met zwavelzuur tot pH 1, waardoor de zure vorm van EDTA (H_4Y) neerslaat. Het vaste EDTA wordt afgescheiden door middel van filtratie, waarna het weer in oplossing wordt gebracht met behulp van een basische oplossing (NaOH of Na_2CO_3) en opnieuw als regeneratievloeistof kan dienen. Op deze manier kan 95% van het EDTA worden teruggewonnen; ca 5% blijft in oplossing (max 0.5 g H_4Y /l). Het filtraat, een zure oplossing met metaalionen, sulfaationen en opgelost EDTA, moet voor verdere behandeling geneutraliseerd worden met bijvoorbeeld $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (figuur 35).

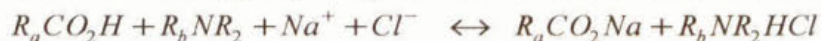


Figuur 35: Processchema voor regeneratie van ionenwisselaar met hergebruikt EDTA [Bolto *et al.*, 1984].

De methode zou in principe ook gebruikt kunnen worden voor de regeneratie van een ionenwisselaar met ammonium, zij het dat zwak zure harsen een lage affiniteit voor ammonium hebben. Deze methode is niet getest op sterk zure harsen of zeolieten. Verdere nadelen van de methode zijn het chemicaliënverbruik en de resterende oplossing met sulfaationen en EDTA die moet worden geloosd of hergebruikt.

Thermische regeneratie

Het principe van thermische regeneratie berust erop dat zwak zure en zwak basische harsen met een specifieke structuur bij een kamertemperatuur grote hoeveelheden ionen op kunnen nemen om die bij verhitting tot 80-90 °C weer af te geven. In de adsorptiestap worden H^+ -ionen van de zwak zure carboxylgroep overgeheveld naar de zwak basische aminogroep:



Er zijn speciale harsen ontwikkeld met ionenwisselingeigenschappen die veranderen bij verschillende temperaturen (Sirotherm-harsen van CSIRO, Australië). De regeneratievloeistof bestaat alleen uit water. De ionisering van water bij hoge temperaturen is de drijvende kracht omdat de concentraties waterstof- en hydroxylionen dan met een factor 30 toenemen. Op deze

manier voorziet heet water in een basische en zure regenerant en komen er geen chemicaliën aan te pas. Ongeveer 15% van het geproduceerde water wordt gebruikt voor de regeneratie. Het gebruik van warmte in plaats van chemicaliën voor de regeneratie is voordelig voor kosten en energie. Het geproduceerde brijn bevat geen chemicaliën anders dan water en het geadsorbeerde ion.

Dit eenvoudige concept van thermische regeneratie wordt op vele manieren beïnvloed, bijvoorbeeld door de keuze van harsen (structuur, het aantal functionele groepen), de verhouding zure en basische harsen, de pH, de ionsterkte en de temperatuur.

De methode is alleen toe te passen met een gemengd bed van zwak zure en zwak basische harsen en is niet geschikt voor de verwijdering van ammonium uit afvalwater.

DISCUSSIE

Het verschil tussen regeneratie met biologische brijnbehandeling en regeneratie met fysisch-chemische brijnbehandeling is het eindprodukt. Bij biologische brijnbehandeling ontstaat stikstofgas dat naar de lucht verdwijnt; bij fysisch-chemische brijnbehandeling ontstaat een geconcentreerde ammoniumoplossing die moet worden afgezet. Het beheren van zowel de biologische als de fysisch-chemische brijnbehandeling vraagt extra inspanningen van het rwzi-personeel.

Bij regeneratie met zowel chemische als biologische brijnbehandeling worden chemicaliën verbruikt. Het exacte verbruik is moeilijk aan te geven omdat dit per onderzoek afhankelijk is van de watersamenstelling, het hergebruik van regeneratievloeistof en de keuze van brijnbehandeling.

6 EXPERIMENTEEL ONDERZOEK AAN IONENWISSELING

6.1 DOEL VAN DE EXPERIMENTEN

In dit hoofdstuk wordt experimenteel het onderzoek naar ionenwisseling beschreven. Het onderzoek is uitgevoerd in het laboratorium voor Gezondheidstechniek van de TU Delft. Het doel van dit onderzoek is na te gaan in hoeverre ionenwisseling bruikbaar is voor ammoniumverwijdering uit Nederlands afvalwater. Extra aandacht is besteed aan het hergebruik van de regeneratievloeistof. Getracht is een klein volume met een hoge ammoniumconcentratie te verkrijgen, waardoor de nabehandeling van dit volume (het brijn) compact kan blijven.

Voor de uitwisseling van ammonium zijn in dit onderzoek vijf typen ionenwisselaars gekozen: clinoptiloliet (Indonesisch en Tsjechisch), chabaziet, zeoliet A, een sterk zure kationenwisselaar (SAC) en een zwak zure kationenwisselaar (WAC). Tabel 10 geeft de technische specificaties en appendix B de leveranciers. In bekerglasproeven zijn de beladings- en regeneratie-eigenschappen van de verschillende types ionenwisselaar getest. Met enkele zeolieten zijn kolomproeven uitgevoerd om te onderzoeken welke ammoniumconcentraties in het effluent haalbaar zijn, welke debieten kunnen worden toegepast en hoe groot de capaciteit is. De ionenwisselaars zijn geregenereerd met verschillende zoutconcentraties en pH.

Tabel 10.1: Materiaalspecificaties voor de geteste ionenwisselaars.

	clinoptiloliet	clinoptiloliet	chabaciet
herkomst	Tjechië	Indonesië	-
merknaam	Aqua-Multolite	-	CABSORB-ZS500H
samenstelling	$(K_2, Na_2, Ca)_3$ $Al_6Si_3O_{72} \cdot 21H_2O$	$(K_2, Na_2, Ca)_3$ $Al_6Si_3O_{72} \cdot 21H_2O$	$(Ca_2Na_2K_2)$ $Al_4Si_8O_{24} \cdot 13H_2O$
Si/Al-verhouding	4,8 - 5,2	4,5 - 5,3	3,2
selectiviteit	algemeen $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > NH_4^+$ $Ba^{2+} > Sr^{2+} > Na^+ > Ca^{2+}$ $Fe^{3+} > Al^{3+} > Mg^{2+} > Li^+$ [Koon <i>et al.</i> , 1975]	-	$Ti^+ > Cs^+ > K^+ > Ag^+ > Rb^+$ $NH_4^+ > Pb^{2+} > Na^+ = Ba^{2+}$ $Sr^{2+} > Ca^{2+} > Li^+$
soort	korrels	korrels	korrels
effectieve diam. poriën (nm)	0,24 - 0,61	0,24 - 0,61	0,43
totale capaciteit* (meq/g)	1,8	onbekend, algemeen: 1,6-2,0	2,5
tot. capaciteit** (mgNH ₄ ⁺ -N/g)	25,5	-	35,0
totale capaciteit* (eq/l)	-	-	-
stortgewicht** (kg/m ³)	920	900	570
dichtheid (kg/m ³)	2150	-	1730
watergehalte (%)	5,3	8,6	7,2
poriënvolume (%)	33	-	40
gem. deeltjesgrootte (mm)	1,4	3	1,3
uniformiteitscoëfficiënt	1,7	1,3	1,7
prijs (f/kg)	0,40 - 0,70	0,36	3,40

* als opgegeven door de fabrikant, tenzij anders opgegeven

** berekend

Tabel 10.2: Materiaalspecificaties voor de geteste ionenwisselaars (vervolg).

	zeoliet A	SAC	WAC
herkomst	-	-	-
merknaam	NaA	Lewatit SP 112 WS	Lewatit CNP 80
samenstelling	$\text{Na}_{12}\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	styreen-DVB, met SO_3Na -groep	acryl-DVB, met COOH -groep
Si/Al-verhouding	1 - 1,7	-	-
selectiviteit	-	$\text{Ti}^+ > \text{Ag}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+ > \text{Li}^+$	$\text{H}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+$
soort	pellets	macroporeus	macroporeus
effectieve diam. poriën (nm)	0,41	-	-
totale capaciteit* (meq/g)	5,5** (in poedervorm)	2,1**	5,7**
tot. capaciteit** ($\text{mgNH}_4^+ \cdot \text{N/g}$)	77,0	29,4	79,8
totale capaciteit* (eq/l)	-	1,75	4,3
stortgewicht** (kg/m^3)	880	840	750
dichtheid (kg/m^3)	-	-	-
watergehalte (%)	5,7	47,5	46,3
poriënvolume (%)	-	-	-
gem. deeltjesgrootte (mm)	1 - 1,5	0,55	0,5
uniformiteitscoëfficiënt	-	-	-
prijs (f/kg)	1,00	5,36	-5,00

* als opgegeven door de fabrikant, tenzij anders opgegeven

** berekend

6.2 OPERATIONELE PARAMETERS VOOR DE IONENWISSELINGSEXPERIMENTEN

In deze paragraaf zijn de waarden van de operationele parameters voor de ionenwisselingsexperimenten opgesomd. Deze parameters hebben voornamelijk betrekking op de ionenwisseling in de kolomopstelling. Bij de kolomproeven is in tegenstroom geregenereerd. Aan het einde van de regeneratie is de kolom gedraineerd en kort teruggespoeld.

Korrelgrootte van de ionenwisselaar

Natuurlijke zeolieten kunnen worden besteld in verschillende korrelgroottes, voor harsen ligt de korrelgrootte vast. Synthetische zeolieten zijn poeders maar kunnen tot grotere korrels worden geperst. De gebruikte korrelgroottes zijn weergegeven in tabel 11; de uniformiteitscoëfficiënt¹ is bepaald met behulp van een zeefkromme.

¹ maat voor de spreiding in korrelgrootte; 1 = kleine spreiding, >1,5 = grote spreiding

Tabel 11: Korrelgrootte van de te onderzoeken ionenwisselaars.

ionenwisselaar	gemiddelde diameter (mm)	uniformiteitscoëfficiënt
Clinoptiloliet, Tsjechië	1,4	1,7
Clinoptiloliet, Indonesië	3	1,3
Chabaziet	1,3	1,7
Zeoliet A	1-1,5	
SAC	0,55	
WAC	0,5	

De drukval over het bed neemt toe naarmate de diameter van de korrels kleiner wordt. In de proefopstelling is gebruik gemaakt van een peristaltische pomp die een constant debiet geeft bij verschillende opvoerhoogtes.

Debiet door de kolom en verblijftijd

Voor de kolomproeven is een beladingsdebiet van 10 BV/h aangehouden. Voor chabaziet voldoet dit; voor clinoptiloliet is de snelheid aangepast naar 5 BV/h. Voor de regeneratiesnelheid geldt hetzelfde. In de kolomproeven is 1 BV gelijk aan 200 ml. 10 BV/h komt overeen met 2 l/h en een lege-bed-contacttijd van 6 minuten.

Influentkarakteristieken, concurrentie tussen kationen

Rwzi-effluent uit Berkel (NL) heeft dienst gedaan als afvalwaterinfluent voor de ionenwisselings-experimenten in dit onderzoek. Aangenomen is dat de samenstelling met betrekking tot kationen in het rwzi-effluent representatief is voor het influent van de Nederlandse rwzi. Het zuiveringsproces op rwzi Berkel bestaat uit: voorbezinking, nitrificatie-denitrificatie en nabezinking. De ammoniumconcentratie in het effluent is voor deze experimenten kunstmatig verhoogd tot 50 mg NH_4^+ -N/l. De influentkarakteristieken zijn weergegeven in tabel 12.

Tabel 12: Influentkarakteristieken: rwzi-effluent vóór toevoeging van ammonium.

Kation (mg/l)	Datum	AW1 20-01-99	AW2 08-02-99	AW3 17-02-99	AW4 23-02-99	AW5 04-03-99	AW6 06-03-99
Ammonium (NH_4^+ -N)		6	14	10	6	7	7
Kalium (K^+)		25	21	23	12	16	19
Natrium (Na^+)		85	80	95	55	60	70
Calcium (Ca^{2+})		140	9	110	75	110	110
Magnesium (Mg^{2+})		17	13	16	10	14	15
Ionsterkte (mmol/l)*		10,71	7,96	9,44	6,08	8,34	8,68

*De gemiddelde kationsterkte van de oplossing bedraagt 8,5 mmol/l.

Tijdens opslag in de koelkast bleef de ammoniumconcentratie gelijk; biologische activiteit in de vorm van nitrificatie vond niet plaats. Bij iedere test is vers effluent gebruikt, met een maximale bewaartijd van drie dagen. Voor de bekerglasproeven en de eerste kolomproef is het afvalwater gefiltreerd, de afgevangen hoeveelheid zwevende stof was echter laag (schatting: < 10 mg SS/l). De kolomproeven zijn voortgezet zonder voorafgaande filtratie; dit heeft niet tot verstoppingen geleid.

Effluentconcentratie van ammonium, doorbraakpunt

Het doorbraakpunt wordt bepaald door de gewenste ammoniumconcentratie in het effluent. Met het oog op eventueel hergebruik van afvalwater als bijvoorbeeld industriewater, is in dit onderzoek het doorbraakpunt op 1 mg NH_4^+ -N/l gesteld.

Diepte van het ionenwisselaarsbed, diameter

In dit onderzoek is de hoogte van de kolom 43 cm met een bedhoogte van 22 cm. De extra hoogte is nodig voor expansie van het bed bij het terugspoelen. De inwendige diameter bedraagt 3,4 cm. Dit is aan de kleine kant omdat wandeffecten significant kunnen worden wanneer de diameter van de kolom kleiner is dan dertig keer de grootste korreldiameter.

pH

De pH van het rwzi-effluent uit Berkel bedraagt circa 7,6. In de regeneratie-experimenten zijn natriumchlorideoplossingen met pH 7,5 en pH 9,5 getest. De hoge pH kan de natuurlijke zeolieten aantasten, waardoor de capaciteit na verloop van tijd minder wordt (orde van dagen-weken).

Temperatuur

Het afvalwater heeft tijdens de experimenten een temperatuur die varieert van 10 °C tot 21 °C. In het algemeen kan gesteld worden dat temperatuurseffecten te verwaarlozen zijn voor temperaturen variërend van 2 tot 23 °C.

Voorbehandeling van de ionenwisselaar

Voordat de ionenwisselaar wordt gebruikt kan deze thermisch worden behandeld en/of worden gespoeld met zoute en zure oplossingen. Bij dit onderzoek zijn de ionenwisselaars in de natriumvorm gebracht door ze voor gebruik 48 uur in een natriumchloride oplossing met hoge concentratie (100 g NaCl/l) te leggen en daarna te spoelen met leidingwater.

Zoutconcentratie van de regeneratievloeistof

Voor regeneratie van zeolieten is gebruik gemaakt van een natriumchlorideoplossing op basis van leidingwater. Hoe hoger de natriumconcentratie in de regeneratievloeistof is, des te sneller is de regeneratie. Tijdens de bekerglasproeven zijn twee zoutconcentraties getest; 8 gNa⁺/l en 40 gNa⁺/l. De eerste concentratie maakt zowel biologische als fysisch/chemische nabehandeling mogelijk. Bij de hoogste zoutconcentratie is alleen fysisch/chemische nabehandeling mogelijk.

Terugspoelen

Terugspoelen is gebeurd met leidingwater. Na zowel belading als regeneratie van de ionenwisselaar is teruggespoeld. Na de belading zijn de zwevendestof en luchtbelletjes, die zich in het bed hebben verzameld, uitgespoeld. Hierbij expandeert het filterbed met circa 30%. Ook kanalen, waar voorkeursstroming kan optreden, worden op deze manier verwijderd. Na de regeneratie is de resterende regeneratievloeistof weggespoeld.

Samenvatting van de operationele parameters voor de experimenten

In tabel 13 zijn de operationele parameters voor de experimenten samengevat.

Tabel 13: Samenvatting van de operationele parameters voor de experimenten.

parameter	waarde	parameter	waarde
korreldiameter	0.5-3 mm	bedvolume	200 ml
stroomsnelheid bij beladen	10 BV/h en 5 BV/h	pH van influent	~7,6
stroomsnelheid bij regeneratie	10 BV/h en 5 BV/h	pH van regeneratievloeistof	7,5 9,5
influentconcentratie ammonium	50 mg NH_4^+ -N/l	temperatuur	10-21 °C
doorbraakconcentratie	1 mg NH_4^+ -N/l	zwevende stof in influent	< 10 mg/l
ionsterkte	8,5 mmol/l	zoutconcentratie voor regeneratie	8 g Na^+ /l en 40 g Na^+ /l
bedhoogte	22 cm	terugspoelen, bedexpansie	30%

6.3 IONENWISSELINGSEXPERIMENTEN, PROEFOPZET

In het laboratorium zijn twee soorten testen uitgevoerd, bekerglasproeven en kolomproeven. Bij de bekerglasproeven zijn verschillende soorten ionenwisselaars op uitwisselingssnelheid en "regeneratiegedrag" getest. Er zijn proeven gedaan met gedestilleerd water en ammonium en afvalwater en ammonium. Op die manier kan de invloed van concurrerende kationen worden bepaald. Regeneratie-eigenschappen zijn even belangrijk als beladingseigenschappen, daarom is het regeneratiegedrag voor verschillende regeneratievloeistoffen getest. Van één ionenwisselaar (chabaziet) werd een isotherm bepaald. De isotherm geeft de verdeling weer tussen ammoniumionen in de oplossing en ammoniumionen op de ionenwisselaar. Op deze manier kan worden bepaald of de ionenwisselaar selectief is voor ammonium en wat de maximale capaciteit onder de gegeven omstandigheden is.

Aan de hand van de bekerglasproeven zijn een ionenwisselaar en een geschikte regeneratievloeistof uitgekozen voor de kolomproeven. Daarnaast zijn nog twee andere ionenwisselaars in een kolomproef getest. Bij de kolomproeven zijn de doorbraakcurves interessant waarmee de operationele en doorbraakcapaciteit zijn te bepalen. Er is geëxperimenteerd met het meervoudig gebruik van de regeneratievloeistof (zonder tussentijdse behandeling). De kolom werd na iedere beladingscyclus met dezelfde oplossing geregenereerd.

Overzicht van de experimenten

In het onderstaande schema wordt een overzicht van de experimenten gegeven.

BEKERGLASPROEVEN		
☐	Beladen van 6 ionenwisselaars:	Indonesisch clinoptiloliet Tsjechisch clinoptiloliet Chabaziet Zeoliet A Hars, SAC Hars, WAC
	gedestilleerd water + ammonium afvalwater + ammonium	
☐	Regenereren van 3 soorten ionenwisselaars:	Chabaziet Zeoliet A Hars, SAC
	met 4 regeneratieoplossingen: • S1: 8 gNa⁺/l en pH 7,5 • S2: 8 gNa⁺/l en pH 9,5 • S3: 40 gNa⁺/l en pH 7,5 • S4: 40 gNa⁺/l en pH 9,5	
☐	Isotherm voor 1 ionenwisselaar:	Chabaziet
	gedestilleerd water + ammonium afvalwater + ammonium	
KEUZE VAN IONENWISSELAAR		
KOLOMPROEVEN		
☐	Ionenwisselingscyclus voor 3 ionenwisselaars:	Chabaziet Tsjechisch clinoptiloliet Zeoliet A
☐	Meervoudig gebruik van regeneratieloeistof	
	5 cycli chabaziet	

6.3.1 Uitvoering van de bekerglasexperimenten

Voor de ammoniummetingen wordt gebruik gemaakt van een spectrofotometer. Verder worden de geleidbaarheid, de pH, de temperatuur en de troebelheid gemeten. De samenstelling van het afvalwater is geanalyseerd door een Sterlab. Het bekerglasproefapparaat bevat 6 bekerglazen van ieder 1,5 liter die met eenzelfde intensiteit worden geroerd. De intensiteit is traploos in te stellen.

Beladingsproeven

- Voorbehandeling 6 ionenwisselaars:
 - afspoelen, 48 uur in een 100 g NaCl/l oplossing onder menging
 - SAC reeds in de Na-vorm en is niet behandeld.
- Aanmaken van twee oplossingen:
 - gedestilleerd water met 50 mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /l
 - afvalwater met 50 mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /l
- Ionenwisselaar toevoegen aan oplossingen, de hoeveelheid toe te voegen materiaal is berekend aan de hand van de opgegeven totale capaciteit.
- Bepalen van de ammoniumconcentratie, de pH, de geleidbaarheid en de temperatuur na vaste tijdsintervallen.

Regeneratieproeven

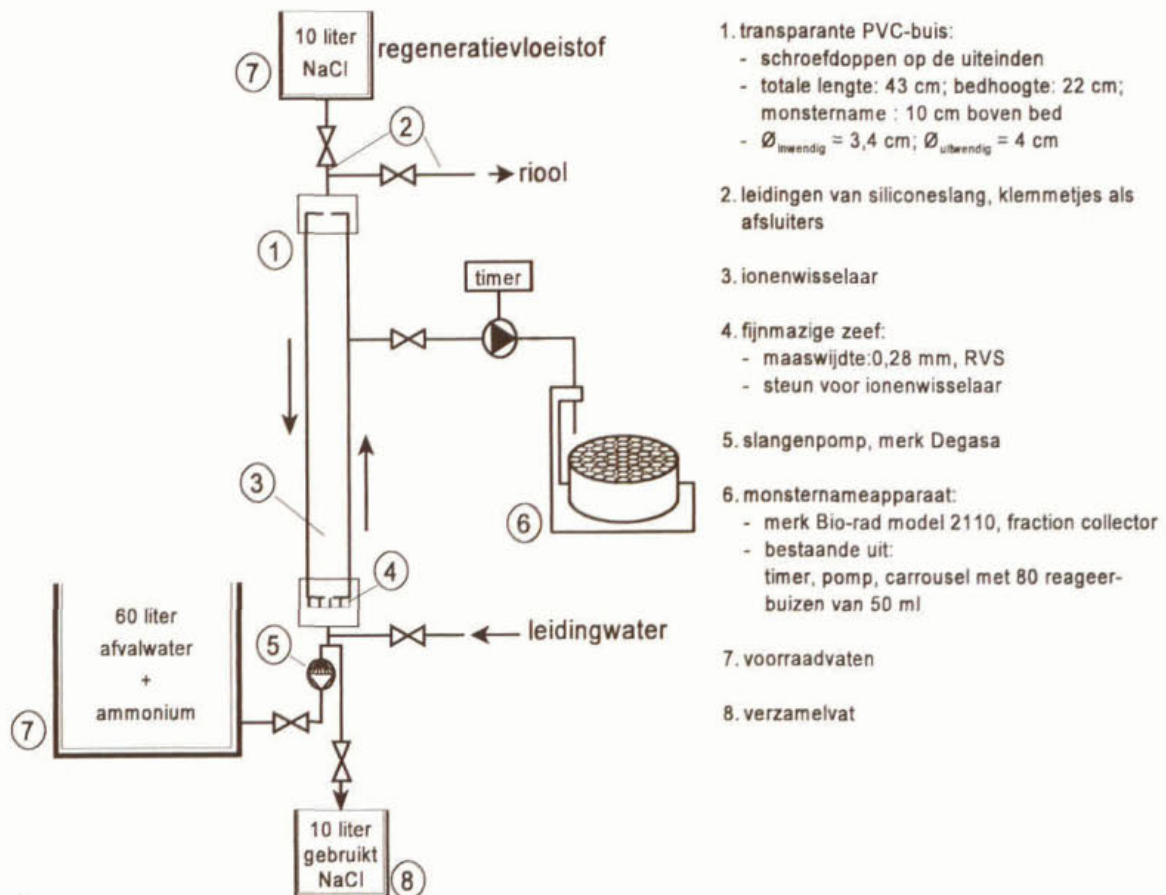
- Voorbehandeling 3 ionenwisselaars:
 - afspoelen, 20 uur in een NH_4Cl -oplossing. De ammoniumchlorideconcentratie is aangepast aan de totale capaciteit van de ionenwisselaar (voldoende ammoniumionen aanwezig).
- Bepalen van de ammoniumadsorptie:
 - meten van de ammoniumconcentratie aan het begin
 - meten van de ammoniumconcentratie aan het einde (na 20 uur)
- Regeneratie met vier verschillende oplossingen, S1, S2, S3 en S4:
 - S1: 8 g Na^+ /l en pH 7,5
 - S2: 8 g Na^+ /l en pH 9,5
 - S3: 40 g Na^+ /l en pH 7,5
 - S4: 40 g Na^+ /l en pH 9,5
 - basis van de oplossingen is leidingwater. Instellen van de pH door toevoeging van 0,5M NaOH. Instellen van de natriumconcentratie door toevoeging van NaCl, rekening houdend met de reeds aanwezige Na^+ -ionen in het leidingwater en de natronloog.
- Bepalen van de ammoniumconcentratie, de pH, de geleidbaarheid en de temperatuur na 15, 30 en 120 minuten van de 12 combinaties.

Isothermen

- Aanmaken van twee oplossingen:
 - gedestilleerd water met 50 mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /l
 - afvalwater met 50 mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /l
- Toevoegen van bepaalde hoeveelheid ionenwisselaar aan de oplossingen.
- Meten van de ammoniumconcentratie wanneer evenwicht is bereikt (na ca 2 uur).

6.3.2 Uitvoering van de kolomproeven

Voor de ammoniummetingen wordt gebruik gemaakt van een spectrofotometer. De afvalwatersamenstelling wordt geanalyseerd door een Sterlab. De opstelling is weergegeven in figuur 36. Aangenomen wordt dat het water uit het filterbed bij het monsternamepunt volledig gemengd is. Overdag geschiedde de monstername handmatig, 's nachts automatisch. De monsternameslang bevat altijd een deel "oud" monster (1,5 ml). Het tijdsinterval tussen 2 monsternames bedraagt 13 minuten; daarvan duurt de monstername zelf 4 minuten. De carrousel bevat 80 buisjes à 5 ml en kan 17 uur achtereenvolgende monsters nemen.



Figuur 36: Proefopstelling meetkolom.

Eén cyclus bestaat achtereenvolgens uit: beladen, spoelen, regenereren, draineren en spoelen. Het regenereren en beladen gebeurt in tegenstroom, het spoelen vindt plaats in dezelfde stroomrichting als het laden.

Voorbehandeling: de allereerste keer wordt de kolom geladen door gedurende 2 uur een natriumchloride-oplossing (100 g NaCl/l) door de kolom te laten stromen met 10 BV/h.

Laden: de kolom wordt opwaarts bedreven met vast bed.

Spoelen: opwaarts, met leidingwater. De waterdruk van het drinkwaternet voldoet, het bed expandeert ca 30%. Spoeltijd circa 15 minuten.

Regeneratie: regeneratie is neerstrooms. Het regenerant wordt verzameld in een vat. De eerste 150ml bestaat uit spoelwater en wordt afgevangen en weggegooid. Het ammoniumgehalte van dit water is verwaarloosbaar ($< 1 \text{ mg NH}_4^+ - \text{N/l}$). Dit om verdunning te voorkomen.

Draineren: alle regeneratievloeistof wordt uit het bed gedraineerd (vanzelf, onder zwaartekracht) en in het vat opgevangen.

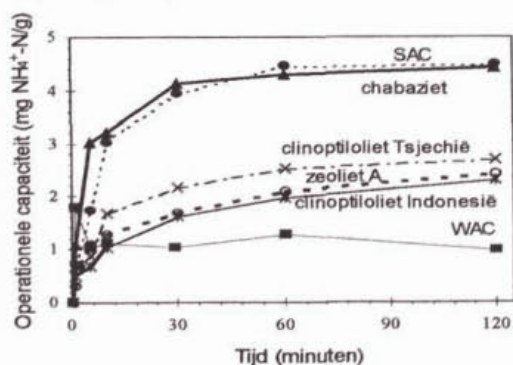
Spoelen: Opwaarts, met leidingwater, 30% expansie. De laatste resten regeneratievloeistof en luchtballen worden uit het bed gespoeld. Er treedt gradatie van het bed op, kleine korrels bovenin en grote korrels beneden. Spoeltijd circa 5 minuten.

6.4 RESULTATEN EN DISCUSSIE VAN DE BEKERGLASPROEVEN

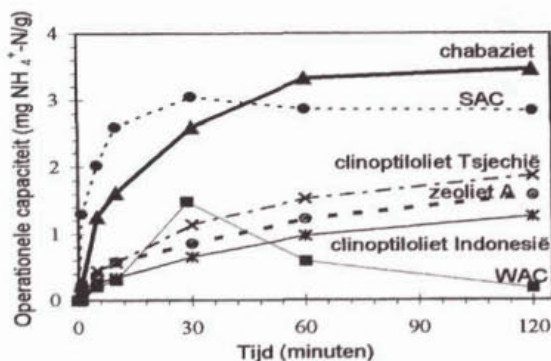
Bekerglasproeven, beladen

De troebelheid in het bekerglas met chabaziet leek hoog door opwervende stofdeeltjes tijdens het roeren. Vergelijkende proeven wezen uit dat de troebelheid géén invloed had op de ammoniummetingen. De mate van erosie was op het oog niet significant.

Figuren 37 t/m 39 geven de resultaten van de beladingstesten met gedestilleerd water en afvalwater. De temperatuur neemt tijdens de proeven toe van 15 tot 21 °C door de omgevingstemperatuur.



Figuur 37: Operationele capaciteit van de ionenwisselaars in gedestilleerd water.



Figuur 38: Operationele capaciteit van de ionenwisselaars in afvalwater.

De ionenwisselaars vertonen dezelfde trend voor gedestilleerd water en afvalwater, behalve de zwak zure hars (WAC). De capaciteit neemt toe met de tijd tot evenwicht bereikt is. De capaciteit van de ionenwisselaars wordt weergegeven in tabel 14; voor alle proeven is afvalwater met dezelfde samenstelling gebruikt (AW1, zie tabel 12).

Tabel 14: Ionenwisselingscapaciteit na 2 tot 4 uur beladingstijd.

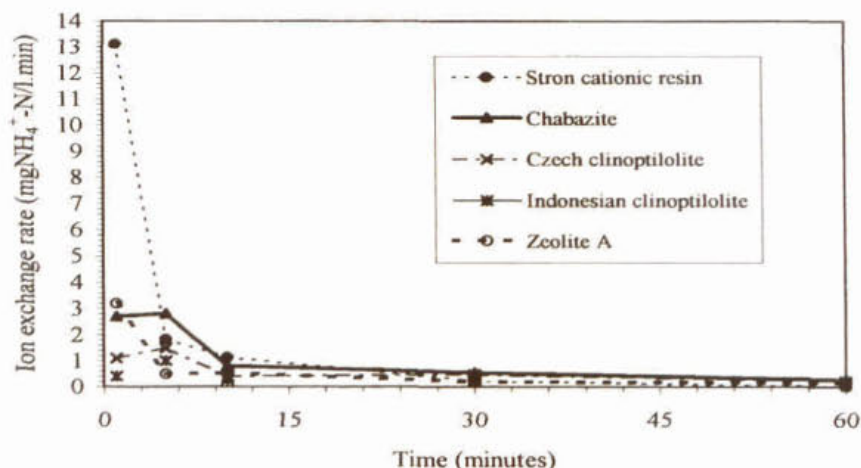
ionenwisselaar	capaciteit gedestilleerd water (meq/g)	capaciteit afvalwater (meq/g)	afname capaciteit (%)
Clinoptiloliet Tsjechië	0,20	0,17	15
Clinoptiloliet Indonesië	0,18	0,11	39
Chabaziet	0,32	0,25	22
Zeoliet A	0,22	0,13	41
SAC	0,32	0,20	38
WAC	0,07	0,01	86

De capaciteit en uitwisselingssnelheid zijn lager voor afvalwater dan voor demiwater hetgeen te verwachten is vanwege de aanwezigheid van concurrerende kationen. Uit de percentuele afname blijkt echter dat de gevoeligheid hiervoor verschilt. Chabaziet en Tsjechisch clinoptiloliet lijken het minst gevoelig. De capaciteitsafname van SAC van 38% is vergelijkbaar met die van zeoliet A en Indonesisch clinoptiloliet. Dit is interessant omdat SAC op basis van zijn structuur niet selectief zou zijn voor ammonium en een grotere afname verwacht zou mogen worden. Absoluut gezien is de capaciteit van SAC vergelijkbaar met die van chabaziet. Hoewel WAC theoretisch een grote capaciteit bezit, blijkt in de praktijk de capaciteit tegen te vallen. Figuur 37 toont aan dat dit niet alleen veroorzaakt wordt door concurrerende kationen.

Het gedrag van de WAC is afwijkend; SAC in afvalwater vertoont dezelfde trend in mindere mate. Allereerst wordt ammonium opgenomen, de ammoniumconcentratie in de oplossing vermindert, daarna wordt ammonium weer losgelaten en de concentratie in de oplossing neemt toe. In figuur 38 is duidelijk te zien dat de capaciteit weer afneemt. Harsen hebben een voorkeur voor meerwaardige ionen en WAC-harsen hebben bovendien een voorkeur voor H^+ -ionen. Aanvankelijk worden de kleine NH_4^+ -ionen (diameter 5 Å) snel opgenomen maar zodra de grote H^+ -ionen (diameter 18 Å) en meerwaardige ionen doorgedrongen zijn in de harsstructuur worden deze gewisseld tegen de ammoniumionen.

De werkelijke (operationele) capaciteit kan alleen uit kolomproeven worden afgeleid. De bekersglasproeven kunnen worden gebruikt als indicatie voor de onderlinge verhoudingen.

Na één uur heeft het evenwicht zich ingesteld; de uitwisselingssnelheid is nul, zie figuur 39. Bij belading in afvalwater is de uitwisselingssnelheid voor de sterk zure hars (SAC) het grootst. De uitwisselingssnelheid voor het clinoptiloliet uit Tsjechië is groter dan die voor clinoptiloliet uit Indonesië. De korreldiameter voor de eerste is 1,4 mm tegenover 3 mm voor de laatste, dit veroorzaakt waarschijnlijk het verschil.



Figuur 39: Uitwisselingssnelheden voor de ionenwisselaars in afvalwater.

De pH en de geleidbaarheid zouden kunnen worden gebruikt als indicatie voor de ammonium-concentratie. Dit is te verklaren met het ammoniak-ammonium evenwicht:



De pH en de geleidbaarheid nemen toe naarmate meer ammonium wordt geadsorbeerd. Als NH_4^+ -ionen onttrokken worden, zal het evenwicht naar rechts komen te liggen. Hoe meer NH_4^+ -ionen worden opgenomen, hoe hoger de pH. Omdat het bufferende vermogen in afvalwater groter is dan in gedestilleerd water, is de pH toename in afvalwater kleiner. Tabel 15 laat zien dat de geleidbaarheid en de pH van het afvalwater nauwelijks veranderen.

Tabel 15: Geleidbaarheid en pH aan het begin en eind van de beladingsproeven.

ionenwisselaar	geleidbaarheid begin proef (mS/cm)	geleidbaarheid einde proef (mS/cm)	pH begin proef	pH einde proef
Clinoptiloliet Tsjechië				
• gedestilleerd water	4,4	4,4	6,4	9,1
• afvalwater	14,5	13,4	8,0	8,5
Clinoptiloliet Indonesië				
• gedestilleerd water	5,6	5,7	5,4	5,6
• afvalwater	14,5	14,4	7,9	8,2
Chabaziet				
• gedestilleerd water	5,0	4,6	5,7	8,1
• afvalwater	15,0	14,1	7,9	8,3
Zeoliet A				
• gedestilleerd water	5,3	5,9	8,0	9,8
• afvalwater	15,1	15,1	8,2	9,0
SAC				
• gedestilleerd water	4,6	4,0	6,3	7,6
• afvalwater	14,8	14,3	7,8	8,3
WAC				
• gedestilleerd water	5,2	5,2	5,0	4,2
• afvalwater	13,1	10,2	7,1	4,4

Bekerglasproeven, regenereren

Het regeneratiegedrag voor verschillende types van ionenwisselaar bij gebruik van verschillende regeneratieoplossingen is onderzocht. In tabel 16 zijn de resultaten weergegeven. Figuur 40 geeft de grafiek horende bij regeneratievloeistof S3 (pH 7,5, Na⁺-concentratie 40 g/l).

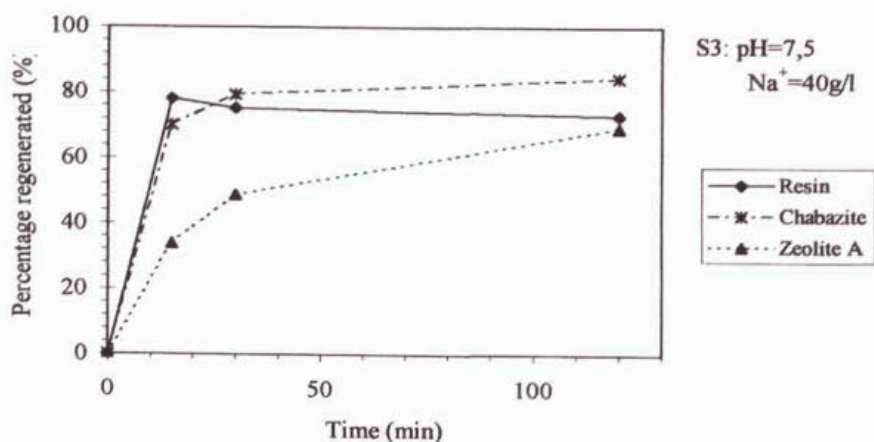
Veranderingen in de geleidbaarheid en pH traden nauwelijks op tijdens de regeneratieproeven. De temperatuur varieerde van 15 tot 18 °C.

Tabel 16: Percentage geregenereerd ionenwisselaar voor de verschillende oplossingen.

ionenwisselaar	regeneratie-vloeistof	Na ⁺ -concentratie (g/l)	pH	percentage geregenereerd (%)
Chabaziet	S1	8	7,5	81
	S2	8	9,5	78
	S3	40	7,5	84
	S4	40	9,5	81
Hars, SAC	S1	8	7,5	69
	S2	8	9,5	75/67*
	S3	40	7,5	78/73*
	S4	40	9,5	74/73*
Zeoliet	S1	8	7,5	54
	S2	8	9,5	54
	S3	40	7,5	69
	S4	40	9,5	67

* eerste getal is het percentage na 15 minuten, tweede getal dat na 2 uur.

In het algemeen wordt chabaziet het beste geregenereerd met alle oplossingen. Het natriumgehalte heeft de grootste invloed op de regeneratie, hoe hoger hoe beter. De pH heeft nauwelijks invloed.



Figuur 40: Percentage geregenereerd ionenwisselaar voor pH = 7,5 en Na⁺-concentratie = 40 g/l.

Het regeneratiepercentage voor SAC verminderde na 15 minuten met enkele procenten. Dit betekent dat de aanvankelijk uitgewisselde ammoniumionen weer door de wisselaar worden teruggenomen. Dit bevestigt het instabiele gedrag dat in de beladingsproeven is waargenomen.

Bekerglasproeven, isothermen

Voor chabaziet is een Langmuir-isotherm gemaakt (hier niet weergegeven; voor zowel gedestilleerd water als afvalwater zijn de isothermen bepaald). Uit de bolle vorm bleek de selectiviteit van chabaziet voor ammonium. Na het lineair maken van de vergelijking zijn de

maximale capaciteit ($Q_{\max}$) en de Langmuir energieconstante (K) van de ionenwisselaar berekend. De uitkomsten zijn vergelijkbaar met het onderzoek van Green [Green *et al.*, 1996] die hetzelfde type chabaziet heeft getest (tabel 17).

Tabel 17: Maximale capaciteit en Langmuir energieconstante voor chabaziet.

	$Q_{\max}$ (meq $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /g)		K (l/meq $\text{NH}_4^+ - \text{N}$)	
	dit onderzoek	Green <i>et al.</i> , 1996	dit onderzoek	Green <i>et al.</i> , 1996
gedestilleerd water	2,6	27	$6,1 \cdot 10^{-2}$	$7,6 \cdot 10^{-2}$
afvalwater	0,7	0,7	$4,2 \cdot 10^{-2}$	$5,4 \cdot 10^{-2}$

De maximale capaciteit komt overeen met de totale capaciteit zoals opgegeven door de leverancier: 2,5 meq $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /g (35 mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /g). De capaciteitsafname van gedestilleerd water naar afvalwater bedraagt 73%, dit is meer dan in de bekersglasproeven werd gemeten (22%).

Keuze van ionenwisselaar voor de kolomproeven

Chabaziet toont de grootste capaciteit en uitwisselingssnelheid. De regeneratiegraad is het hoogst van alle geteste ionenwisselaars. Ionenwisseling met chabaziet lijkt een stabiel en voorspelbaar proces. De prijs is hoger dan voor de clinoptilolietsoorten en zeoliet A, zie tabel 18.

Hoewel SAC-hars een hoge capaciteit en uitwisselingssnelheid heeft en een redelijke selectiviteit voor ammonium, is de procesvoering niet stabiel. Bovendien is SAC duurder dan chabaziet en heeft het een slechter regeneratiepercentage. WAC-hars bezit een lage en instabiele capaciteit.

De beide clinoptilolietsoorten en zeoliet A zijn stabiel in de beladings- en regeneratiefase maar hebben een lage capaciteit, uitwisselingssnelheid en regeneratiegraad vergeleken met chabaziet. De lage uitwisselingssnelheid betekent praktisch dat er twee keer zoveel materiaal nodig is om binnen dezelfde tijd evenveel afvalwater te behandelen. De kosten voor een ionenwisselingsinstallatie worden dan twee keer zo hoog. De prijs voor het materiaal is daarentegen lager dan de prijs van chabaziet.

Op grond van deze resultaten is chabaziet als eerste geselecteerd voor de kolomproeven.

Tabel 18: Prijzen* per kg ionenwisselaar en per gram verwijderd $\text{NH}_4^+ - \text{N}$, berekend voor de capaciteiten weergegeven in tabel 14 (bekersglasproeven, afvalwater).

ionenwisselaars	prijs	prijs	prijs	prijs
	(f/kg)	(€/kg)	(f/g $\text{NH}_4^+ - \text{N}$)	(€/g $\text{NH}_4^+ - \text{N}$)
SAC	5,36	2,43	1,91	0,87
Chabaziet	3,40	1,54	0,97	0,44
Clinoptiloliet Tsjechië	0,4-0,7	0,18-0,32	0,17-0,29	0,08-0,13
Clinoptiloliet Indonesië	0,36	0,16	0,23	0,10
Zeoliet A	1,00	0,45	0,55	0,25

*exploitatiekosten zijn hierbij *niet* inbegrepen; 1 = hfl 2,20

6.5 RESULTATEN EN DISCUSSIE VAN DE KOLOMPROEVEN

Met kolomproeven zijn doorbraak- en regeneratiecurven opgesteld. Uit de doorbraakcurven kunnen de operationele en doorbraakcapaciteit van de ionenwisselaar worden berekend. Uit de regeneratiecurve wordt de hoeveelheid vrijgemaakt ammonium berekend.

Tijdens de proeven bleek dat de spoeltijden kunnen worden verkort tot circa 5 minuten per keer. Dit geeft een betere verhouding tussen geproduceerd water en spoelwater.

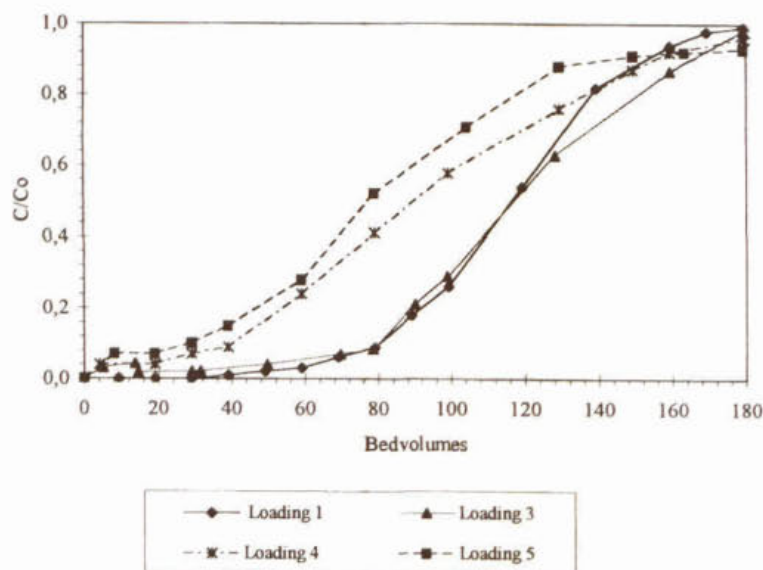
Belading

Voor chabaziet zijn vijf ionenwisselingscycli uitgevoerd (ammoniumconcentratie in influent (C_0) 50 mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /l, doorbraakcriterium 1 mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /l). De stroomsnelheid voor beladen en regenereren was 10 BV/h, alleen de 2e cyclus werd beladen met 5 BV/h. In de eerste cyclus is geregenereerd met "verse" regeneratievloeistof, d.w.z. zonder ammonium. In de overige vier cycli is de regeneratie-oplossing hergebruikt, waardoor een accumulatie van ammonium optreedt. In tabel 19 zijn de resultaten gegeven en in figuur 41 de doorbraakcurven.

Tabel 19: Vergelijking van vijf ionenwisselingscycli van chabaziet met hergebruik van regeneratievloeistof.

	1 ^e cyclus	2 ^e cyclus	3 ^e cyclus	4 ^e cyclus	5 ^e cyclus
debiet (BV/h)	10	5	10	10	10
influentconcentratie C_0 (mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /l)	45	50	50	51,4	50,1
doorbraakpunt (BV)	55	70	50	0	0
looptijd tot doorbraak (h)	5,5	14	5	0	0
looptijd totaal (h)	18	40	19	19	19
Q_b (mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /g)	4,3	6,1	3,4	-	-
Q_b (meq/g)	0,31	0,44	0,24	-	-
Q_{op} (mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /g)	9,1	9,7	10,2	8,3	7,2
Q_{op} (meq/g)	0,65	0,69	0,73	0,59	0,51
Q_b/Q_{op} (%)	48	63	34	-	-
Q_{op}/Q (%)	25	27	28	23	20
$Q_{verloren}$ (mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /g)	0,3	1,2	2,0	5,2	1,4
$Q_{verloren}$ (meq $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /g)	0,02	0,09	0,14	0,37	0,1
% geregenereerd	96	87	80	39	80
AW	AW2	AW3	AW4	AW5	AW5

- Q_b/Q_{op} : geeft het percentage van de beschikbare capaciteit weer dat gebruikt wordt voor doorbraak bereikt wordt;
- Q_{op}/Q : percentage van de theoretisch beschikbare ionenwisselingscapaciteit (36,4 mg/g voor chabaziet) ingenomen door de operationele capaciteit;
- $Q_{verloren}$: ammonium dat achterblijft op de ionenwisselaar na onvolledige regeneratie;
- % geregenereerd : het aantal mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ dat door regeneratie van de ionenwisselaar wordt verwijderd gedeeld door het aantal mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ dat bij belading op de ionenwisselaar geadsorbeerd is;
- AW : afvalwatersamenstelling die gebruikt is bij de cyclus, zie tabel 12.



Figuur 41: Doorbraakcurven voor chabaziet bij 10 BV/h, meervoudig gebruik van regeneratievloeistof.

In de eerste drie cycli blijft de operationele capaciteit (Q_{op}) ongeveer gelijk en komt overeen met de Q_{op} verkregen uit de Langmuir isotherm ($9,9 \text{ mg NH}_4^+ - \text{N/g}$). In de 4e en 5e cyclus neemt Q_{op} duidelijk af en treedt reeds doorbraak op bij $BV=0$. Dit betekent dat de effluenteis wordt overschreden en de regeneratievloeistof maar drie keer kan worden hergebruikt. De capaciteitsafname bedraagt na 5 cycli 21% ($[7,2 \text{ mg NH}_4^+ - \text{N/g} / 9,7 \text{ mg NH}_4^+ - \text{N/g}] \times 100$).

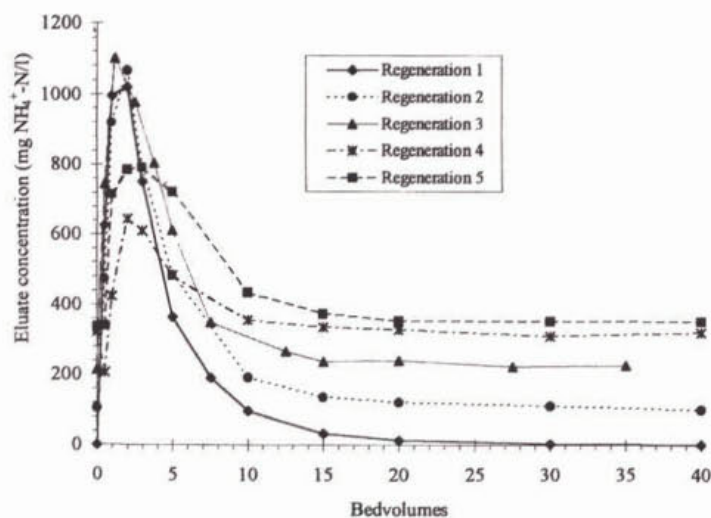
In de 1e cyclus veroorzaakt de lagere influentconcentratie C_0 waarschijnlijk de lagere operationele capaciteit ten opzichte van de 2e en 3e cyclus.

Het regeneratiepercentage wordt duidelijk beïnvloed door de aanwezigheid van ammoniumionen in de regeneratievloeistof ondanks de hoge natriumconcentratie. Door onvolledige regeneratie blijven ammoniumionen achter op de ionenwisselaar waardoor in de opvolgende beladingsfase de capaciteit vermindert, alsmede het regeneratiepercentage. Behalve ammonium zullen ook andere kationen accumuleren in de regeneratievloeistof. Ongeveer 25% van de totale capaciteit (Q) wordt bezet door ammoniumionen, de overige 75% wordt bezet door de overige kationen in het afvalwater waaronder ook natrium. Dit komt overeen met het percentage dat met de isothermen is gemeten (73%).

De doorbraakcapaciteit neemt 30% toe bij halvering van het debiet. Daarentegen verdrievoudigt de looptijd. De toename van het aantal behandelde bedvolumes door halvering van de stroomsnelheid bedraagt 20% (70 BV t.o.v. 55 BV). Een kleiner debiet lijkt niet "winstgevend" omdat in verhouding tot de capaciteit de looptijd teveel toeneemt.

Regeneratie

In figuur 42 worden de regeneratiecurven weergegeven en in tabel 20 de gemiddelde ammoniumconcentratie (C_r) in de regeneratievloeistof. In tabel 21 staan de concentraties van kalium, calcium en magnesium na 5 cycli vermeld.



Figuur 42: Regeneratiecurven voor 5 ionenwisselingscycli met chabaziet.

Tabel 20: Gemiddelde ammoniumconcentratie in de regeneratievloeistof (C_r) na iedere cyclus.

cyclus	C_r berekend (mg $\text{NH}_4^+ - \text{N} / \text{l}$)	C_r gemeten (mg $\text{NH}_4^+ - \text{N} / \text{l}$)	Δ toename (mg $\text{NH}_4^+ - \text{N} / \text{l}$)
1	105	106	106
2	223	215	109
3	331	322	107
4	366	337	15
5	418	414	77

Tabel 21: Concentraties van $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ in vergelijking met K^+ , Ca^{2+} en Mg^{2+} .

	ammonium, NH_4^+ (mg/l)	kalium, K^+ (mg/l)	calcium, Ca^{2+} (mg/l)	magnesium, Mg^{2+} (mg/l)
afvalwater	50	19	106	14
regeneratievloeistof (na 5 cycli)	414	70	170	12
drinkwater	0	5,5	51	7,2
toename per cyclus*	83	13	24	1

* concentratie in regeneratievloeistof minus de concentratie in het drinkwater gedeeld door 5 cycli.

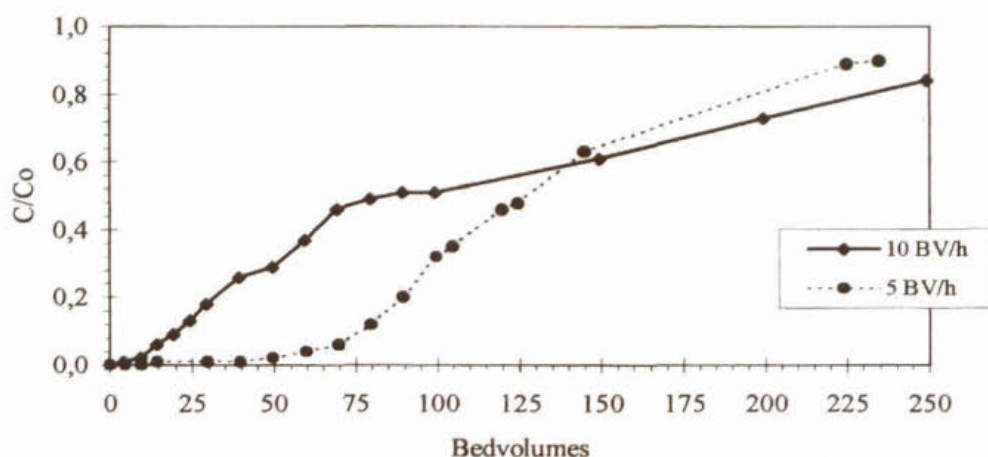
De pieken worden bij iedere volgende cyclus platter en lager. De eerste drie cycli zijn gelijk. De piek van de 4e cyclus geeft een slechter resultaat dan de 5e cyclus. De toename van ammonium in de regeneratievloeistof is slechts 15 mg/l. Deels wordt deze lage waarde verklaard door afname van de operationele capaciteit in de 4e cyclus. Dit heeft invloed op de regeneratie; de absolute hoeveelheid ammonium is lager.

De uitwisselingssnelheid neemt sterk af na circa 10 BV en nadert nul bij 30 BV. De regeneratiesnelheid neemt af naarmate de hoeveelheid ammonium in de regeneratievloeistof toeneemt. Na 5 cycli is de concentratie 400 mg/l. Uit de beladingsproeven is af te leiden dat na drie regeneratiecycli de ionenwisselingscapaciteit afneemt en doorbraak direct optreedt. Het ammoniumgehalte van de regeneratievloeistof is dan 320 mg/l.

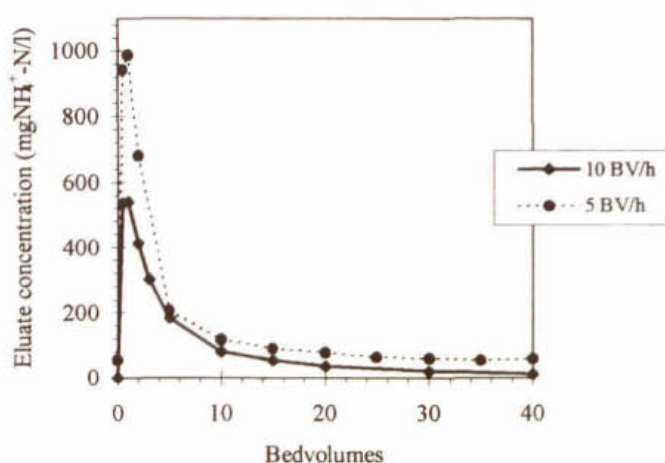
Tijdens de vijf regeneratiecycli gaat het Na^+ -gehalte van de regeneratievloeistof omlaag van 40 g/l naar 29 g/l. Zou geen verdunning zijn opgetreden, dan zou de berekende concentratie door uitwisseling 38,5 g/l bedragen. Dit betekent dat er een verdunning is opgetreden van 5% per regeneratiecyclus. Uit de bekersglasproeven blijkt dat de afname van de natriumconcentratie niet limiterend geweest kan zijn voor de regeneratie. De afname van regeneratie wordt in zijn geheel verklaard door de toename van de ammoniumconcentratie in de regeneratievloeistof en de daarmee samenhangende afname in operationele capaciteit. Dit wordt bevestigd door de geringe toename in concentratie van andere kationen in de regeneratievloeistof. Slechts 3% van de kaliumionen die de ionenwisselaar passeren is terug te vinden in de regeneratievloeistof (appendix C).

Kolomproeven met Tsjechisch clinoptiloliet

Het Tsjechische clinoptiloliet is twee keer getest, bij een stroomsnelheid van 10 BV/h en 5 BV/h voor zowel belading als regeneratie. Voor de tweede regeneratie is de regeneratievloeistof uit de eerste cyclus hergebruikt. Voor resultaten zie de figuren 43 en 44 en tabel 22.



Figuur 43: Doorbraakcurven voor clinoptiloliet bij 5 en 10 BV/h.



Figuur 44: Regeneratie van clinoptiloliet bij 5 en 10 BV/h.

Tabel 22: Vergelijking van twee ionenwisselingscycli van clinoptiloliet met meervoudig gebruik van regeneratievloeistof.

	1 ^e cyclus	2 ^e cyclus
debiet (BV/h)	10	5
influentconcentratie C_0 (mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ / l)	48	51,2
doorbraakpunt (BV)	8	54
looptijd tot doorbraak (h)	0,8	10,8
looptijd totaal (h)	20	47
Q_b (mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ / g)	0,41	3
Q_{op} (mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ / g)	6,3*	7,8
Q_b/Q_{op} (%)	7	38
$Q_{verloren}$ (mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ / g)	2,5	3,9
% geregenereerd	62	50
AW	2	3

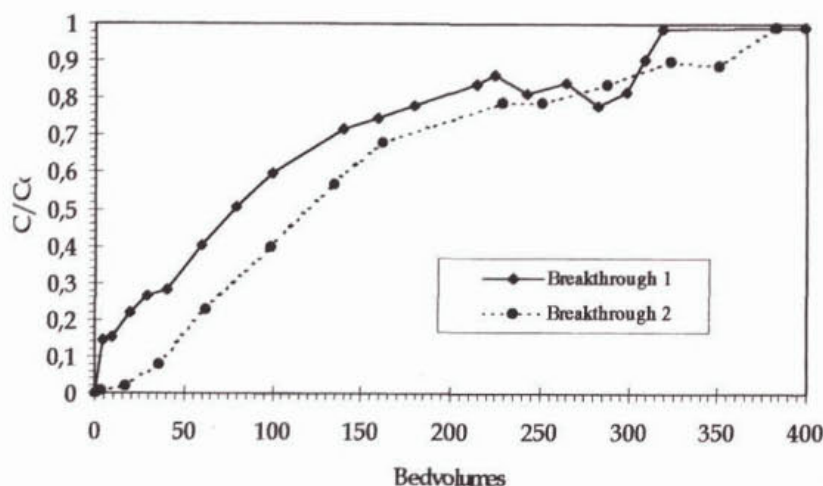
*voor 250 BV

Uit de figuren blijkt duidelijk dat clinoptiloliet beter functioneert bij een lager debiet. Dit is te verklaren met de lage uitwisselingsnelheid (bekerglasproeven). De operationele capaciteit voor clinoptiloliet bij 5 BV/h is 3 mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ / g, voor 10 BV/h is dit 0,4 mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ / g. Regeneratie met een lagere stroomsnelheid geeft een scherpere en hogere piek in de regeneratiecurve. Dit is te danken aan de langere contacttijd.

Bij de tweede regeneratie neemt het percentage geregenereerd clinoptiloliet met 10% af. Dit is waarschijnlijk te wijten aan de toename van ammonium in de regeneratievloeistof.

Kolomproeven met zeoliet A

Voor zeoliet A worden bij 10 BV/h twee beladingstesten uitgevoerd en één regeneratie. In de eerste beladingsronde treedt direct doorbraak op, in de tweede beladingsronde na 17 BV. Hoewel de capaciteit redelijk is, verloopt de uitwisseling niet snel.



Figur 45: Doorbraakcurven voor zeoliet A bij 10 BV/h.

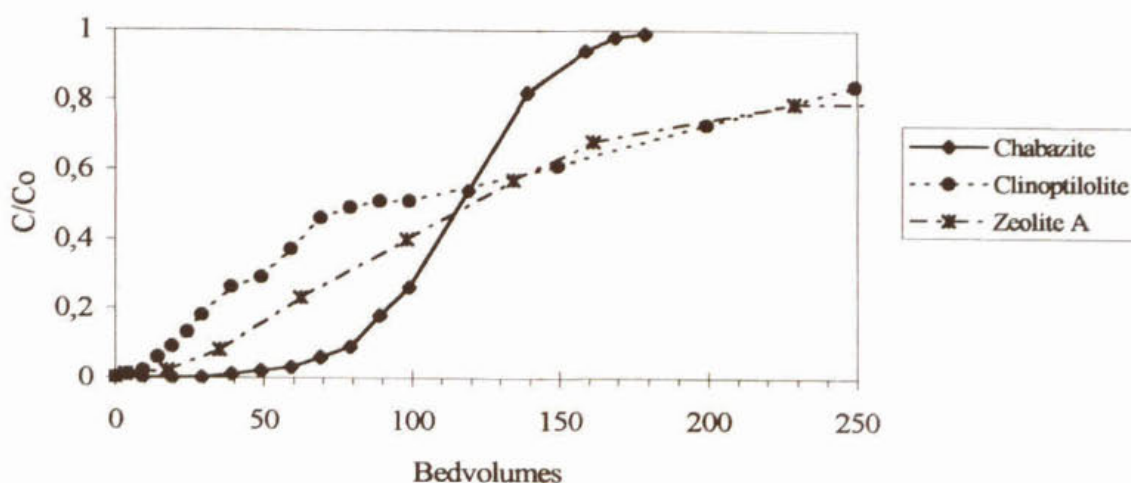
Tabel 23: Vergelijking van twee ionenwisselingscycli van zeoliet A.

	1 ^e cyclus	2 ^e cyclus
debiet (BV/h)	10	9
influentconcentratie C_0 (mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /l)	51,4	49
doorbraakpunt (BV)	0	17
looptijd tot doorbraak (h)	0	2
looptijd totaal (h)	40	43
Q_b (mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /g)	-	1,1
Q_{op} (mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /g)	6,3	8,2
Q_b/Q_{op} (%)	-	13
AW	5	5

In doorbraakcurve 1 neemt na 220 BV de ammoniumconcentratie in het effluent af ("dal" in de curve) ondanks dat de influentconcentratie constant was en geen nitrificatie optrad ($\text{NO}_{3,\text{IN}}^- = \text{NO}_{3,\text{UIT}}^-$). De reden hiervoor is niet achterhaald.

Vergelijking van de kolomproeven voor chabaziet, clinoptiloliet en zeoliet A

Worden de doorbraakcurves voor chabaziet, clinoptiloliet en zeoliet A bij 10 BV/h met elkaar vergeleken, dan blijkt dat chabaziet de grootste doorbraakcapaciteit heeft. Daarna volgt zeoliet A en als laatste clinoptiloliet, zie figuur 46. Hoewel de capaciteit voor zeoliet A vergelijkbaar is met die van chabaziet, is de uitwisselingssnelheid twee keer zo laag en de looptijd twee keer zo lang. In tabel 24 staan de gemeten operationele capaciteiten naast waarden uit de literatuur. Het geteste clinoptiloliet heeft een relatief goede capaciteit.



Figuur 46: Doorbraakcurves voor chabaziet, clinoptiloliet en zeoliet A bij 10 BV/h.

Tabel 24: Operationele (Q_{op} , in mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /g) en doorbraakcapaciteit (Q_b , in mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /g) voor chabaziet, clinoptiloliet en zeoliet A.

	chabaziet		clinoptiloliet		zeoliet A	
	Q_b	Q_{op}	Q_b	Q_{op}	Q_b	Q_{op}
dit onderzoek	4,3	9,1	0,4	6,3	1,1	8,4
Booker <i>et al.</i> , 1996				2,5		
Green <i>et al.</i> , 1996		8,7				
Koon <i>et al.</i> , 1996				4,5-6,2		
Jørgensen <i>et al.</i> , 1996				1,3		

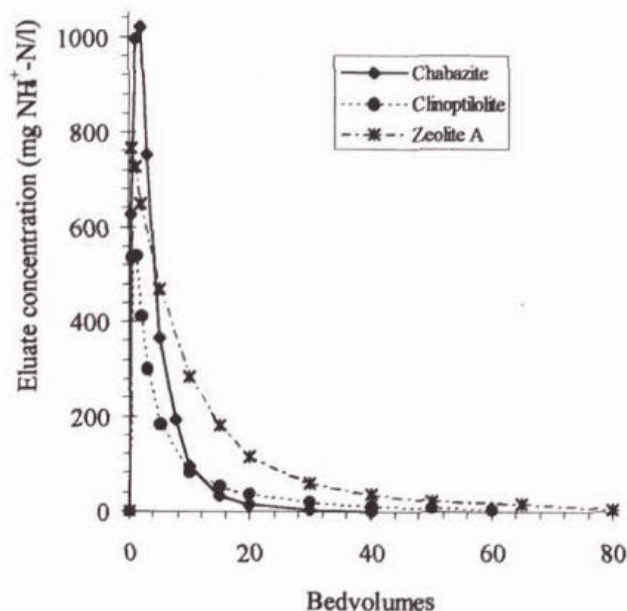
Aan de hand van de operationele capaciteit en de doorbraakcapaciteit kunnen voor chabaziet, clinoptiloliet en zeoliet A nu ook de materiaalkosten voor de verwijdering van 1 g $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ worden berekend; zie tabel 25.

Tabel 25: Kosten* per kg ionenwisselaar per verwijderde gram $\text{NH}_4^+ - \text{N}$.

	aankoop prijs f/kg	kosten op basis van doorbraakcapaciteit (Q_b)		kosten op basis van operationele capaciteit (Q_{op})	
		f/g $\text{NH}_4^+ - \text{N}$	€/g $\text{NH}_4^+ - \text{N}$	f/g $\text{NH}_4^+ - \text{N}$	€/g $\text{NH}_4^+ - \text{N}$
chabaziet	3,40	0,79	0,36	0,37	0,17
clinoptiloliet	0,40-0,70	1,00-1,75	0,45-0,80	0,06-0,08	0,03-0,04
zeoliet A	1,00	0,91	0,41	0,12	0,05

*exploitatiekosten zijn hierbij *niet* inbegrepen; 1 = h fl 2.20

Voor de regeneratie geldt dat chabaziet een kleiner volume aan regeneratievloeistof (25 BV) nodig heeft dan clinoptiloliet (50 BV) en zeoliet A (80 BV). De regeneratie voor chabaziet verloopt het snelst en met de grootste en steilste piek; zie figuur 47.



Figuur 47: Regeneratiecurven voor chabaziet, clinoptiloliet en zeoliet A bij 10 BV/h.

6.6 CONCLUSIES

De toepassing van ionenwisseling voor de verwijdering van ammonium uit Nederlands afvalwater is technisch mogelijk. Chabaziet is de meest efficiënte ionenwisselaar gebleken. Voor zowel kolomproeven als bekersglasproeven zijn de prestaties beter dan van clinoptiloliet en zeoliet A.

Tabel 26 geeft een overzicht van de resultaten die uit de kolomproeven naar voren zijn gekomen.

Tabel 26: Capaciteit en materiaalkosten per gram verwijderd ammonium voor chabaziet, clinoptiloliet en zeoliet A voor een debiet van 10 BV/h.

	doorbraakcapaciteit (Q_b)		operationele capaciteit (Q_{op})		kosten (€/g $\text{NH}_4^+ - \text{N}$)	
	meq/g	mg/g	meq/g	mg/g	op basis van doorbraak- capaciteit	op basis van operationele capaciteit
chabaziet	0,31	4,3	0,65	9,1	0,36	0,17
clinoptiloliet	0,03	0,4	0,45	6,3	0,45-0,80	0,03-0,04
zeoliet A	0,08	1,1	0,6	84	0,41	0,05

Zwak zure kationenwisselaars (WAC) zijn niet geschikt voor ammoniumverwijdering. Sterk zure kationenwisselaars (SAC) presteren goed, maar zijn minder geschikt als ionenwisselaar voor afvalwater vanwege hun instabiele gedrag tijdens belading en regeneratie.

Het meervoudig gebruik van de regeneratievloestof met als doel het verkrijgen van hoge ammoniumconcentraties in de regeneratievloestof is slechts beperkt mogelijk. De doorbraakcapaciteit van de ionenwisselaar gaat te sterk achteruit alsmede het percentage geregenereerde ionenwisselaar en de regeneratiesnelheid. Beperkt meervoudig gebruik is mogelijk tot een maximale ammoniumconcentratie van 320 mg/l.

Het verschil tussen totale capaciteit en operationele capaciteit wordt veroorzaakt door de aanwezigheid van andere kationen naast ammonium in het afvalwater. In het geval van chabaziet hebben voornamelijk calcium- en kaliumionen invloed op de ionenwisseling. Ongeveer 25% van de totale capaciteit wordt bezet door ammoniumionen, de overige 75% door andere kationen.

Bekerglasproeven zijn geschikt om indicaties te geven over de capaciteit die in de kolomproeven kan worden behaald. Isothermen geven een kwantitatieve voorspelling van de totale en operationele capaciteit.

7 ONTWERP VAN EEN IONENWISSELINGSINSTALLATIE EN BRIJNBEHANDELING VOOR 100.000 I.E.

7.1 DIMENSIONERING VAN DE IONENWISSELINGSINSTALLATIE

In dit hoofdstuk wordt vanuit de resultaten van de laboratoriumproeven (hoofdstuk 6) en met behulp van gegevens uit de literatuur een ionenwisselingsinstallatie gedimensioneerd. Appendix D beschrijft de volledige dimensioneringsberekening, waarvan hier een samenvatting wordt gegeven. De algemene uitgangspunten zijn puntsgewijs weergegeven waarna de ontwerpresultaten worden gepresenteerd voor een ionenwisselaar op een zuivering van 100.000 i.e. en een gemiddeld debiet van 19.500 m³ per dag. Aansluitend wordt de brijnbehandeling door strippen (fysisch-chemisch) en een slib-op-dragersysteem (biologisch) besproken en gedimensioneerd. De berekeningen voor de brijnbehandelingssystemen zijn terug te vinden in appendix E (strippen) en appendix F (biologisch). Tenslotte wordt een kostenberekening gepresenteerd. Alle berekeningen hebben een theoretisch karakter. In de praktijk dienen ontwerpen te worden onderbouwd met een proefinstallatie en qua kosten te worden aangevuld met concrete prijsaanbiedingen van leveranciers.

In het algemeen kunnen de ionenwisselingskolommen en de debieten, die gebruikt zijn bij laboratoriumproeven, worden omgerekend naar ware grootte [Schweitzer, 1997]. Bij de adsorptie van ammonium aan chabaziet is het uitwisselingsfront scherp (steile doorbraak in beladingsgrafiek) en heeft het front een kleine hoogte. De resultaten zijn direct te vertalen zolang de hoogte van het ionenwisselingsbed niet verandert. Een dieper ionenwisselingsbed verandert de vorm van de beladingsgrafiek niet, maar de looptijd wordt langer en de prestatie verbetert.

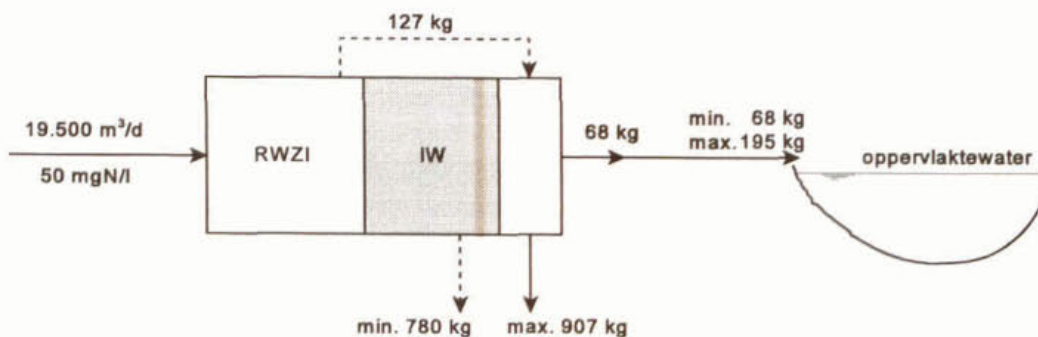
7.1.1 Hydraulische belasting, stikstofvracht, regeneratiestramien

Aannames voor de algemene hydraulische belasting van de rwzi voor 100.000 i.e. zijn in overeenstemming met de randvoorwaarden als genoemd in het STOWA-rapport 98-29 [STOWA, 1998]. Bepalend voor de dimensionering zijn de maximale hydraulische belasting en de maximale stikstofbelasting.

Het gemiddelde debiet bedraagt 19.500 m³/d waarbij 70% van de belasting gedurende 15 uur binnenkomt, de maximale droogweeraanvoer $Q_{dwa-max} = 910 \text{ m}^3/\text{h}$. Gedurende 15% van de dag komt een regenwateraanvoer de zuivering binnen ($Q_{rwa} = 3.000 \text{ m}^3/\text{h}$), die voor het grootste deel via een by-pass (2.090 m³/h) voorbij de ionenwisselaar wordt gevoerd. Een hogere stikstofverwijderingsgraad door de ionenwisselaar moet de stikstof die via de by-pass de zuivering verlaat (127 kg) compenseren.

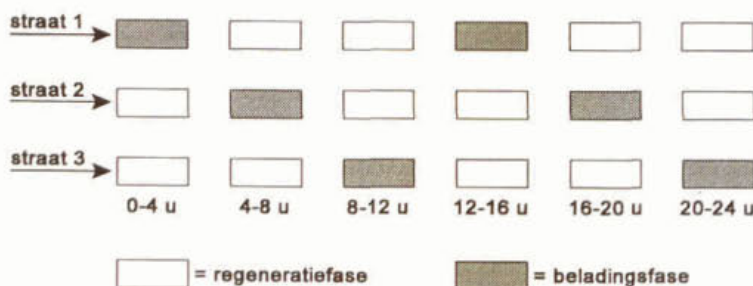
De ammoniumstikstofconcentratie van het influent bedraagt 50 mg/l; per dag komt 975 kgN de rwzi binnen. Om aan de stikstofeffluenteis van 10 mgN_{tot}/l te voldoen wordt de doorbraakeis, of effluenteis, voor de ionenwisselaar gesteld op 3,5 mg NH₄⁺-N /l¹. De maximaal benodigde capaciteit van de ionenwisselaar bedraagt daarmee 907 kgN/d. Het totale stikstofverwijderingsrendement is 93%. Een geschikt ionenwisselingsmateriaal is chabaziet met een capaciteit van 6,5 mg NH₄⁺-N /g_{chabaziet}. Voor het uitwisselen van 907 kg N zijn drie ionenwisselaars van ieder 62,5 m³ nodig die parallel worden bedreven en om beurten worden geregenereerd. De balansen zijn weergegeven in figuur 48.

¹ Voorop gesteld dat de Kjeldahlstikstof in het effluent voor verreweg het grootste deel uit ammonium bestaat en de hoeveelheid organische stikstof verwaarloosbaar is.



Figuur 48: Schematische weergave van de stikstofstromen op de rwzi.

Gekozen is voor een bedrijfsvoering met drie processtraten (figuur 49) opdat één ionenwisselaar buiten bedrijf kan zijn zonder dat de effluenteis wordt overschreden. Dientengevolge heeft de ionenwisselaar een overcapaciteit en valt de stroomsnelheid lager uit dan maximaal mogelijk is (7,3 BV/h i.p.v. 10 BV/h). De ionenwisselaar wordt geregenereerd voordat doorbraak wordt bereikt. Bovendien wordt op dagen dat het niet regent meer stikstof uit het water gehaald dan nodig is. Het is te overwegen om dan bijvoorbeeld maar twee straten in bedrijf te nemen, de beladingsfase te verlengen en/of de doorbraakeis te verhogen. Een goede processturing en een on-line ammoniummeter kunnen de regeneratie zo lang mogelijk uitstellen waardoor de navolgende processen lager worden belast.



Figuur 49: Schematische weergave van de beladingscyclus in blokken van 4 uur met drie processtraten.

Na de belading van de ionenwisselaar met ammonium gedurende 8 uur, wordt de ionenwisselaar teruggespoeld en geregenereerd (totaal 4 uur). Het terugspoelen duurt 5 minuten en vindt vóór en na het regenereren plaats. Rwzi-effluent kan eventueel als spoelwater dienen. Afhankelijk van de kwaliteit van het spoelwater kan het worden teruggevoerd naar het begin van de zuivering of direct worden geloosd. Het verdient de aanbeveling om dit in de praktijk nader uit te zoeken omdat de totale hoeveelheid spoelwater per dag 1.500 m³ bedraagt hetgeen een substantiële extra hydraulische belasting voor de zuivering is. Het spoelwater vóór de regeneratie (750 m³/d; 5,5 mgN/l) bevat weinig stikstof maar kan enige gesuspendeerde stoffen bevatten. Het spoelwater dat gebruikt wordt om de restanten regeneratievloeistof na de regeneratie weg te spoelen bevat nagenoeg geen gesuspendeerde stoffen maar wel stikstof en zouten (750 m³/d; 15 mgN/l).

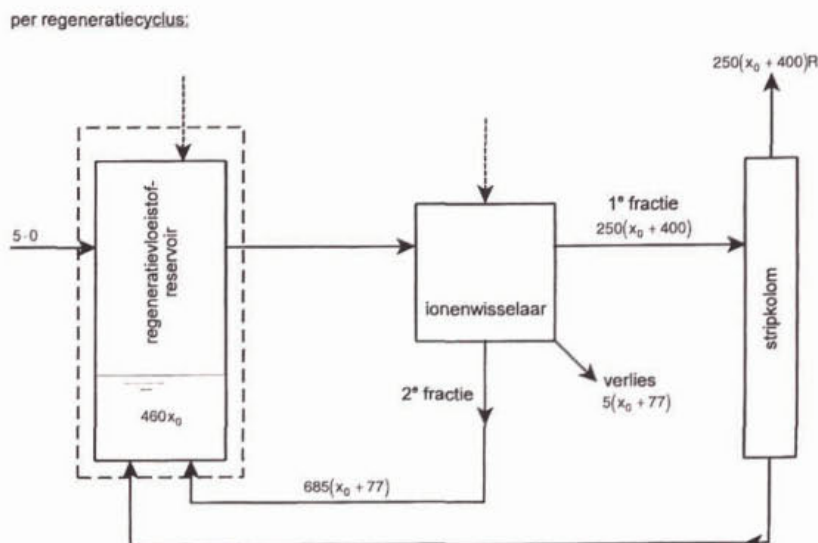
Het regenereren gebeurt met een natriumchlorideoplossing (NaCl), waarbij de concentratie van de NaCl-oplossing afhankelijk is van de brijnbehandelingsmethode. Voor een fysisch-chemische brijnbehandeling (strippen) wordt een 100 gNaCl/l oplossing (39 gNa⁺/l + 61 gCl⁻/l)

gebruikt, voor een biologische brijnbehandeling (slib-op-drager) wordt een 20 gNaCl/l oplossing (8 g Na⁺/l + 12 g Cl⁻/l) toegepast. Deze concentraties hebben grote invloed op de snelheid van de regeneratie, het volume aan regeneratievloeistof (en daarmee brijn) en de ammoniumconcentratie in de regeneratievloeistof.

De zoutoplossing wordt opgeslagen in het regeneratievloeistofreservoir. Tijdens de regeneratie zullen de eerste bedvolumes (1e fractie, zie ook H4, paragraaf 4.3) met de hoge ammoniumconcentratie worden opgevangen en naar de nabehandeling worden gestuurd alvorens te worden gerecirculeerd naar het regeneratievloeistofreservoir. De daaropvolgende bedvolumes (2e fractie) worden direct teruggevoerd naar het regeneratievloeistofreservoir voor hergebruik (zie figuur 50). Hierdoor blijft dus altijd een zekere hoeveelheid stikstof in de regeneratievloeistof achter. Zolang deze concentratie niet te hoog wordt (< 300 mg NH₄⁺-N/l) beïnvloedt dit de belading en regeneratie niet. Na een aantal cycli stelt zich een evenwicht in waarbij de stikstofconcentratie in de regeneratievloeistof stabiel blijft. Dit evenwicht is afhankelijk van het rendement van de brijnbehandeling. Voor de ammoniakstripper moet het rendement 85-90% zijn, een slib-op-dragersysteem 70-75%.

In de regeneratievloeistof vindt ook ophoping van andere kationen, vooral kalium (K⁺), plaats die het ionenwisselingsproces kunnen beïnvloeden. Uit de experimenten bleek echter de invloed van de ammoniumconcentratie van de regeneratievloeistof op het ionenwisselen beduidend groter dan die van kalium, magnesium of calcium.

Bij de fysisch-chemische brijnbehandeling wordt per regeneratie 940 m³ regeneratievloeistof door de ionenwisselaar gespoeld waarvan de 1e fractie 250 m³ bedraagt (700 mgN/l), welke gestript moet worden door een stripinstallatie. Bij biologische brijnbehandeling is dit 1.250 m³ regeneratievloeistof, de 1e fractie is 375 m³ (562 mg/l) en moet door het slib-op-dragersysteem worden behandeld. Hierbij dient te worden opgemerkt dat voor een slib-op-dragersysteem de hydraulische belasting in principe niet belangrijk is (in tegenstelling tot de stripper) omdat het vooral om de absolute hoeveelheid stikstof gaat die moet worden omgezet. Toch is het ook bij biologische brijnbehandeling voordelig om de regeneratievloeistof in fracties te scheiden waardoor leidingen, pompen en eventuele nageschakelde filters wat kleiner kunnen worden gedimensioneerd. Bovendien is het contact tussen de regeneratievloeistof en "biologie" minder waardoor de kans op "vervuiling" van de regeneratievloeistof met biologisch materiaal kleiner is.



Figuur 50 Schematische weergave van het ionenwisselingsproces en fysisch-chemische brijnbehandeling; de concentraties zijn weergegeven in mg NH₄⁺-N/l.

Een nadeel van het ionenwisselingsproces is het natriumverbruik dat zich vertaalt in zoutverbruik (NaCl) en daarmee de belasting van het effluent met een extra zoutlast: per dag wordt 907 kg N uitgewisseld tegen 1.490 kg Na⁺-ionen (3.790 kg NaCl). Verder gaat natriumzout verloren wanneer na regeneratie regeneratievloeistof in het bed achterblijft en vervolgens door het spoelwater wordt weggespoeld. Dit volume is gesteld op 5 m³/cyclus (30 m³/d). Dit verlies is groter naarmate de zoutconcentratie van de regeneratievloeistof groter is. Het totale zoutverbruik is vertaald uit de natriumbehoefte bij regeneratie met 100 gNaCl/l of circa 6.800 kg NaCl-zout per dag (2.674 kg Na⁺/d) en bij regeneratie met 20 gNaCl/l, 4.400 kg per dag (1730 kg Na⁺/d).

Deze hoeveelheden kunnen enigszins worden verminderd met het aantal kilogrammen natrium die in het fysisch-chemische- of biologische brijnbehandelingsproces worden toegevoegd voor pH-sturing, respectievelijk met natronloog (NaOH) en natriumcarbonaat (Na₂CO₃). Dit is 223 kg Na⁺/d (equivalent 565 kg NaCl) voor het fysisch-chemische proces en 1.495 kg Na⁺/d (3.800 kg NaCl) voor het biologische proces. Het totale zoutverbruik wordt dan respectievelijk 6.200 kg NaCl/d en 600 kg NaCl/d.

Dit verbruikte zout komt in het rwzi-effluent terecht. Voor de zoutbelasting van het rwzi-effluent geldt dat de reeds aanwezige natrium- en chlorideconcentratie met 137 mg Na⁺/l en 208 mg Cl⁻/l verhoogd wordt (fysisch-chemische brijnbehandeling) of met 89 mg Na⁺/l en 19 mg Cl⁻/l (biologische brijnbehandeling).

Tenslotte omvat het proces nog enkele bijzondere onderdelen zoals een regeneratievloeistof-reservoir, een spoelwaterreservoir en een on-line ammoniummeter. Een deel van het regeneratievloeistofreservoir kan worden gebruikt voor het bijmengen van zout met drinkwater. De minimale grootte van dit reservoir is 1.400 m³ (fysisch-chemische brijnbehandeling) of 1.800 m³ (biologische brijnbehandeling). Het spoelwaterreservoir kan continu worden doorstroomd met effluent (100 m³/h) waardoor het niet zo groot hoeft te zijn (minimaal 300 m³). De on-line ammoniummeter meet afwisselend het ammoniumgehalte in het effluent van iedere ionenwisselaar. Wanneer de doorbraakeis wordt overschreden vóórdat de looptijd (8 uur) voorbij is, geeft de ammoniummeter een signaal door opdat de regeneratie in gang wordt gezet.

De ionenwisselaar en reservoirs worden uitgevoerd in beton en het leidingenwerk in roestvast staal. Omdat de zoute regeneratievloeistof aanleiding kan geven tot corrosie, kunnen desbetreffende leidingen en pompen worden gecoat.

7.1.2 Uitgangspunten en aannames

In Appendix D worden de uitgangspunten en aannames voor de hydraulische belasting, procesvoering en stikstofvrachten uitgebreid toegelicht. Samengevat:

- de ionenwisselaar wordt maximaal belast met 910 m³ per uur. Bij regenval wordt gebruik gemaakt van een by-pass;
- de ammoniumstikstofconcentratie in het influent bedraagt 50 mgNH₄⁺ -N/l;
- de ammoniumstikstofconcentratie in het effluent mag niet meer dan 3,5 mgNH₄⁺ -N/l bedragen om een jaargemiddelde van 10 mgN_K/l in het effluent te waarborgen;
- uit de influentconcentratie en effluenteis volgt dat per dag maximaal 907 kg ammoniumstikstof door de ionenwisselaar moet kunnen worden verwijderd;
- de procesconfiguratie en het aantal ionenwisselaars is zodanig dat één buiten bedrijf kan worden gesteld zonder dat de capaciteit vermindert;
- de stroomsnelheid door de ionenwisselaar bedraagt maximaal 10 BV/h;
- bij een stroomsnelheid < 10 BV/h en doorbraakeis 3,5 mgNH₄⁺ -N/l is de operationele capaciteit van chabaziet 6,5 mgNH₄⁺ -N per gram (H6);
- de zoutconcentratie van de regeneratievloeistof bedraagt 100 gNaCl/l bij fysisch-chemische brijnbehandeling en 20 gNaCl/l bij biologische brijnbehandeling.

7.1.3 Procesvoering

De dimensioneringsberekeningen en de voorgaande aannames en uitgangspunten leiden tot de volgende procesvoering:

- normaliter zijn drie processtraten in bedrijf waarvan twee worden beladen en één wordt geregenereerd (zie figuur 49). Een straat kan zonder problemen uit bedrijf worden genomen zonder dat de effluentkwaliteit daaronder lijdt;
- de gemiddelde stroomsnelheid bedraagt 7,3 BV/h en de lege-bed-contacttijd 8 minuten.
- de looptijd voor belading bedraagt 8 uur, voor regeneratie 4 uur;
- de stikstofopname-capaciteit is bij normale bedrijfsvoering 151 kg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ per beladingscyclus per straat. De maximaal beschikbare capaciteit is 232 kg hetgeen een overcapaciteit van 81 kg inhoudt;
- de daadwerkelijke regeneratielooptijd voor een zoutconcentratie van 100 g/l is 1,5 uur, voor een zoutconcentratie van 20 g/l, 2 uur. In totaal duurt de regeneratiecyclus 4 uur;
- de regeneratiecyclus van 4 uur is als volgt opgebouwd:

– draineren influent	20	minuten
– terugspoelen	5	minuten
– draineren	20	minuten
– regenereren	1,5-2	uur
– draineren	20	minuten
– terugspoelen	5	minuten
– draineren	20	minuten
– stilstand/reserve	0,5-1	uur ¹
- regeneratie geschiedt in twee fracties, de eerste fractie van de regeneratievloeistof bevat 65% van het totale geadsorbeerde ammonium en wordt behandeld in de brijnbehandeling alvorens het wordt hergebruikt. De tweede fractie wordt direct teruggeleid naar het voorraadreservoir voor de regeneratievloeistof;
- bij regeneratie met 100 gNaCl/l heeft de eerste fractie een volume van 4 BV (250 m³) met een ammoniumconcentratie van 700 mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /l. De tweede fractie is 11 BV (690 m³) met een gemiddelde concentratie van 377 mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /l;
- bij regeneratie met 20 gNaCl/l heeft de eerste fractie een volume van 6 BV (375 m³) met een ammoniumconcentratie van 562 mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /l. De tweede fractie heeft dan een volume van 14 BV (875 m³) met een concentratie van 360 mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /l;
- het chemicaliënverbruik is voor fysisch-chemische brijnbehandeling (zie ook paragraaf 7.2):
 - 6.200 kg NaCl per dag
 - 992 liter 30%-ig NaOH per dag
 - 828 liter HCl per dag
 - 1.200 liter H₂SO₄ per dag
- het chemicaliënverbruik is voor biologische brijnbehandeling (zie ook paragraaf 7.3):
 - 600 kg NaCl per dag
 - 3.445 kg Na₂CO₃ per dag
 - 7.129 kg O₂ per dag
 - 907 kg methanol (CH₃OH) per dag
- de zoutbelasting van het effluent door ionenwisseling (d.w.z. bovenop zoutconcentratie in het influent) bedraagt circa 350 mgNaCl/l (137 mgNa⁺/l en 208 mgCl⁻/l) voor fysisch-chemische brijnbehandeling en 89 mgNa⁺/l + 19 mgCl⁻/l voor biologische brijnbehandeling;
- de terugspoelsnelheid bedraagt 60 m/h, het debiet is dan 1500 m³/h en de bedexpansie 30%.

¹ Aangenomen voor de eenvoud van het rekenvoorbeeld, in praktijk is met een goede processturing geen stilstand nodig.

7.1.4 Ontwerpresultaten

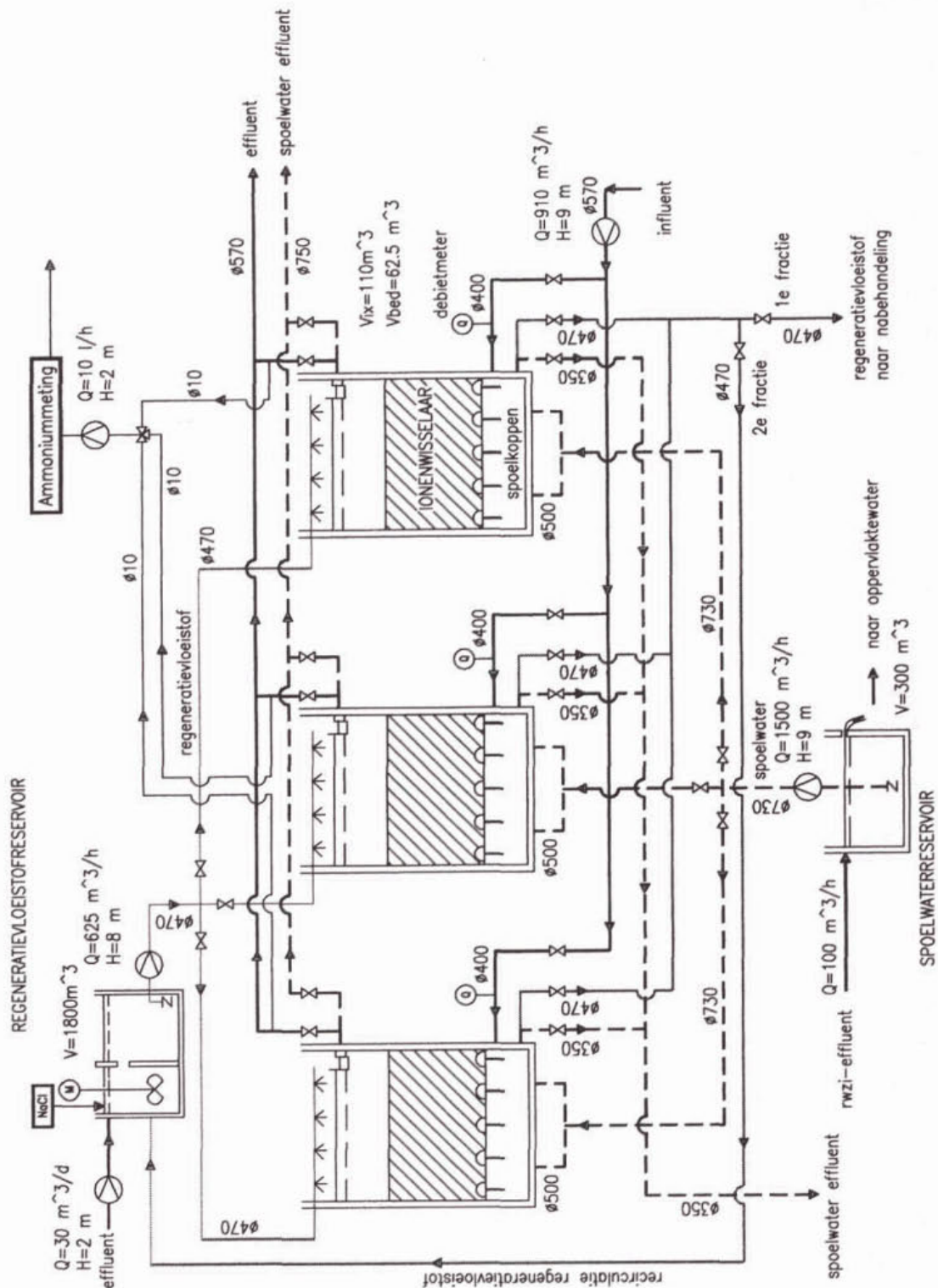
Bij het uiteindelijke ontwerp (figuur 51) is gekozen voor een *opwaarts doorstroomd bed*. Het influent wordt opstrooms door de ionenwisselaar gepompt, de regeneratievloeistof stroomt van boven naar beneden. Dit heeft als nadeel tegenover een gravitatie-uitvoering dat de pompkosten hoger zijn. Anderzijds wordt alle regeneratievloeistof met het ammonium onderin het bed opgevangen en blijft er geen bedvolume aan vloeistof achter die speciaal gedraineerd moet worden (wat wel bij het influent het geval is). Opdat het bed niet uitspoelt bedraagt de afstand tussen bovenkant bed en effluentgoten ongeveer een meter.

Aangenomen is dat de stroomsnelheid in de leidingen maximaal 1 m/s bedraagt. De verdeling van de regeneratievloeistof geschiedt door middel van verdeelarmen boven het bed. Ook voor het spoelwater is een verdeelsysteem nodig in de bodem. De opvang van effluent en het spoelwatereffluent gebeurt in roestvrijstalen goten of overstortkanten circa 1m boven het bed. De resultaten van het ontwerpproces worden samengevat en weergegeven in tabel 27.

Tabel 27: Afmetingen en benodigde materialen bij de bouw van een ionenwisselingsinstallatie voor een rwzi van 100.000 i.e., maximale droogweeraanvoer: 910 m³/h.

onderdeel		materiaal/soort	afmetingen ¹ / capaciteit
ionenwisselaar	• bak, 3 stuks	• beton	• 5x5x4,4 m ³ /st
	• ionenwisselaarsbed, 3 stuks	• chabaziet	• 5x5x2,5 m ³ /st V _{totaal} = 188m ³
	• spoelkoppen in stalen bodem	• type HUBO, 60 st/m ² (spleetwijdte 0,6mm)	• totaal 4.500 st
reservoir	• voor regeneratievloeistof bij fysisch-chemische brijnbehandeling	• beton	• V = 1.400 m ³ (20x20x3,5 m ³)
	• voor regeneratievloeistof biologische brijnbehandeling	• beton	• V = 1.764 m ³ (21x21x4 m ³)
	• voor spoelwater	• beton	• V = 324 m ³ (9x9x4 m ³)
leidingen	• influent, effluent en spoelwater	• roestvaststaal	• diameter= 350-730 mm
	• regeneratievloeistof (zoutoplossing)	• kunststof (HPE)	• diameter= 470 mm
	• ammoniummeting	• kunststof (HPE)	• diameter= 10 mm
afsluiters	• influent, effluent, spoelwater, regeneratievloeistof	• vlinderkleppen, elektrische stelaandrijving	
	• ammoniummeting	• driewegafsluiter (kogel), elektrische stelaandrijving	
pompen	• influentpomp	• centrifugaal	• Q = 910 m ³ /h H = 9 m
	• pomp regeneratievloeistof	• centrifugaal, evt. extra coating i.v.m. corrosie	• Q = 625 m ³ /h H = 8 m
	• pomp aanvoer rwzi-effluent naar spoelwaterreservoir	• centrifugaal	• Q = 375 m ³ /h H = 2 m
	• spoelwaterpomp	• centrifugaal	• Q = 1500 m ³ /h H = 9 m
	• pomp voor ammoniummeting		• Q = 10 l/h H = 2 m
instrumentatie	• niveaumeter ionenwisselaars, 3st		• 0-1.000 mmWk
	• niveaumeter reservoir, 2st		• 0-4.000 mmWk
	• debietmeters, 3st		• 910 m ³ /h
chemicaliën ten behoefte van brijnbehandeling	• fysisch-chemisch	• NaCl, NaOH, HCl, H ₂ SO ₄	• 1-3% verlies per cyclus
	• biologisch	• NaCl, Na ₂ CO ₃ , O ₂ , CH ₃ OH	• 1-3% verlies per cyclus

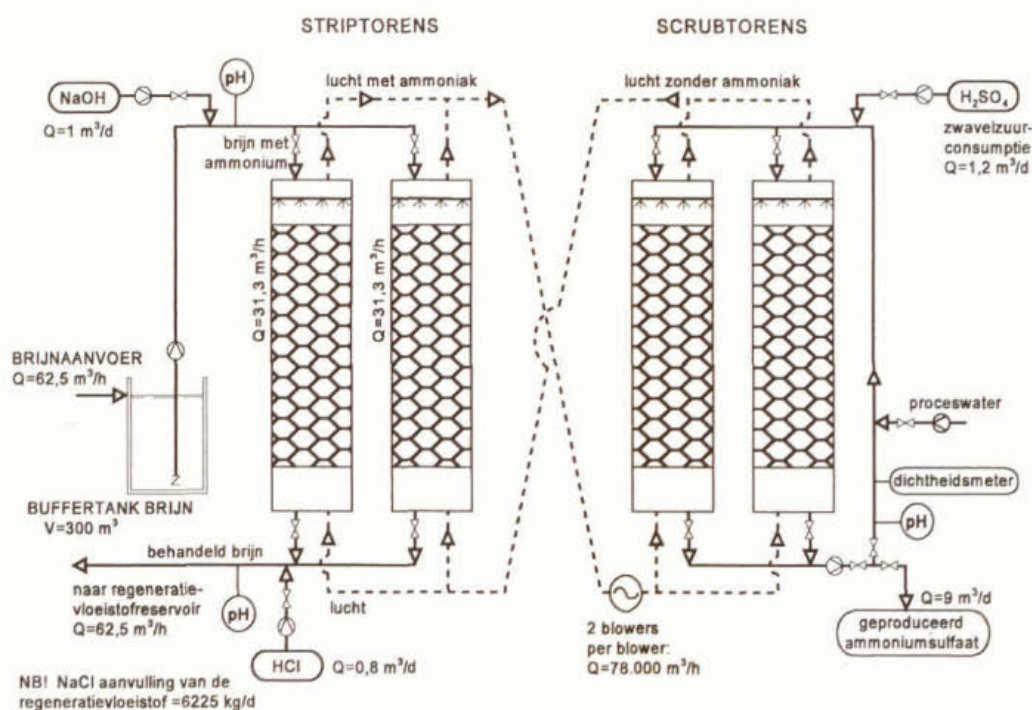
¹ afmetingen als l×b×h, tenzij anders vermeld.



Figuur 52: Schematische weergave van de ionenwisselingsinstallatie voor een rwzi van 100.000 i.e. en een gemiddeld debiet van 19.500 m³/d.

7.2 FYSISCH-CHEMISCHE BRIJNBEHANDELING

In hoofdstuk 5 zijn verschillende fysisch-chemische brijnbehandelingsmethodes besproken, zoals ammoniakstrippen, magnesiumammoniumfosfaatprecipitatie (MAP), Trans Membrane Chemo Sorption (TMCS) en fotokatalytische oxidatie. Van deze alternatieven wordt ammoniakstrippen verder uitgewerkt. Hierover is het meeste bekend en er werken momenteel enkele “full-scale” installaties, hetgeen bij de andere alternatieven niet het geval is. In deze paragraaf wordt een overzicht gegeven van de grootte van de benodigde stripinstallatie, de bijbehorende scrubinstallatie en de chemicaliëndosering. Figuur 52 is een schematische weergave.



Figuur 53: Schematische weergave van de ammoniumstripinstallatie voor een rwzi van 100.000 i.e.,

Ammoniakstrippen

Uit het voorgaande (paragraaf 7.1.2) bleek dat het te strippen brijnvolume uit de regeneratie 250 m³ per cyclus oftewel 62,5 m³/h bedraagt met een NaCl-concentratie van 100 g NaCl/l. Het brijn wordt opgevangen in een buffertank (300 m³) en vandaaruit over twee striptoren verspreid (debiet per toren 31,3 m³/h). Er is gekozen voor een striptoren gevuld met een gestort pakkingsmateriaal en in tegenstroom bedreven. Het rendement van de striptoren moet 85-90% bedragen wat betekent dat de ammoniumconcentratie in het brijn afneemt van 700 naar 70 mg NH₄⁺-N/l.

Voor verschillende praktijkinstallaties Tahoe Truckee [Liberti, 1982], rwzi Ellinge [Eliasson, 1995], rwzi Amsterdam Oost [STOWA, 1995a], rwzi VEAS [VEAS, 1997; Ryrfors, 1998; Sagberg *et al.*, 1999], berekeningen uit de literatuur, te weten het computerprogramma “Torbelu” [Dijk *et al.*, 1999b] en Kant [Kant, 1982 en 1983] en eigen berekeningen aan de hand van de methode van [Kavanaugh *et al.*, 1980] staan de belangrijkste karakteristieken weergegeven in tabel 28.

Tabel 28: Kenmerken van stripinstallaties, berekend en praktijkgegevens.

installatie parameters ▽	eigen berekening	Torbelu	VEAS	rwzi Ellinge	Kant	rwzi A'dam-Oost	Tahoe Truckee
Q (m ³ /h)	31,3	31,3	43 ¹⁾	15 (20)	29	33,3	13,8
Q_{water} (m ³ /h)	72.890	47.000	46.000	22.000 ²⁾	124.000	100.000	58.000
$Q_{\text{lucht}}/Q_{\text{water}}$	2.333	1.500	1.070	1.470	4.000	3.000	4.200
Pakkingshoogte (m)	5,50	5	6	8,5	7,5	18,5	2,3
Torenhogte (m)			12	12			
Diam. (m)	3,70	2,5	3	2,9	5	4	3,7
Opp (m ²)	10,80	4,9	7	6,6	19,6	12,6	10,5
Volume (m ³)	59,1	25	42	77	147	232	24
v_{water} (m/h)	2,9	6,4	6,1	2,3	1,5	2,6	1,3
v_{lucht} (m/s)	1,9	2,7	1,8	0,9	1,8	2,2	1,53
watertemp. (°C)	10	10	32	20	16	20	10-20?
rendement (%)	90	90	71	70/85 ³⁾	87 ⁴⁾	95	95
pakking, soort en maat (mm)	Pall rings 50 ⁵⁾	PVC buis	Hiflow rings 50	Hiflow rings 50	Flocor	?	tellerette

- 1) Bij $Q_{\text{water}}=15$ en $Q_{\text{water}}/Q_{\text{lucht}} = 3.000$ is het rendement 98%.
- 2) Q_{lucht} is bijgesteld van 30.000 naar 22.000 m³/h omdat het rendement anders onnodig hoog was.
- 3) voor één striptoren van deze afmetingen is het rendement 70%, 2 torens in serie geven een rendement van 85%.
- 4) wanneer Q_{water} verdubbelt wordt en Q_{lucht} hetzelfde blijft, wordt het rendement 80%.
- 5) Pall rings en Hiflow rings zijn ongeveer hetzelfde.

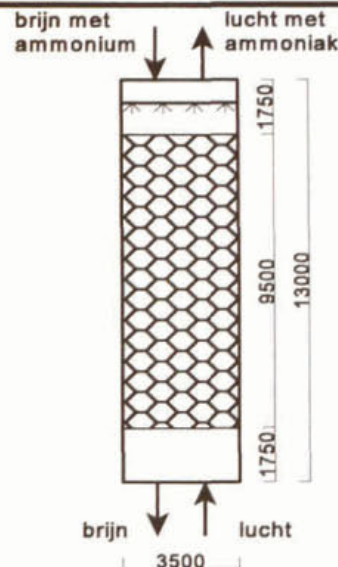
De pH van het brijn wordt gebracht naar 11. De temperatuur van het water is aangenomen op 10 °C, hetgeen kouder is dan in vergelijkbare praktijkgevallen. Ter compensatie moet de hoogte van het pakkingsmateriaal toenemen of de luchtstroom worden vergroot.

Bij het vaststellen van de uiteindelijke afmetingen van de striptorens is uitgegaan van de installaties op de rwzi VEAS en de rwzi Ellinge.

De lucht/water-verhouding is vanuit economisch oogpunt belangrijk; hoe hoger de verhouding des te meer lucht moet worden rondgepompt. Vanwege de lage watertemperatuur is de minimale verhouding 2.500 m³ lucht per m³ water. De hoogte van het pakkingsmateriaal is afhankelijk van diens specifieke oppervlakte. Gekozen is voor een pakking van Pall-ringen (50 mm, 100 m²/m³). De pakkingshoogte is begrensd tot maximaal 9,5 m, de constructiehoogte van de kolom is dan 13 m (3,5 m voor additionele voorzieningen als sproeikoppen, verzamelsysteem, afdekking etc.) In tabel 29 staat een overzicht van de afmetingen van de benodigde striptorens.

Tabel 29: Afmetingen van de striptorens.

parameters	waarden	2x
Q_{water}	(m ³ /h)	31,3
Q_{lucht}	(m ³ /h)	78.000
$Q_{\text{water}}/Q_{\text{lucht}}$		2.500
Pakkingshoogte	(m)	9,5
Hoogte	(m)	13
Diameter	(m)	3,7
Oppervlakte	(m ²)	10,8
Volume	(m ³)	103
v_{water}	(m/h)	2,9
v_{lucht}	(m/s)	2,0
watertemperatuur	(°C)	10
rendement	(%)	85-90
pakking		Pall rings



Vergeleken met de striptorens van rwzi VEAS en Ellinge is de pakkingshoogte en het luchtdebiet hoger; dit is nodig om bij lagere temperaturen toch een goed rendement te verkrijgen. De diameter is groter (3,7 m) opdat de luchtsnelheid (maximaal 2 m/s) en de vloeistofbelasting (maximaal 4 m³/m².h) begrensd blijven [STOWA, 1995a]. De luchtsnelheid is in dit geval maatgevend.

Scrubbers

De scrubbers, waar de ammoniak vanuit de gasfase in een zure oplossing wordt geabsorbeerd, zijn qua afmetingen een kopie van de striptorens. In de praktijk zijn ze soms iets kleiner gedimensioneerd dan de striptoren (bijvoorbeeld 1 meter korter en 10 cm smaller). De zure oplossing, gekozen is voor zwavelzuur, wordt rondgepompt door de scrubtoren en regelmatig afgetapt. Het eindproduct is een 8%-ige ammoniumsulfaatoplossing ((NH₄)₂SO₄) met een pH<3,5 en een dichtheid van 1.250 g/l. Om de dichtheid constant te houden wordt water bijgemengd. Het zwavelzuurverbruik is 438 m³ per jaar (0,8 l/m³ te strippen water), de ammoniumsulfaatproductie 3.300 m³ per jaar (6 l/m³ te strippen water).

pH-veranderingen

Door het strippen zakt de pH iets; naar 10,8. Omdat het zeoliet gevoelig is voor basische condities wordt de pH na het strippen verlaagd tot 8. Het chemicaliënverbruik de voor pH-correctie is onder meer afhankelijk van het kalk-koolzuurevenwicht en het bufferende vermogen van het water. Kalkafzetting zal niet plaatsvinden omdat de regeneratievloeistof gerecirculeerd wordt en de calciumconcentratie nauwelijks verandert. Na één pH-verhoging is alle kalk neergeslagen. Berekend is dat voor de pH-verhoging 362 m³ natronloog (30%-ig of 9,8 mol/l) per jaar nodig is (0,66 l/m³ te strippen water). Voor het verlagen van de pH van 11 naar pH 8 is per jaar 301 m³ zoutzuur (30%-ig of 10 mol/l) nodig (0,55 l/m³ te strippen water).

Chemicaliënverbruik en ammoniumsulfaatproductie

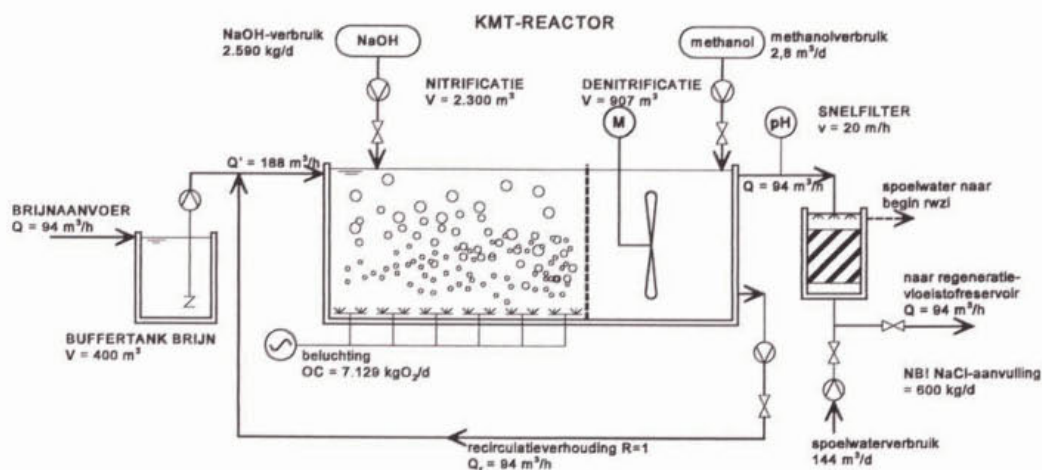
Tabel 30 geeft een overzicht van het verbruik van natronloog en zoutzuur, evenals de productie van ammoniumsulfaat. Voor natronloog (NaOH) en zoutzuur (HCl) is uitgegaan van een 30%-ige oplossingen.

Tabel 30: Chemicaliënverbruik en opbrengst bij het strip- en scrubproces.

			liter/dag	m ³ /jaar	kg ion/dag	equivalent kg NaCl/d	
verbruik	stripper	30% NaOH (9,8 mol/l)					
		pH-verhoging	150	55	33,6 (Na ⁺)	85	
		kalkkoolzuurevenwicht	842	307	189 (Na ⁺)	480	
		totaal	992	362	223 (Na ⁺)	565	
		30% HCl (10 mol/l)					
		pH-verlaging	1,5·10 ⁻³	0,55·10 ⁻³	0,5·10 ⁻³ (Cl ⁻)	0,9·10 ⁻³	
		kalkkoolzuurevenwicht	825	301	293 (Cl ⁻)	483	
		totaal	825	301	293 (Cl ⁻)	483	
		scrubber	H ₂ SO ₄	1.200	438	-	-
			opbrengst	scrubber	(NH ₄) ₂ SO ₄ (8%)	9.070	3.300

7.3 BIOLOGISCHE BRIJNBEHANDELING

Biologische brijnbehandeling van de regeneratievloeistof uit de ionenwisselaar geschiedt door middel van een slib-op-dragersysteem. In appendix F is een systeem gedimensioneerd dat aansluit bij de ionenwisselaar als gedimensioneerd in paragraaf 7.1. In deze paragraaf worden de afmetingen, procesvoering en het chemicaliënverbruik van de combinatie ionenwisselaar met het slib-op-dragersysteem besproken. Figuur 53 toont een schema van het in dit hoofdstuk verder uitgewerkte biologische brijnbehandelingssysteem.



Figuur 54: Nitrificatie en denitrificatie van de regeneratievloeistof in KMT-reactor.

Een slib-op-dragersysteem is geschikt omdat de nitrificatie en denitrificatie gescheiden gehouden kunnen worden en het systeem compact is. Bovendien is de nitrificatiesnelheid groter in een biofilmsysteem dan een “suspended growth” systeem zoals actiefslibreactoren. Na denitrificatie wordt de regeneratievloeistof teruggevoerd naar het regeneratievloeistofreservoir. Over de slibgroei in zulke systemen is weinig bekend. In de literatuur zijn hier verschillende meningen over. In dit proces wordt de gedenitrificeerde regeneratievloeistof door een snelzandfilter gefiltreerd om het zwevendestof gehalte van de regeneratievloeistof laag te houden.

Type slib-op-dragersysteem, KMT-reactor

Er bestaan verschillende typen slib-op-dragersystemen; hier wordt gekozen voor een KMT-reactor (Kaldnes MiljøTeknologi reactor). Het dragermateriaal bestaat uit polyethyleen dragers met een dichtheid van $0,96 \text{ g/cm}^3$. Het dragermateriaal met biomassa “zweeft” in het water. Het effectieve biofilmoppervlak is $350 \text{ m}^2/\text{m}^3$ reactorvolume. Ongeveer 70% van het reactorvolume is gevuld met dragermateriaal dat door de open structuur effectief 12% van het watervolume inneemt. De kentallen voor dit systeem zijn te vergelijken met andere biofilmsystemen. De nitrificerende reactor wordt belucht en gemengd met bellenbeluchting, de denitrificerende reactor met ondergedompelde propeller-mengers.

Hydraulische belasting en afmetingen van het slib-op-dragersysteem

Uit de dimensionering van de ionenwisselaar in paragraaf 7.1 blijkt dat een volumestroom van 375 m^3 per regeneratie naar de biologische behandeling gaat. In totaal is dat 2.250 m^3 per dag. De regeneratievloeistof wordt vanuit een buffertank het biologische systeem ingepompt met een debiet van $94 \text{ m}^3/\text{h}$. Per dag moet 907 kg stikstof worden omgezet. De ammoniumconcentratie van het influent in de reactor is 562 mg/l , in het effluent mag maximaal 160 mg/l ammonium voorkomen (70% verwijderingsrendement).

Bij 10°C wordt een nitrificatiesnelheid van $0,4 \text{ kg NH}_4^+-\text{N}/\text{m}^3/\text{d}$ aangehouden. Dit houdt in dat voor de nitrificatie van 907 kg ammonium een volume van 2.300 m^3 nodig is. De hydraulische verblijftijd is 1 dag. Voor denitrificatie wordt een denitrificatiesnelheid van $1 \text{ kg NO}_3^- - \text{N}/\text{m}^3/\text{d}$ aangehouden bij 10°C [RWZI 2000, 1994b]. De benodigde tankinhoud is 907 m^3 , de hydraulische verblijftijd is 9,7 uur. Als koolstofbron voor denitrificatie is methanol gekozen. Om aan de minimale koolstof-stikstofverhouding voor denitrificatie te voldoen ($\text{BZV/N}=2,5$) is 2.268 kg methanol oftewel 2.834 liter methanol per dag nodig. Per jaar is dit 1035 m^3 methanol.

Door de lange verblijftijden van het brijn in de reactoren is de regeneratievloeistof niet direct beschikbaar voor regeneratie van de ionenwisselaar. Het totale volume regeneratievloeistof (inclusief brijn) dat in omloop is bedraagt 4.971 m^3 ; hiervan wordt per dag 2.250 m^3 biologisch behandeld.

Zuurstofverbruik in de nitrificatietank

Het minimaal aan te houden zuurstofgehalte in de nitrificatietank is $4 \text{ mgO}_2/\text{l}$. De zuurstofbehoefte voor de omzetting van 907 kg ammonium is $4.145 \text{ kgO}_2/\text{d}$. Het zuurstoftoevoervermogen van het beluchtingssysteem is berekend op $7.129 \text{ kgO}_2/\text{d}$. Hierbij is rekening gehouden met het feit dat de regeneratievloeistof een relatief “schone” vloeistof is met zeer weinig zwevende stof; de zuurstofoverdrachtscoëfficiënt (α -factor) is 0,9. Het jaarlijkse energieverbruik is berekend op 867 MWh per jaar.

pH-regeling door dosering van natronloog

Bij de nitrificatie worden waterstofionen geproduceerd waardoor de pH van het brijn daalt. Neutralisatie is mogelijk door dosering van chemicaliën, zoals natronloog, en door de consumptie van waterstofionen bij denitrificatie. Er is gekozen voor een systeem waarbij water uit de denitrificatiereactor wordt teruggeleid naar de nitrificatiereactor in combinatie met de dosering van natronloog. Neutralisatie door alleen dosering van chemicaliën zou leiden tot een te hoge zoutconcentratie in de regeneratievloeistof.

Geschat wordt dat met een recirculatieverhouding (R) van $R=1$ een ammoniumverwijderingsrendement van 75% kan worden gehaald. Het chemicaliënverbruik voor het systeem is 2.590 kgNaOH/d , dat is 946 ton NaOH per jaar. Dit is equivalent $1.490 \text{ kgNa}^+/\text{d}$ of 3.790 kgNaCl/d .

Omdat natronloog wordt gedoseerd, kunnen de natriumionen dienen voor de regeneratie van de ionenwisselaar. In appendix D is uitgerekend dat het zoutverbruik voor de biologische

brijnbehandeling ongeveer 4.390 kgNaCl/d of 1.725 kgNa⁺/d is. Voor pH-controle wordt 1.490 kgNa⁺/d gedoseerd, aanvullend moet dus circa 600 kgNaCl/d (235 kgNa⁺/d) worden gedoseerd om de gewenste concentratie natriumionen in stand te houden.

Zoutconcentratie en ionsterkte

Het nitrificatie- en denitrificatieproces worden beïnvloed door de zoutconcentratie, ionsterkte, ammoniumgehalte en nitraatgehalte van het water. De ammoniumstikstofconcentratie van het brijn bedraagt 562 mg/l en zal, evenals de daaruit voortkomende nitraatstikstofconcentratie, niet voor problemen zorgen. Het zoutgehalte van het water is en blijft 20 gNaCl/l (8 gNa⁺/l + 12 gCl/l) en zal de (de)nitrificatie niet hinderen. De chlorideconcentratie wordt niet hoger omdat voor het merendeel natronloog wordt gedoseerd, en geen natriumchloride.

Door regeneratie neemt echter de ionsterkte van het water toe omdat de concentratie van verschillende kationen zal toenemen (K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺). Berekend is dat de ionsterkte van de regeneratievloeistof in gestabiliseerde toestand 1,8 mol/l bedraagt (de ionsterkte van een zuivere 30 g NaCl/l-oplossing is 0,5 mol/l). Bekend is dat denitrificatie gehinderd wordt bij ionsterktes hoger dan 3 mol/l [Glass *et al.*, 1999], voor nitrificeerders is hierover niets bekend. Mocht blijken dat deze ionsterkte problemen oplevert dan moet de regeneratievloeistof frequenter worden verversd.

Slibgroei en nabehandeling

Over de concentratie van de zwevendestof in het effluent van biofilmsystemen bestaat geen eenduidige opvatting in de literatuur. De theoretische slibproductie is bij slib-op-dragersystemen over het algemeen groter dan wat daadwerkelijk door onderzoekers gemeten wordt aan zwevendestofgehalten in het effluent. Waarschijnlijk omdat slib aan de biofilm geadsorbeerd blijft en door hogere organismen wordt verteerd. Uiteindelijk zal biomassa van de dragers afvallen en in het effluent terecht komen. Er wordt gekozen voor een nabehandeling van het gedenitrificeerde water in een snelzandfilter. Er moet namelijk worden voorkomen dat zwevende stof zich gaat ophopen in de regeneratievloeistof met alle gevolgen van dien (verstoppingen van de ionenwisselaar en biologische activiteit in de regeneratievloeistof).

Het nageschakelde snelzandfilter behandelt 94 m³/h bij een filtratiesnelheid van 20 m/h, het benodigde oppervlakte is 4,7 m². Als effluentfilters is gekozen voor twee ronde stalen filters met een inwendige diameter van 1,75 m. De hoogte van het filterbed is 1 m. Het spoelwatervolume per dag is 144 m³, dit water wordt teruggeleid naar het begin van de rwzi. Het verlies aan regeneratievloeistof door spoelverliezen bedraagt circa 0,5 m³ per dag en is verwaarloosbaar.

Chemicaliënverbruik voor het slib-op-dragersysteem

Een overzicht van het chemicaliënverbruik als berekend in de voorgaande paragrafen wordt gegeven in tabel 31.

Tabel 31: Chemicaliënverbruik bij de biologische brijnbehandeling.

		per dag	per jaar × 10 ³	kg ion/dag	equivalent kgNaCl/d
nitrificatie	zuurstof O ₂	7.129 kg	2.602 kg	-	-
	NaOH	2.590 kg	946 kg	1.490 (Na ⁺)	3.790
denitrificatie	methanol	2.268 kg	828 kg	-	-
		2.834 l	1.035 l	-	-

Nitrificatie en denitrificatie vinden plaats in een vloeistof die voor de bacteriën (op het stikstof na) erg voedselarm is. Het is mogelijk dat de bacteriën moeten worden "bijgevoerd" met fosfaten en sulfaten. Verwacht wordt dat de verschillende benodigde kationen (ijzer, mangaan, calcium, magnesium) voldoende in de regeneratievloeistof voorkomen.

7.4 RUIMTEGEBRUIK, ENERGIEVERBRUIK EN KOSTEN VOOR HET IONEN-WISSELINGSPROCES MET BRIJNBEHANDELING

Naast de kostenraming zijn het ruimtegebruik en energieverbruik berekend voor ionenwisseling, strip- en scrubinstallatie en een KMT-reactor. Appendix G geeft een gedetailleerd overzicht van de berekeningen die aan de getallen in dit hoofdstuk ten grondslag liggen. Voor twee scenario's, ionenwisseling met fysisch-chemische brijnbehandeling (strip/scrub) en ionenwisseling met biologische brijnbehandeling (KMT-reactor), zijn de totale kosten naast elkaar gezet.

7.4.1 Ruimtegebruik

Het ruimtegebruik wordt uitgedrukt in de benodigde oppervlakte (m^2) voor de verschillende processen. De diepte van bassins (reservoirs, KMT-reactor) is op 4 meter gesteld, voor loop- en werkruimte is 20% van het "netto" oppervlak gerekend. De oppervlakte voor ionenwisseling is afhankelijk van de brijnbehandeling. Met name de buffertank neemt bij ionenwisseling een groot deel voor zijn rekening ($400 m^2$). Tabel 32 geeft een overzicht.

Tabel 32: Ruimtebeslag van de verschillende processen uitgedrukt in (m^2).

proces	oppervlakte per onderdeel (m^2)	totale oppervlakte (m^2)
ionenwisseling (voorafgaand aan fysisch-chemische brijnbehandeling)	684	
ionenwisseling (voorafgaand aan biologische brijnbehandeling)	733	
strippen/scrubben	287	
KMT-reactor	1.208	
scenario 1: ionenwisseling + strippen/scrubben		965
scenario 2: ionenwisseling + KMT-reactor		1.941

Het benodigde oppervlak voor een ionenwisselingsproces met KMT-reactor is tweemaal zo groot als het oppervlak voor ionenwisseling met stripinstallatie. Hierbij is nog niet de hoogte van de installaties beschouwd; een stripinstallatie is ongeveer 13 meter hoog, een KMT-reactor 4 meter.

7.4.2 Energieverbruik

Van de verschillende procesonderdelen (blowers, pompen) is het energieverbruik berekend, zie tabel 33. Bij ionenwisseling staat de influentpomp voor 67% van het energieverbruik. De blowers zijn met 93% de grootste energieverbruikers van de stripinstallatie. Voor de KMT-reactor is de beluchting de grootste energieverbruiker (86%).

Omdat het energieverbruik van het stripproces erg hoog ligt, is het energieverbruik van scenario 1, ionenwisseling met strippen, 746.400 kWh per jaar meer dan dat van ionenwisseling met

KMT-reactor. Bij een energieprijis van f 0,15 /kWh betekent dit in geld uitgedrukt een verschil van hfl 112.000.- per jaar.

Tabel 33: Energieverbruik per jaar van de processen in kWh/j.

proces	energieverbruik per onderdeel (kWh/j)	totale energieverbruik (kWh/j)
ionenwisseling	658.095	
strippen/scrubben	1.759.884	
KMT-reactor	1.013.497	
scenario 1: ionenwisseling + strippen/scrubben		2.417.979
scenario 2: ionenwisseling + KMT-reactor		1.671.592

7.4.3 Kostenraming

Een samenstelling van de investerings- en exploitatiekosten (op jaarbasis) voor de verschillende processen wordt gegeven in tabel 34 en 35. De investeringskosten zijn globaal opgebouwd uit bouwkosten en bijkomende kosten (60% van bouwkosten). Voor een gedetailleerde opbouw van de kosten wordt verwezen naar appendix G.

Tabel 34: Investeringskosten van de processen in Nederlandse guldens.

proces	investeringskosten per onderdeel (f/j)	totale investeringskosten (f/j)
ionenwisseling	9.200.000	
strippen/scrubben	4.150.000	
KMT-reactor	4.460.450	
scenario 1: ionenwisseling + strippen/scrubben		13.350.000
scenario 2: ionenwisseling + KMT-reactor		13.660.450

Uit tabel 34 blijkt dat de investeringskosten voor beide scenario's weinig van elkaar verschillen.

De exploitatiekosten zijn opgesplitst in type kosten, voor een gedetailleerde opbouw van de kosten wordt verwezen naar appendix G. De vaste kosten zijn berekend op basis van de annuïteitenmethode waarbij een rentevoet van 5,5% geldt en een afschrijvingstermijn voor civiele werken van 30 jaar en voor electrotechnische of mechanische werken van 15 jaar. De energieprijis is gesteld op 15 cent per kilowattuur (kWh).

Tabel 35: Exploitatiekosten per jaar van de processen in Nederlandse guldens.

proces	kostensoort	exploitatiekosten per onderdeel (f/j)	totale exploitatiekosten (f/j)
ionenwisseling	vaste kosten	463.440	
	energie	98.715	
	chemicaliën ¹⁾	-	
	onderhoud	87.000	
	beheer en personeel	104.916	
strippen/scrubben	vaste kosten	415.000	
	energie	263.983	
	chemicaliën	881.494	
	onderhoud	120.000	
	beheer en personeel	208.050	
KMT-reactor	vaste kosten	395.885	
	energie	154.215	
	chemicaliën ²⁾	630.420	
	onderhoud	51.570	
	beheer en personeel	163.209	
scenario 1: ionenwisseling + strippen/scrubben			2.642.598
scenario 2: ionenwisseling + KMT-reactor			2.149.370

1) het chemicaliënverbruik van de ionenwisseling is bij de brijnbehandeling opgenomen.

2) waarvan 53% voor methanol, 41% voor natronloog en 6% voor NaCl.

De grootste kostenpost in de exploitatiekosten zijn voor beide scenario's de chemicaliënkosten die ongeveer even hoog zijn.

NB: de berekende bedragen zijn theoretisch en uitgerekend voor een op zichzelfstaand proces. In de praktijk kunnen hier nog onvoorziene kosten bijkomen (bijvoorbeeld door inpassing in een bestaande installatie, veiligheidsmaatregelen en afwijkende ammoniumgehalten).

Vergelijking met andere stikstofverwijderingsmethoden

Aan de hand van de exploitatiekosten kunnen de stikstofverwijderingskosten per kilogram ammoniumstikstof en per kubieke meter afvalwater worden berekend. Tabel 36 geeft de uitkomsten.

Tabel 36: Stikstofverwijderingskosten per kg N en per m³.

proces	expl.kosten per verwijderde kg N (f/kgN)	expl.kosten per m ³ afvalwater (f/m ³)	expl.kosten per i.e. per jaar (f/(i.e..j))
scenario 1: ionenwisseling + strippen/scrubben	8,00	0,37	26,40
scenario 2: ionenwisseling + KMT-reactor	6,50	0,30	21,50

Wat betreft de exploitatiekosten blijkt de combinatie ionenwisseling met biologische brijnbehandeling ongeveer 20% goedkoper te zijn dan de combinatie met fysisch-chemische brijnbehandeling.

De exploitatiekosten voor biologische stikstofverwijdering (actiefslib met methanoldosering) bedragen ongeveer f3,50 - f5,80 per kg verwijderde stikstof (prijspeil 2000). De ionenwisseling met biologische brijnbehandeling is maar weinig duurder.

Het stikstofverwijderingsrendement van een actiefslibstelsysteem met methanoldosering is 80-90%. Het rendement van ionenwisseling met brijnbehandeling bedraagt 93%.

Het iets hogere stikstofverwijderingsrendement van de ionenwisseling met biologische brijnbehandeling rechtvaardigt wellicht de iets hogere kosten. Er kan dan ook worden geconcludeerd dat in het geval van een (te) lage BZV/N-verhouding de ionenwisseling met biologische brijnbehandeling kan concurreren met het actiefslibstelsysteem met methanoldosering.

8 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

8.1 CONCLUSIES

Ionenwisseling is technisch uitvoerbaar voor de verwijdering van ammoniumstikstof uit Nederlands afvalwater tot zeer lage concentraties ($0 - 1 \text{ mg NH}_4^+ -\text{N/l}$). De kracht van de techniek ligt in de (zeer) lage concentraties die kunnen worden bereikt, onafhankelijk van de BZV/N-verhouding.

De plaatsing van de ionenwisselingsinstallatie binnen de zuiveringsketen van de rwzi is in principe vrij. Er zijn twee beperkingen: het zwevendestofgehalte in het te behandelen water mag niet te hoog zijn en stikstof moet als NH_4^+ aanwezig zijn.

Parameters die het ionenwisselingsproces beïnvloeden zijn voornamelijk de ionenwisselaar, het debiet, de ammoniumconcentratie in het influent en concurrerende kationen in het afvalwater. Experimenten hebben uitgewezen dat de meest geschikte ionenwisselaar voor Nederlands afvalwater het natuurlijke zeoliet chabaziet is. De totale ionenwisselingscapaciteit neemt met circa 75% af door de aanwezigheid van concurrerende kationen. De operationele capaciteit blijft echter voldoende en is circa $9,5 \text{ mg NH}_4^+ -\text{N}$ per g chabaziet.

Uit experimenten is gebleken dat meervoudig gebruik van regeneratievloeistof beperkt mogelijk is. De ammoniumconcentratie in de regeneratievloeistof mag niet hoger zijn dan circa 300 mg/l .

De behandeling van het brijn, dat na regeneratie van de ionenwisselaar resteert, kan op fysisch-chemische of biologische wijze geschieden. Als fysisch-chemische brijnbehandeling is gekozen voor de combinatie stripper/scrubber. Hierbij wordt een vloeibaar stikstofrijk product gevormd (ammoniumsulfaat), waarvoor mogelijk een afzetmarkt kan worden gevonden. Een slib-op-dragersysteem (KMT- of Kaldnes MiljøTehnologi reactor) is gekozen voor de biologische brijnbehandeling. De ammonium uit de regeneratievloeistof wordt hier in via nitrificatie/denitrificatie met methanol als koolstofbron omgezet naar stikstof (N_2).

De verwijdering van één kilogram stikstof kost op een schaal van 100.000 i.e. f6,50 voor een ionenwisselingsinstallatie met biologische brijnbehandeling. Voor een installatie op dezelfde schaal met fysisch-chemische brijnbehandeling bedragen de behandelingskosten per kg N f8,00. Inbegrepen zijn: afschrijving, energieverbruik, chemicaliën, onderhoud en beheerskosten. Niet inbegrepen zijn extra kosten voor eventuele voorzuivering, veiligheidsmaatregelen et cetera.

Een vergelijking tussen fysisch-chemische brijnbehandeling door ammoniakstrippen en biologische brijnbehandeling door een KMT-reactor wijst uit dat deze processen vergelijkbaar zijn qua investeringskosten. De investeringskosten voor ionenwisseling met brijnbehandeling bedragen respectievelijk f13,4 miljoen en f13,7 miljoen. In de exploitatiekosten tonen beide alternatieven een verschil. Met fysisch-chemische brijnbehandeling bedragen deze per jaar f2,6 miljoen (chemicaliën f880.000). De jaarlijkse exploitatiekosten met biologische brijnbehandeling bedragen f2,1 miljoen (chemicaliën 640.000).

Het ruimtebeslag van een ionenwisselingsinstallatie met KMT-reactor is twee keer zo groot als dat van een ionenwisselingsinstallatie met ammoniakstripper; 1950 m^2 tegenover 950 m^2 . Het energieverbruik bedraagt respectievelijk $1,7 \cdot 10^6 \text{ KWh}$ en $2,4 \cdot 10^6 \text{ KWh}$ per jaar.

Ionenwisseling met brijnbehandeling is op dit moment nog duurder dan de biologische stikstofverwijdering met methanoldosering, waarvan de jaarlijkse exploitatiekosten f4,00 tot f6,00 per verwijderde kg stikstof bedragen. Echter de berekende jaarlijkse exploitatiekosten voor de combinatie met de biologische brijnbehandeling (KMT-reactor) liggen op een dusdanig

niveau (f6,50/kgN), dat maar weinig nodig is om deze combinatie te kunnen laten concurreren met de biologische stikstofverwijdering. Zeker als het hogere verwijderingsrendement in de afweging wordt meegenomen; 93% tegenover 80-90%.

Het zal (veel) moeite kosten om in Nederland een afzetmarkt voor het restproduct van de fysisch-chemische brijnbehandeling (ammoniumsulfaat) te vinden. Wordt een afzetmarkt gevonden en kan voor de restproducten daarbij een prijs in rekening worden gebracht, dan zullen de kosten van ionenwisseling met fysisch-chemische brijnbehandeling dalen. Het is echter niet te verwachten dat de restproducten zo veel zullen opleveren (stikstof is een goedkope grondstof), dat de ionenwisseling met fysisch-chemische brijnbehandeling zal kunnen concurreren met de biologische stikstofverwijdering met methanoldosering, ondanks het betere verwijderingsrendement.

8.2 AANBEVELINGEN VOOR VERDER ONDERZOEK

Hoewel zwevendestof geen invloed heeft op de kwaliteit van het ionenwisselingsproces kan het de ionenwisselaar verstoppert of het ionenwisselingsproces vertragen.

Over de invloed van fluctuaties in ammoniumconcentratie op de ionenwisseling is nog weinig bekend.

Het concept voor meervoudig gebruik van de regeneratievloestof is mogelijk bruikbaar in combinatie met serieschakeling van ionenwisselingskolommen.

De invloed van concurrerende kationen op de ionenwisseling is groot. In hoeverre de dosering van metaalzouten of polymeren in het afvalwater op de rwzi de ionenwisseling beïnvloedt moet nader worden onderzocht.

REFERENTIES

Literatuur

- Ames, L.L. (1961). Cation sieve properties of the open zeolites chabazite, mordenite, erionite and clinoptilolite. *The American Mineralogist*, **46**, 1120-1131.
- Ames, L.L. (1965). Zeolite cation selectivity. *The Canadian Mineralogist*, **8**, 325-333.
- Barcicki, J., Pawlowski, L., Winnicki, T. (1977). Ion exchange methods for recovery of ammonia and water from waste water of the nitrogen industry. *Conservation and Recycling*, **1**, 293-298.
- Bekkum, van, H.; Flanigen, E.M.; Jansen, J.C.; *Introduction to zeolite science and practice*. 1991. Elsevier Science Publishers B.V. ISBN 0 444 88969 8
- Belér Baykal, B. (1997). *Clinoptilolite and multipurpose filters for upgrading effluent ammonia quality under peak loads*. Conference papers. Conference on Upgrading of water and waste water systems, Kalmar, 25-28 May 1997.
- Bilanovich, P., Groeneweg, J., Muckenheimer, T., Schwuger, M., Soeder, C.J., (1994). Patentschrift DE 42 31 628 C1, Verfahren zur Abwasserreinigung mit Stickstoffelimination und dafür geeignete Anlage, Deutsches Patentamt, BRD
- Bolto, B.A.; Weiss, D.E. (1977) The Thermal Regeneration of Ion-Exchange Resins. *Ion Exchange and Solvent Extraction*, **7**, 221-289.
- Bolto, B.A., Eldridge, R.J., Kotowski, M., Pawlowski, L., Swinton, E.A., Wasag, H. (1984). Regeneration of a magnetic carboxylic ion exchanger with recoverable complexing agents. *Reactive Polymers*, **2**, 223-231.
- Bolto, B.A.; Pawlowski, L. (1987). *Wastewater Treatment by Ion Exchange*. J.W. Arrowsmith Ltd. Bristol, UK ISBN 0419133208
- Booker, N.A., Cooney, E.L. and Priestly, A.I. (1996). Ammonia removal from sewage using natural zeolite. *Water Science and Technology*, **34**(9), 17-24.
- Breck, D.W. (1974). *Zeolite Molecular Sieves; structure, chemistry, and use*. John Wiley & Sons, Inc. New York, USA.
- Buday, M. (1994) Reutilization of ammonia from wastewater using cation exchange resins. *Water Science and Technology*, **30**(9), 111-119.
- Chmielewska-Horvathová, E. (1996). Advanced wastewater treatment using clinoptilolite. *Environmental Protection Engineering*, **22**, 15-22.
- Cooney, D.O. (1996). *Adsorption design for wastewater treatment*. Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton. Florida, USA.
- Czárán, E.; Mészáros-Kis, Á.; Domokos, E.; Papp, J. (1988). Separation of ammonia from wastewater using clinoptilolite as ion exchanger. *Nuclear and Chemical Waste Management*, **8**, 107-113.
- Dean, J.A. (1992). *Lange's handbook of chemistry*. Mc Graw-Hill, New York, USA.
- Dijk, J.C. van, Rietveld, L.C., Verberk, J.Q.J.C. (1999a). Dictaat gz3420 - Inleiding Civiele Gezondheidstechniek. TU Delft.
- Dijk, J.C. van, Rietveld, L.C., Verberk, J.Q.J.C. (1999b). Dictaat gz4470 - Drinkwatervoorziening, incl. computerprogramma "Torbelu.exe". TU Delft.
- Dijk, J.C. van, Rietveld, L.C., Verberk, J.Q.J.C. (1999c). Dictaat gz5520 Ontwerpen, hoofdstuk 6 Projectbegroting. TU Delft.
- Dyer, A. (1988). *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. John Wiley & Sons Ltd. ISBN 0471919810
- Eliasson, G. (1995). Supernatant treatment in Eslöv; Sweden. Results and experiences of ammonia-strippingmethod 1993-1994. *Intern rapport*, Eslöv, Sweden.
- Flygt Publications, (1999). *Norwegian Succes for a New Treatment Proces*. Internet: www.flygt.com/publications/case/bekkelaget.html.

- Gisvold, B., Ødegaard, H., Föllesdal, M. (1999). *Enhancing the removal of ammonia in nitrifying biofilters by the use of a zeolite containing expanded clay aggregate filtermedia*. 8th IAWQ Conference on Design, Operation and Economics of Large Wastewater Treatment Plants, Conference Papers, 6-9 September 1999, Budapest, Hongarije.
- Glass, Ch., Silverstein, J. (1999). Denitrification of high-nitrate, high-salinity wastewater. *Water Research*, **33**(1), 223-229.
- Green, M., Mels, A., Lahav, O., Tarre, S. (1996). Biological ion exchange process for ammonium removal from secondary effluent. *Water Science and Technology*, **34** (1-2), 449-458.
- Grundfos (1999). Internet produktcatalogus WINCAPS 4.0 voor pompen. www.grundfos.com.
- Halling-Sørensen, B. and Jørgensen, S.E (1993). *The Removal of Nitrogen Compounds from Wastewater*. Studies in Environmental Science 54. Elsevier Science Publishers B.V.; Amsterdam, The Netherlands.
- Haralambous, A., Maliou, E. Malamis, M. (1992). The use of zeolite for ammonium uptake. *Water Science and Technology*, **25**(1), 139-145.
- Harland, C.E. 1994., *Ion Exchange: Theory and Practice*. The Royal Society of Chemistry. UK. ISBN 0 85186 484 8
- Hartinger, L. (1994). *Handbook of effluent treatment and recycling for the metal finishing industry*. 2nd Edition. Finishing Publications Ltd. UK.
- Helfferich, F. (1962). *Ion Exchange*. McGraw-Hill Book Company Inc. USA
- Jørgensen, S.E., Libor, O., Lea Graber, K. and Barkacs, K. (1976). Ammonia removal by use of clinoptilolite. *Water Research*, **10**, 213-224.
- Kalló, D. (1993). Wastewater purification in Hungary using natural zeolites. In: *Natural Zeolites '93*, D.W. Ming and F.A. Mumpton (ed.), Int. Comm. Natural Zeolites, Brockport, New York 14420, pp. 341-350.
- Kant, A. (1982). *Opstellen van een berekeningsmethode voor het ontwerpen van ammoniak stripping torens*. Afstudeerverslag sectie Gezondheidstechniek, TU Delft.
- Kant, A. (1983). *Totale kostenvergelijking van twee stikstofverwijderingsmethoden: ammoniak stripping en nitrifikatie-denitrifikatie*. Afstudeerverslag sectie Gezondheidstechniek, TU 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). Nitraat-, sulfaat- en hardheidverwijdering met het CARIX-proces. *H₂O*, **25** (2), 34-39.
- Kavanaugh, M.C., Trussell, R.R. (1980). Design of air stripping towers to remove volatile contaminants from drinking water. *Aqua*, **6**, 0118-0125.
- Klaassen, R., Jansen, A.E., Voorneburg, F. van, Dooij, A.C.P. de (1996). Ammonia removal from aqueous streams with trans membrane chemo sorption (TMCS). *TNO-publication*.
- Koon, J.H. and Kaufman, W.J. (1975). Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange. *Journal WPCF*, **47**(3), 448-465.
- Koning, J., de. (1999). *Fysisch-chemische zuiveringstechnieken voor de verwijdering van opgeloste verontreinigingen – actief kool, UV, ozon, membraanfiltratie*. PAO-cursus "Fysisch-chemische technieken bij de behandeling van afvalwater, Delft, september 1999.
- Korobchanskii, V.I., Grebennikova, S.S., Dobrovol'skaya, L.E., Koval, I.V., Novodvorskii, A.V. (1987). Tertiary treatment of waste water to remove ammonia by ion exchange. *Koks i Khimiya*, **7**, 35-39.
- Lahav, O. and Green, M. (1998a). Ammonium removal using ion exchange and biological regeneration. *Water Research*, **32**(7), 2019-2028.
- Lahav, O. and Green, M. (1998b). Bioregenerated Ion Exchange Process: The Effect of the Biofilm on the Ion Exchange Capacity and Kinetics. *Not published*.
- Lahav, O. and Green, M. (1998c). *Ammonium Removal from primary and secondary effluents using a bioregenerated ion-exchange process*. Conference papers. Advanced Wastewater Treatment, Recycling and Reuse - 2nd International Conference, Milaan 14 - 16 September 1998.
- Liberti, L. and Passino, R. (1981). An ion exchange process to recover nutrients from sewage. *Resources and Conservation*, **6**, 263-273.

- Liberti, L. (1982). Ion exchange advanced treatment to remove nutrients from sewage. *Physicochemical methods for water and wastewater treatments*, Ed by L. Pawlowski, Elsevier; 1982
- Mercer, B.W., Ames, L.L., Touhill, C.J., Van Slyke, W.J., Dean, R.B. (1970). Ammonia removal from secondary effluents by selective ion exchange. *Journal WPCF*, 42(2) part 2, R95-R107.
- Metcalf & Eddy, Inc. (1991). *Wastewater Engineering- Treatment, disposal, reuse*. 3rd edition, Mc Graw-Hill; New York, USA.
- McLaren, J.R. and Farquhar, G.J. (1973). Factors affecting ammonia removal by clinoptilolite. *Journal of the Environmental Engineering Division*, EE4, august, 429-447.
- Mucsy, G. (1992). Grosstechnischer Einsatz von Zeolith auf Kläranlagen in Ungarn. *Abwassertechnik*, 2, 48-54.
- Nieuwenhuijzen, A.F. van (1996), Optimalisatie van vlokingsfiltratie voor RWZI-effluent, afstudeerverslag TU-Delft, mei 1996.
- Oldenburg, M., and Sekoulov, I., (1995). Multipurpose filters with ion-exchanger for the equalization of ammonia peaks. *Water Science and Technology*, 32(7), 199-206.
- Roest, H.F. van der (1996). *Compactsystemen voor N-verwijdering*. PAO-cursus Biologische P- en N- verwijdering uit afvalwater, september 1996.
- Papp, J. (1992). Einsatzmöglichkeiten von Zeolith in der Abwassertechnik. *Abwassertechnik*, 2, 40-47.
- Petrucci, R.H. (1985). *General Chemistry. Principles and Modern Applications*. Macmillan Publishing Company, New York, USA.
- Piller (1999). Internet produktcatalogus APOVENT (V.2.1)) voor blowers. [Www.piller.de](http://www.piller.de).
- RWZI 2000 (1992). Ontwikkeling van een slib-op-drager systeem voor de aerobe zuivering van stedelijk afvalwater. RWZI 2000 rapport 92-07.
- RWZI 2000 (1994a). Compactsystemen voor de behandeling van stedelijk afvalwater. RWZI 2000 rapport 94-10.
- RWZI 2000 (1994b). Behandeling van stedelijk afvalwater met het drie-slibsoortensysteem. RWZI 2000 rapport 94-11.
- Ryrfors, P. (1998). Behandling av returstrømmer i et anlegg for nitrogenfjerning. *Intern rapport*, VEAS, Oslo, Noorwegen.
- Sagberg, P., Grundnes Berg, K. (1999). Cost optimisation of nitrogen removal in a compact nitrogen and phosphorus wwtp. *8th IAWQ Conference on Design, Operation and Economics of Large Wastewater Treatment Plants*. Conference papers, 6-9 September 1999, Budapest, Hongarije.
- Schweitzer, P.A. (1997). *Handbook of separation techniques for chemical engineers*. Mc Graw-Hill, New York, USA.
- Semmens, M.J., Goodrich, R.R. (1977a) Biological regeneration of ammonium-saturated Clinoptilolite 1. Initial observations. *Environmental Science and Technology*, 11(3), 255-259.
- Semmens, M.J., Wang, J.T., Booth, A.C. (1977b). Biological regeneration of ammonium-saturated Clinoptilolite 2. Mechanism of Regeneration and Influence of salt concentration. *Environmental Science and Technology*, 11(3), 260-265.
- Semmens, M.J., Wang, J.T., Booth, A.C. (1977c). Nitrogen removal by ion exchange: biological regeneration of clinoptilolite. *Journal WPCF*, 49(12), 2431-2444.
- Semmens, M.J., Booth, A.C., Tauxe, G.W. (1978). Clinoptilolite column ammonium removal model. *Journal of the Environmental Engineering Division*, EE2, april, 231-245.
- Semmens, M.J., Porter, P.S. (1979). Ammonium removal by ion exchange: using biologically restored regenerant. *Journal WPCF*, 51(12), 2928-2940.
- Semmens, M.J., Martin, W.P. (1988). The influence or pretreatment on the capacity and selectivity of clinoptilolite for metal ions. *Water Research*, 22(5), 537-542.

- Sims, R., Little, L. (1973). Enhanced nitrification by addition of clinoptilolite to tertiary activated sludge units, *Env. Letter*, 4(27).
- Slechta, A.F., Culp, G.L. (1967). Water reclamation studies at the South Tahoe Public Utility District. *Journal WPCF*, 39(5), 787-814.
- Smolders, K. (1992). *Ionenuitwisseling – 23200*. Aflevering 12 (december 1995) van: Procestechnieken en –engineering. Basishandboek voor de ingenieur. Kluwer Editorial. ISBN 90 6716 380 5.
- STOWA (1995a). Behandeling van stikstofrijke retourstromen op rioolwaterzuiveringsinrichtingen. Evaluatie van Nederlandse praktijkonderzoeken. STOWA rapport 95-08.
- STOWA (1995b). Behandeling van stikstofrijke retourstromen op rioolwaterzuiveringsinrichtingen. Praktijkonderzoek aan het MAP/CAFR-proces bij de RWZI Utrecht. STOWA rapport 95-13.
- STOWA (1995c). Behandeling van stikstofrijke retourstromen op rioolwaterzuiveringsinrichtingen. Afzetmogelijkheden voor de reststoffen van stripper- en MAP-proces. STOWA rapport 95-14.
- STOWA (1997). Stikstofverwijdering bij lage BZV/N-verhouding. STOWA rapport 97-31.
- STOWA (1998). Fysisch chemische voorzuivering– Identificatie en evaluatie van afvalwaterzuiverings-scenario's gebaseerd op fysisch-chemische voorzuivering. STOWA rapport 98-29.
- Sumino, T., Noto, K., Ogasawara, T., Hashimoto, N., Suwa, Y. (1997). Nitrification of high concentration ammonium nitrogen using immobilized nitrifying bacteria. *WEFTEC 1997*.
- Teunissen, E.; *A Quantum Chemical Description Of Proton Transfer in Zeolites*. 1994. Dissertatie, Eindhoven. ISBN 90-386-0054-2, 109 blz.
- TNO (1999). Fotokatalytische oxydatie voor proces- en afvalwaterbehandeling. *TNO-MEP informatiebrochure*.
- Torre Gutiérrez, L. de la, (1999). Ammonium Removal from Municipal Wastewater by Ion Exchange. Afstudeerverslag TU Delft Sectie Gezondheidstechniek.
- TUDelft (1999) Studiereis Scandinavië 15-22 mei 1999. Sectie Gezondheidstechniek. Eindverslag, juni 1999,
- Tsitsishvili, G.V., Andronikashvili, T.G., Kirov, G.N. and Filizova, L.D. (1992). *Natural Zeolites*. Ellis Horwood Limited; Engeland.
- Ullmann (1989). *Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry*, vol A14. Editorial Advisory Board, New York, USA.
- VEAS (1997). Oppstart av anlegg for ammoniakkstripping av filtratvann ved VEAS. *Intern conceptrapport*, VEAS, Oslo, Noorwegen.
- Wachinsky, A.H., Etzel, J.E. (1997). *Environmental ion exchange. Principles and design*. Lewis Publishers, CRC Press, Boca Raton, Florida USA.
- Weber, W.J. (1972). *Physical Chemical Processes for Water Quality Control*. Wiley-Interscience, New York, USA.
- Wilf, M., Konstantin, M., Chencinsky, A. (1980). Evaluation of an Ion Exchange System Regenerated with Seawater for the Increase of Product Recovery of Reverse Osmosis Brackish Water Plant. *Desalination*, 34, 189-197.
- Witte, H. and Keding, M. (1992). Erste Versuchsergebnisse zum Einsatz natürlicher Zeolithe zur Stickstoff-Elimination auf einer deutschen Kläranlage. *Abwassertechnik*, 2, 56-60.
- Yang, L. (1997). Investigation of nitrification by co-immobilized nitrifying bacteria and zeolite in a batchwise fluidized bed. *Water Science and Technology*, 35(8), 169-175.
- Æsøy, A., Ødegaard, H., Hæggh, M., Rislå, F., Bentzen, G. (1998). Upgrading wastewater treatment plants by the use of biofilm carriers, oxygen addition and pre-treatment in the sewer network. *Water Science and Technology*, 37 (9), 159-166.

Contacten

- Mrs Professor Bilsen Beler-Baykal - , Istanbul Technical University, ITU Department of Environmental Engineering, Istanbul, Turkije
- Dr Nic Booker - CSIRO, Molecular Science, Division of chemicals and polymers, Clayton, Victoria, Australië
- Mr In-Soung Chang - Hoseo University, Department of Environmental Engineering, Chungnam, Zuid Korea
- Mr Dan T. Eyde MSc - GSA Resources, Cortara Arizona, Verenigde Staten
- Mr Bart Goossens, Caldic Belgium N.V., Hemiksem, België
- Mrs Professor Michal Green, Dr Ori Lahav, Dr Sheldon Tarre - Faculty of Agricultural Engineering, Technion, Haifa, Israël
- Dr Koos Janssen - Technische Universiteit Delft, Scheikundige Technologie, Toegepaste Organische Chemie & Katalyse, Delft
- Mr Göran Johnsson - Ellinge reningsverk, Eslöv, Zweden
- Professor Mark van Loosdrecht - Technische Universiteit Delft, Scheikundige Technologie en Bioprocestechnologie, Kluyverlaboratorium, Delft
- Dr Domenico Petruzzelli - CNR, Bari, Italië
- Mrs Pia Ryrfors MSc - VEAS, Oslo, Noorwegen
- Ass. Professor Jae Wan Choe - Kwangju University, Department of Civil Engineering, Kwangju, Zuid Korea
- Professor Hallvard Ødegaard - NTNU, Norwegian University of Science and Technology, Department of Water & Environmental Engineering, Trondheim, Norway

APPENDIX A HERGEBRUIK VAN STIKSTOF

In het STOWA-rapport "Behandeling van stikstofrijke retourstromen; Afzetmogelijkheden voor de reststoffen van stripper- en MAP-proces" [STOWA, 1995c] is onderzoek gedaan naar de afzetmogelijkheden voor ammoniumrijke oplossingen. Hieruit kwam naar voren dat het mogelijk is stikstofproducten tegen betaling of kostenneutraal af te zetten. De industrieën die in aanmerking komen zijn de kunstmestindustrie (afzet voor NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, MAP, ammonia) en DeNOx-installaties (afzet voor ammonia). In een DeNOx-installatie wordt NO_x dat bij verbranding ontstaat geneutraliseerd met behulp van ammonia. Een derde mogelijkheid is de afzet van een kant en klaar product direct aan de klant. Hieronder volgt een bespreking van de mogelijke afzetmarkten.

1 DE KUNSTMESTINDUSTRIE IN NEDERLAND

Nederland produceert per jaar 1.785.000 ton stikstofmeststoffen (in ton N) en is met een aandeel van 20,3% verreweg de belangrijkste producent binnen de EU. De zelfvoorzieningsgraad ($[\text{productie}]/[\text{binnenlands verbruik}]$) van Nederland is 440% (zie tabel 37).

Tabel 37: Stikstofkunstmeststatistiek van Nederland.

productie	1 785 000 ton N
invoer	144 171 ton N
uitvoer	1 480 000 ton N
afzet in NL	406 500 ton N

(bron: Jaarstatistiek van de kunstmeststoffen '94/'95; Dienst Landboukundig Onderzoek, Landbouw-Economisch Instituut)

De afzet binnen Nederland bestaat voor 70% uit kalkammonsalpeter, 11,3% uit stikstofmagnesia en 14,6% uit NPK-, NP- en NK-meststoffen. De stikstof nodig voor de productie van stikstofkunstmest wordt uit de lucht gehaald; per jaar is ongeveer 1,64 miljoen ton stikstof nodig. Op een RWZI van 100.000 i.e. wordt per jaar 331 ton stikstof "geproduceerd"; 25.000.000 i.e. (zuiveringscapaciteit in NL) produceren dus 83.00 ton N zijnde 5% van de totale behoefte.

De belangrijkste producenten van kunstmest in Nederland zijn Hydro Agri, Kemira Agro, DSM Agro en Amsterdam Fertilizers (AMFERT). Twee van deze producenten zijn benaderd met de vraag of ze stikstof van een rwzi als grondstof zouden kunnen gebruiken. Hierop werd positief gereageerd. Eén ding is echter duidelijk: de kunstmestindustrie laat de benodigde investeringen over aan de rwzi of aan derden. Investerings zijn nodig voor de bouw van ontvangst- en transportvoorzieningen. De waarde van de geproduceerde stikstof is te laag om investeringen vanuit de industrie rendabel te maken. Om in aanmerking te komen voor de afname van stikstof moet de ammoniumrijke oplossing voldoen aan de volgende criteria:

- de oplossing heeft een gegarandeerde ammoniumconcentratie van ongeveer 15% (15% = 150 gN/l, regeneratie-effluent heeft een concentratie van circa 0.5 gN/l);
- de oplossing mag nauwelijks organische stoffen bevatten; die belemmeren namelijk het granulatieproces;
- de oplossing mag geen chloorhoudende verbindingen bevatten vanwege corrosiegevaar; bovendien zijn planten niet goed bestand tegen chloorverbindingen.

Volgens het jaarverslag van Kemira over 1997 ligt de prijs voor ammoniumnitraat op f326 per ton en voor ammonia op f260 per ton. Dit komt overeen met de kentallen van het ministerie van Landbouw, Natuurbeheer en Visserij. Aangezien niet nader wordt vermeld of dit per ton N is, kan alleen globaal geschat worden dat de opbrengst voor een rwzi van 100.000 i.e. voor één jaar ammoniaproductie circa f86.000 is ($331 \text{ ton} \times f260$). Ammoniumnitraat levert meer op maar de kosten voor aanschaf van salpeterzuur moeten hiervan worden afgetrokken.

2 AFZET VAN STIKSTOF

Ervaringen van het IMAG¹ en NMI² met de afzet van stikstof naar de kunstmestindustrie zijn overwegend negatief. De financiële investeringen moeten van de kant van de rwzi komen en afspraken moet goed worden vastgelegd. Voor de toekomst worden bij de kunstmestindustrie geen afzetmogelijkheden gezien. Enkele argumenten hiervoor:

- Eerdere samenwerking is op niets uitgelopen.
- De kunstmestindustrie produceert zelf grote hoeveelheden zuivere ammoniakale oplossingen; kleine extraatjes zijn economisch niet aantrekkelijk (dit bevestigt de industrie).
- Extra analyses voor kleine vrachten van buitenaf kosten naar verhouding teveel.
- Zuiveringen moeten een constante kwaliteit leveren hetgeen hoge eisen stelt aan de rwzi. Strippers moeten aangebracht worden op zuiveringen om hogere ammoniumconcentraties te verkrijgen; dit kost tevens extra personeel.

Afzet van stikstofproducten direct aan een klant is een andere mogelijkheid. Dit vereist:

- Nauwkeurige specificatie van het product.
- Continue kwaliteit (vooral voor vloeibare meststoffen voor de tuinbouw).

En in het geval van mestproducten:

- Heffingsaanvraag bij het RIKILT (Min. van Landbouw) voor mestproducten.
- Opslag, slechts een keer per jaar wordt er bemest door de boeren.

Vloeibare kunstmesten worden gebruikt in de **tuinbouw**. Deze mestproducten moeten zeer constant van kwaliteit zijn anders klopt de mineralenbalans van de gewassen niet. De landbouw gebruikt allereerst dierlijke mest en is verder ingesteld op kunstmestkorrels, waarvoor de apparatuur voor is. Producten van de RWZI zullen tot korrels moeten worden gemaakt, hetgeen een extra granulatiestap vereist.

Ammonia kan worden gebruikt in DeNO_x-installaties. Dit alternatief is niet verder onderzocht. In het STOWA-rapport "Behandeling van stikstofrijke retourstromen; Afzetmogelijkheden voor de reststoffen van stripper- en MAP-proces" [STOWA, 1995c] wordt de afzet van ammonia dat wordt geproduceerd bij stoomstrippen kansrijk genoemd. Het brengt ongeveer de helft van de prijs van commerciële ammonia op, d.w.z. maximaal f130 per ton N. Voor een rwzi van 100.000 i.e. is dat f43.000 per jaar.

¹ in Wageningen, geïntegreerd met de sectie Bodemkunde en plantevoeding op LUW

² Nutrient Management Institute

3 CONCLUSIE

Hergebruik van stikstof van rwzi's bij de kunstmestindustrie in Nederland stuit in de praktijk op grote problemen. Zelfs als het in een juiste vorm aan de kunstmestproducenten wordt aangeboden en goede afspraken worden gemaakt is het moeilijk een afzetmarkt te vinden. De voornaamste oorzaak is de lage waarde van stikstof. De kunstmestfabrikant is over het algemeen niet bereid investeringen te doen voor een product dat in duizenden tonnen uit de lucht kan worden gehaald. Voor een rwzi is de productie van ammoniumrijke oplossing niet altijd interessant. De opbrengst van ammoniumrijke oplossingen bij verkoop aan een DeNO_x-installatie zijn laag.

APPENDIX B LEVERANCIERS VAN IONENWISSELINGS- MATERIAAL

Materiaal	Leverancier
Chabaziet	GSA Resources Inc. Arizona, USA
Clinoptiloliet, Tsjechië	Aqua-Techniek B.V., Rockanje, NL
Clinoptiloliet, Indonesië	United Technology Zeolite B.V., Vlaardingen, NL
Zeoliet A	VETIKON, Zwitserland
Harsen	Bayer, Caldic Belgium N.V., Hemiksem, B

APPENDIX C OPHOPING VAN KATIONEN IN DE REGENERATIEVLOEISTOF

Naast ammonium hopen zich in de regeneratievloeistof ook andere kationen op die het uitwisselingsproces kunnen beïnvloeden. De belangrijkste kationen in afvalwater die invloed kunnen hebben zijn kalium (K^+), calcium (Ca^{2+}) en magnesium (Mg^{2+}). Aan de hand van de gemiddelde concentraties in het afvalwater kan berekend worden hoeveel K^+ , Ca^{2+} en Mg^{2+} zich maximaal op de ionenwisselaar afgezet kan hebben. Wanneer dit vergeleken wordt met de concentraties in de regeneratievloeistof is het mogelijk om een uitspraak te doen over de ophoping en invloed van andere kationen dan ammonium. Tabel 38, geeft een overzicht van de gemiddelde kationenconcentraties in het afvalwater, de regeneratievloeistof en het drinkwater. In de regeneratievloeistof zijn de gehalten na 5 volledige beladings- en regeneratiecycli gemeenten. De regeneratievloeistof is aangemaakt met drinkwater van waterleidingbedrijf Europoort.

Tabel 38: Concentraties van $NH_4^+ - N$ in vergelijking met K^+ , Ca^{2+} en Mg^{2+} in mg/l.

	ammonium, NH_4^+ (mg/l)	kalium, K^+ (mg/l)	calcium, Ca^{2+} (mg/l)	magnesium, Mg^{2+} (mg/l)
afvalwater	50	19	106	14
regeneratievloeistof (na 5 cycli)	414	70	170	12
drinkwater	0	5,5	51	7,2
toename per cyclus ¹	83	13	24	1

¹ concentratie in regeneratievloeistof minus de concentratie in het drinkwater gedeeld door 5 cycli.

Over 5 beladings- en regeneratiecycli is 200 liter afvalwater de ionenwisselaar gepasseerd ($5 \text{ cycli} \times 200 \text{ BV/cyclus} \times 0,2 \text{ l/BV} = 200 \text{ liter}$). De maximaal mogelijke afgezette hoeveelheid kationen is dan:

$$\begin{aligned}
 K^+ &\rightarrow 19 \text{ mg/l} \times 200 \text{ liter} = 3.800 \text{ mg/l} \\
 Ca^{2+} &\rightarrow 106 \text{ mg/l} \times 200 \text{ liter} = 21.200 \text{ mg/l} \\
 Mg^{2+} &\rightarrow 14 \text{ mg/l} \times 200 \text{ liter} = 2.800 \text{ mg/l}
 \end{aligned}$$

De maximale concentratie van de kationen in de regeneratievloeistof (volume = 9 liter) na 5 regeneratiecycli is dan:

$$\begin{aligned}
 K^+ &\rightarrow 3.800 \text{ mg/l} / 9 \text{ liter} = 422 \text{ mg/l} \\
 Ca^{2+} &\rightarrow 21.200 \text{ mg/l} / 9 \text{ liter} = 2355 \text{ mg/l} \\
 Mg^{2+} &\rightarrow 2.800 \text{ mg/l} / 9 \text{ liter} = 311 \text{ mg/l}
 \end{aligned}$$

Vergeleken met de in de regeneratievloeistof *gemeten* hoeveelheden, minus de concentraties van het drinkwater betekent dit dat per cyclus:

$$\begin{aligned}
 K^+ &\rightarrow [(70 - 5,5) \text{ mg/l} / 422 \text{ liter}] \times 100 = 15,3 \% / 5 \text{ cycli} = 3 \% \\
 Ca^{2+} &\rightarrow [(170 - 51) \text{ mg/l} / 2355 \text{ liter}] \times 100 = 5 \% / 5 \text{ cycli} = 1 \% \\
 Mg^{2+} &\rightarrow [(12 - 7,2) \text{ mg/l} / 311 \text{ liter}] \times 100 = 1,5 \% / 5 \text{ cycli} = 0,3 \%
 \end{aligned}$$

van de maximaal mogelijk geadsorbeerde kationen in de regeneratievloeistof terecht komt.

Hieruit blijkt wel de affiniteit van chabaziet voor kalium. Al met al is de ophoping van overige kationen beperkt. Hieruit wordt geconcludeerd dat de achteruitgang in de ionenwisselingsprestatie voor verreweg het grootste deel te wijten is aan de toenemende ammoniumconcentratie (414 mg/l) in de regeneratievloeistof. De aanwezigheid van kaliumionen speelt een kleinere rol. Volgens [Lahav *et al.*, 1998] bereikt de ophoping na verloop van tijd (5 dagen met 6×2 uur adsorptie) een "steady-state". Of bij deze proeven na 5 regeneraties het evenwicht bereikt is, is niet zeker.

APPENDIX D DIMENSIONERING VAN DE IONEN WISSELAAR

1 DE HYDRAULISCHE BELASTING VAN DE IONENWISSELAAR

De aannames voor de algemene hydraulische belasting van de rwzi voor 100.000 i.e. zijn dezelfde als genoemd in het STOWA-rapport 98-29 [STOWA 1998]:

“De hydraulische belasting wordt gebaseerd op een afvalwaterproductie van 150 liter per inwonerequivalent per dag. Hierbij wordt een droogweerafvoer (dwa) van 1.000 m^3 per uur gedurende 15 uur per etmaal aangenomen. De verhouding tussen regenweerafvoer (rwa) en droogweerafvoer wordt gesteld op drie ($rwa/dwa=3$). Hieruit volgt een rwa-debiet van 3.000 m^3 per uur. De totale afvoer inclusief regenweerafvoer bedraagt 1,3 maal de droogweerafvoer. Het gemiddelde dagdebiet komt hiermee op 19.500 m^3 per dag ($1,3 \times 15 \text{ uur} \times 1.000 \text{ m}^3 \text{ per uur}$).”

Deze aanname kan worden verfijnd omdat niet alle aanvoer evenredig over de dag verdeeld binnenkomt. In praktijk komt ongeveer 70% van de dagelijkse aanvoer gedurende 15 uur binnen; de maximale droogweer-belasting $Q_{dwa-max}$ wordt 910 m^3 per uur ($0,7 \times 19.500/15$). De overige 9 uur van de dag is de minimale droogweer-belasting $Q_{dwa-min}$ 650 m^3 per uur ($0,3 \times 19500/9$).

Daarnaast dient rekening te worden gehouden met regenwateraanvoer. Als een gemiddelde situatie kan worden gesteld dat (als het regent) 15% van de dag regenwater wordt aangevoerd (circa 4 uur) en de overige 85% van de dag bestaat uit droogweeraanvoer (20 uur). De absolute regenwateraanvoer Q_{rwa} is 3.000 m^3 per uur.

Uit deze aannames kan een “worst-case scenario” worden berekend waarbij het inkomende debiet op de zuivering maximaal is. Dit blijkt op te treden wanneer de 4 regenuren binnen de 9 uren met minimale droogweer-belasting vallen, het debiet is dan 28.900 m^3 per dag ($15 \times 910 \text{ m}^3/h + 4 \times 3.000 \text{ m}^3/h + 5 \times 650 \text{ m}^3/h$). Om de dimensies van de ionenwisselaar binnen de perken te houden, wordt de ionenwisselaar gedimensioneerd op het gemiddelde dagdebiet ($19.500 \text{ m}^3/d$) en wordt het overtollige water via een by-pass omgeleid, dit is 2.090 m^3 per uur gedurende 4 uur ($3.000 - 910 \text{ m}^3/h$).

Het bovenstaande betekent dus dat er gedurende 4 uur een stikstofvracht onbehandeld in het oppervlaktewater wordt geloosd. Hiervoor moet worden gecompenseerd met een verregaande verwijdering van stikstof in het gezuiverde rwzi-effluent.

2 DE BENODIGDE STIKSTOFVERWIJDERINGSCAPACITEIT

Gedurende 4 uur wordt stikstof onbehandeld geloosd. Om te kunnen voldoen aan de lozings-norm van $10 \text{ mgN}_{\text{tot}}/\text{l}$ als jaargemiddelde zal het effluent van de zuivering verder gezuiverd moeten worden dan $10 \text{ mgN}_{\text{tot}}/\text{l}$.

Als aangenomen wordt dat de ammoniumstikstofvracht in het regenwater te verwaarlozen is¹ en de ammoniumstikstofconcentratie in de droogweeraanvoer 50 mg/l bedraagt, betekent dit dat

¹ Uit het rapport van Oldenkamp (1990) blijkt dat deze aanname gerechtvaardigd is. Voor afstromende wegen in een woonomgeving geldt dat de concentratie N_{K} varieert tussen 0,2 en 5,2 mg/l. Regenwater bevat ongeveer 1,5 mg/l ammonium (Langeveld, 1997) waarvan een deel reeds onderweg omgezet wordt.

via de by-pass gedurende 4 uur 127 kg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ wordt geloosd. Dit is als volgt berekend: de stikstofvracht bij Q_{dwa} is 45,5 kgN per uur ($910 \text{ m}^3/\text{h} \times 50 \text{ gN/m}^3$), de gemiddelde ammoniumconcentratie bij rwa is 15,2 gram per kubieke meter ($45,5 \text{ kg}/3.000 \text{ m}^3$). Gedurende 4 uur wordt dus 127 kg ammoniumstikstof geloosd ($0,0152 \text{ kgN/m}^3 \times 2.090 \text{ m}^3/\text{h} \times 4 \text{ uur}$). In totaal bedraagt de met het afvalwater aangevoerde ammoniumstikstofvracht 975 kg per dag ($19.500 \text{ m}^3/\text{d} \times 0,050 \text{ kg/m}^3$), hiervan mag per dag 195 kg worden geloosd² ($19.500 \text{ m}^3/\text{h} \times 0,010 \text{ kg/m}^3$), waarvan 127 kg met de by-pass geschiedt. Er blijft dus nog 68 kg over ($195 \text{ kg} - 127 \text{ kg}$) dat niet uit het te behandelen water gehaald hoeft te worden. Door de ionenwisselaar moet dus 46,5 gram per kubieke meter afvalwater worden verwijderd ($(975 \text{ kg} - 68 \text{ kg})/19.500 \text{ m}^3/\text{d}$) om aan de gemiddelde rwzi-effluenteis van 10 mg $\text{N}_{\text{tot}}/\text{l}$ te voldoen. De effluenteis (het doorbraakpunt) voor de ionenwisselaar wordt dus 3,5 g/m³ oftewel 3,5 mg/l ($50 - 46,5$).

Per droge dag wordt in totaal maximaal 907 kg ammoniumstikstof verwijderd ($19.500 \text{ m}^3/\text{d} \times 0,0465 \text{ kg/m}^3$) en als het regent in principe 127 kg minder (780 kg). Gezien het feit dat het niet iedere dag regent, is 3,5 mg/l een strenge eis. Met een on-line ammoniummeter en goede processturing kan in praktijk waarschijnlijk een hogere doorbraakconcentratie worden gekozen. Voor de brijnbehandeling wordt er vanuit gegaan dat per dag 907 kg stikstof moet worden verwerkt (op regendagen is dit dus minder, zie figuur 48).

3 DIMENSIONERINGSBEREKENING VOOR HET IONENWISSELINGSPROCES

Capaciteitsberekening

Uit de resultaten van laboratoriumexperimenten [de la Torre, 1999] blijkt dat de capaciteit van chabaziet bij een doorbraakeis van 3,5 mg/l ongeveer 6,5 mg/g bedraagt bij een looptijd van 7,5 à 8 uur en een stroomsnelheid van 10 bedvolumes per uur³. Uitgaande van één belading per dag is er om 907 kg ammoniumstikstof te verwijderen 139,5 ton chabaziet nodig ($907 \text{ kg}/6,5 \text{ kg/ton}$), wat overeenkomt met 245 m³ ($\rho = 570 \text{ kg/m}^3$). Het chabaziet kan echter vaker worden beladen. Bij een looptijd van 8 uur kan het chabaziet per dag twee keer beladen ($2 \times 8 \text{ uur}$) en twee keer geregenereerd ($2 \times 4 \text{ uur}$) worden.

doorbraakeis (mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{l}$)	capaciteit van chabaziet (mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{l}$)	looptijd (BV)
1	4,3	55
3,5	6,5	75
5	6,9	80
10	7,8	90

Stel er wordt uitgegaan van een procesconfiguratie met drie processtraten (zie figuur 49). Normaliter zijn drie straten in bedrijf waarvan twee in de beladingsfase en één in de regeneratiefase. In geval van nood moet één straat zonder problemen uit bedrijf kunnen worden genomen, waarbij de overige twee straten de totale stikstoflast kunnen verwerken. De maximaal benodigde capaciteit per straat per dag wordt dan 454 kg ammoniumstikstof ($907 \text{ kg}/2 \text{ straten}$), opgenomen in twee "beladingsrondes", d.w.z. 227 kg per 8 uur. Voor 227 kg ammoniumstikstof is 34,9 ton chabaziet nodig ($227 \text{ kg}/6,5 \text{ kg } \text{NH}_4^+ - \text{N}/\text{ton}$) wat overeenkomt met 61,2 m³. Een geschikte dimensie van een ionenwisselingsstraat is bijvoorbeeld $5 \times 5 \times 2,5 \text{ m}$ ($l \times b \times d$). De totale hoeveelheid chabaziet bedraagt 188 m³ (3 straten à 62,5 m³) oftewel 107 ton.

² Aannemende dat de Kjeldahlstikstof in het effluent voor verreweg het grootste deel uit ammonium bestaat.

Normaliter hoeft per straat per dag slechts 302 kg ammoniumstikstof (907 kg/3 straten) opgenomen te worden oftewel 151 kg per cyclus. De totale **overcapaciteit** bedraagt 455 kg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ per dag ($[3 \times 454] - 907$ kg) of 152 kg per dag per straat d.w.z. 76 kg per beladingscyclus.

De hydraulische ontwerpcriteria voor ionenwisselaars zijn te vergelijken met die van snelfilters en actief-koolfilters [Koning, 1999; Metcalf en Eddy, 1991]. Ter controle wordt de stroomsnelheid door de ionenwisselaar uitgerekend, die bedraagt 7,3 BV per uur ($910 \text{ m}^3/\text{h}/(2 \times 62,5)$) hetgeen een gemiddelde snelheid is. De bijbehorende lege-bed-contacttijd bedraagt 8 minuten. De stroomsnelheid mag maximaal 10 BV per uur bedragen, de belasting kan dus eventueel toenemen tot 1.224 m^3 per uur zonder nadelige gevolgen voor de effluentkwaliteit (NB: dit verkort uiteraard de looptijd). De oppervlaktebelasting van de ionenwisselaars bedraagt 18 m/h ($910 \text{ m}^3/\text{h}/2 \times 25 \text{ m}^2$), wat volgens de literatuur niet te hoog is.

Controleberekening

De hoeveelheid behandeld afvalwater per beladingscyclus in normale operationele toestand (3 straten in werking): $7,3 \text{ BV/h} \times 8 \text{ h/cyclus} \times 62,5 \text{ m}^3/\text{BV} = 3.650 \text{ m}^3/\text{cyclus}$ per straat. In het normale geval zes cycli per dag (2 per straat per dag), dus per dag kan $6 \times 3.650 \text{ m}^3 = 21.900 \text{ m}^3/\text{d}$ worden behandeld. Dit komt overeen met de aanvoer van $Q_{\text{dwa-max}} = 19.500 \text{ m}^3/\text{d}$ voor een rwzi van 100.000 i.e.

Indien één straat buiten bedrijf is, worden per dag 4 cycli gedraaid (2 per straat) die in totaal $19.500 \text{ m}^3/\text{d}$ behandelen. Per straat wordt het te behandelen volume: $19.500 \text{ m}^3/\text{d}/4 = 4875 \text{ m}^3$ per cyclus. De stroomsnelheid wordt dan $4875 \text{ m}^3/\text{cyclus}/(8 \text{ h/cyclus} \times 62,5 \text{ m}^3/\text{BV}) = 9,8 \text{ BV/h}$, dit is een toegestane stroomsnelheid.

4 TERUGSPOELWATER

Het ionenwisselaarsbed wordt per regeneratiecyclus tweemaal vijf minuten teruggespoeld. Allereerst vóór de regeneratie om het bed te ontdoen van zwevendestofdeeltjes, vervolgens na de regeneratie om zoutresten van de regeneratie weg te spoelen. Als spoelwater wordt rwzi-effluent gebruikt.

De terugspoelsnelheid zal ongeveer 60 m/h bedragen met een bedexpansie van circa 30% gedurende 5 minuten. Het debiet is dan $1.500 \text{ m}^3/\text{h}$ ($60 \text{ m/h} \times 25 \text{ m}^2$). De hoeveelheid terugspoelwater bedraagt per filterspoeling $2 \times 125 \text{ m}^3$ ($((60 \text{ m/h} \times 25 \text{ m}^2) \times (5/12))$), per dag wordt iedere straat vier keer teruggespoeld (2 regeneraties), de totale hoeveelheid terugspoelwater bedraagt 1.500 m^3 per dag. Dit water wordt in principe teruggevoerd naar het begin van de zuivering, maar zou misschien ook direct geloosd kunnen worden als blijkt dat het de toegestane zuiveringsnormen niet overschrijdt.

Het spoelwaterreservoir heeft een volume van 300 m^3 en wordt tussen de spoelingen door (tijdens de daadwerkelijke regeneratie van 2,5 uur) gevuld. Het aanvoerdebiet naar het reservoir bedraagt dan minimaal $100 \text{ m}^3/\text{h}$. Een mogelijkheid is het spoelwaterreservoir continu te laten doorstromen door effluent uit de rwzi.

5 REGENERATIE EN DIMENSIONERING

Bij regeneratie wordt uitgegaan van de normale procesconfiguratie met drie in bedrijf zijnde processtraten met een beladingstijd van 8 uur. Per beladingscyclus wordt 151 kg ammoniumstikstof per straat opgenomen. De stroomsnelheid bij regeneratie is 10 BV/h wat neerkomt op $625 \text{ m}^3/\text{h}$. De regeneratie duurt 4 uur onderverdeeld in: draineren van influent 20

minuten⁴, spoelen 5 minuten, draineren 20 minuten, regenereren (maximaal) 120 minuten, draineren 20 minuten, spoelen 5 minuten, draineren 20 minuten en 0,5 uur wachttijd. Het is ongelukkig dat de wisselaar een half uur stilstaat maar dit wordt bepaald door de looptijd van 8 uur en de aanname dat de 2 beladingscycli precies 24 uur vullen (voor rekenvoorbeeld). In praktijk kan met een automatisch stuursysteem de loop- en regeneratietijd geoptimaliseerd worden.

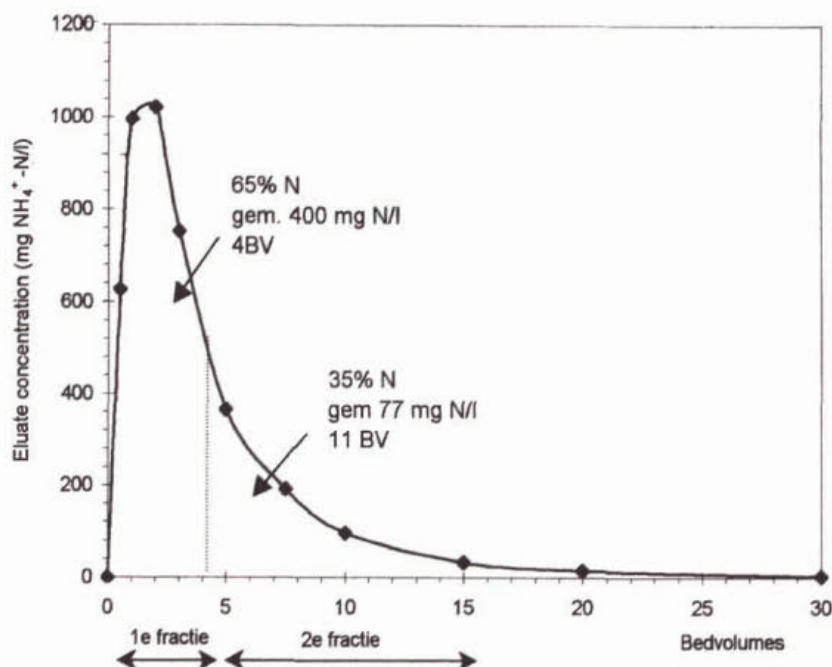
Tijdens de regeneratie zullen de eerste bedvolumes met de hoge ammoniumconcentratie opgevangen worden en naar de nabehandeling gestuurd worden alvorens gerecirculeerd te worden naar het regeneratievloestofreservoir. De daaropvolgende bedvolumes worden direct teruggevoerd naar het regeneratievloestofreservoir voor hergebruik. Afhankelijk van het zoutgehalte van de regeneratievloestof kan de nabehandeling fysisch-chemisch of biologisch zijn, hetgeen verschillende resultaten met zich meebrengt.

Regeneratie met als doel fysisch-chemische brijnbehandeling

Uit de resultaten van laboratoriumexperimenten blijkt dat na regeneratie, met 15 BV zoutoplossing van 100 g NaCl/l (1,7 eq/l) bij 10 BV/h, de ionenwisselaar voldoende is geregenereerd. Het totale volume aan regeneratievloestof bedraagt 940 m³ (10 BV/h × 1,5 h × 62,5 m³/BV). De regeneratievloestof wordt in twee fracties opgevangen, zie figuur 54, 55. De eerste fractie gaat naar de fysisch-chemische brijnbehandeling alvorens bij de volgende regeneratie te worden hergebruikt. De tweede fractie wordt direct naar het regeneratiereservoir gepompt voor hergebruik bij de volgende regeneratie⁵. De eerste fractie van 4 BV (250 m³) bevat 65% van het geadsorbeerde ammoniumstikstof, de ammoniumconcentratie bedraagt dan circa 393 mg NH₄⁺ - N/l (0,65 × 151 · 10³ gram/250 m³). De tweede fractie, 11 BV (687,5 m³) bevat 35% van de ammoniumstikstof, de ammoniumconcentratie bedraagt dan 77 mg NH₄⁺ - N/l (0,35 × 151 · 10³ gram/687,5 m³).

⁴ Het leeg laten lopen van een teruggespoeld bed met circa 4 m waterkolom en 25 m² oppervlak (100 m³) duurt bij een debiet van 300 m³ per uur ongeveer 20 minuten (leiding Ø350, v=1 m/s).

⁵ Het ammoniumgehalte in de regeneratievloestof mag maximaal 300 mg/l bedragen, daarboven wordt de regeneratie nadelig beïnvloed, zie hoofdstuk 6.



Figuur 54: Verdeling van de regeneratiecurve in een 1^e en 2^e fractie, regeneratie met 100 gNaCl/l [de la Torre, 1999].

Het totale volume van de regeneratievloeistof bedraagt per cyclus 940 m³ en per dag 5.640 m³ (6 regeneraties à 940 m³) waarvan 1.500 m³ eerst wordt nabehandeld en 4.140 m³ direct wordt gerecirculeerd. De daadwerkelijke regeneratietijd is 15 bedvolumes; bij 10 BV/h betekent dat 1,5 uur (van de 4 uur die het regeneratieinterval duurt); gedurende de eerste 24 minuten gaat de regeneratievloeistof naar de nabehandeling, de laatste 66 minuten retour naar het reservoir.

De stikstofconcentratie in de regeneratievloeistof neemt toe, maar na een aantal regeneratiecycli ontstaat een evenwicht doordat in de nabehandeling het stikstof uit de 1^e fractie wordt gehaald en de regeneratievloeistof eens in de zoveel tijd aangevuld wordt met 'verse', stikstofloze regeneratievloeistof vanwege spoelverliezen (zie verderop).

Deze ammoniumevenwichtsconcentratie, de "achtergrondconcentratie", mag niet groter zijn dan 300 mg/l omdat regeneratie met concentraties daarboven de ionenwisselingscapaciteit nadelig beïnvloedt. In totaal is de ammoniumconcentratie van de 1^e fractie 393 + 300 = 693 mg/l en van de 2^e fractie 77 + 300 = 377 mg/l.

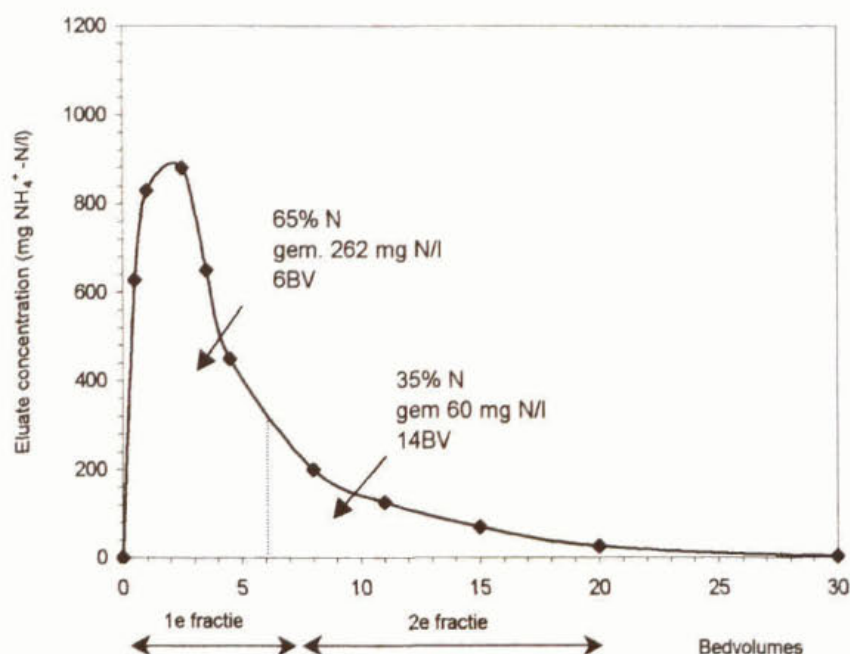
In noodgevallen, wanneer één straat uitgeschakeld is, wordt per cyclus 227 kg stikstof opgenomen i.p.v. 151 kg. De concentraties in de eerste en tweede fractie worden dan respectievelijk 890 (= 590 + 300) en 415 (= 115 + 300) mgNH₄⁺ - N/l.

Regeneratie met als doel biologische brijnbehandeling

De regeneratievloeistof als vermeld in bovenstaande alinea, met een zoutgehalte van 100 g NaCl/l (1,7 eq/l) kan niet door een biologische nabehandeling worden behandeld. Voor nitrificerende bacteriën mag het zoutgehalte niet hoger zijn dan 30 g NaCl/l⁶. Uit de bekersglasproeven blijkt dat het mogelijk is om de zoutconcentratie naar 20 g NaCl/l (0,34 eq/l) te brengen zonder dat het regeneratiepercentage omlaaggaat. Te verwachten is wel dat de looptijd voor regeneratie langer wordt, de top van de regeneratiecurve lager wordt en de piek breder.

⁶ In de literatuur wordt geen melding gemaakt van nitrificatie bij een hoger zoutgehalte dan 30 g NaCl/l (zeewater). Volgens mondelinge mededelingen blijkt het wel mogelijk te zijn, maar komt het praktisch niet vaak voor.

Uit vergelijkbaar onderzoek van Czárán en collega's [Czárán *et al.*, 1988] blijkt dat bij een afname van 1,34 naar 0,27 eq/l de looptijd enkele bedvolumes toeneemt, waarbij de piek ongeveer 30% breder wordt en de top 100 mg/l lager wordt. Het oppervlakte onder de grafiek blijft gelijk, wat betekent dat het rendement niet verandert. Uit deze gegevens en de waarden uit de vorige alinea wordt verondersteld dat bij een regeneratie met 20 gNaCl/l de totale looptijd 20 BV zal bedragen. De eerste fractie is 6 BV (375 m³) en bevat 65% van de ammoniumstikstof met een concentratie van 262 mg NH₄⁺-N/l (0,65 × 151 · 10³ gram/375 m³). Deze fractie wordt biologisch behandeld. De tweede fractie van 14 BV (875 m³) bevat 35% van de ammoniumstikstof met een concentratie van 60 mg NH₄⁺-N/l (0,35 × 151 · 10³ gram/875 m³), deze fractie wordt direct hergebruikt (figuur ?).



Figuur 55: Fictieve regeneratiecurve voor de verdeling van de regeneratiecurve in 1e en 2e fractie, regeneratie met 20 g NaCl/l.

Het totale volume van de regeneratievloeistof bedraagt per cyclus 1.250 m³ en per dag 7.500 m³ (6 regeneraties à 1250 m³) waarvan 2.250 m³ wordt na behandeld en 5.250 m³ gerecirculeerd. De daadwerkelijke regeneratietijd is 20 bedvolumes oftewel 2 uur (van de 4 uur die het regeneratieinterval duurt); de eerste 36 minuten gaat de regeneratievloeistof naar de nabehandeling, de laatste 84 minuten retour naar het reservoir voor hergebruik.

Door de aanwezigheid van een "achtergrondconcentratie" van 300 mg/l ammonium, door recirculatie van regeneratievloeistof, is de totale ammoniumconcentratie van de 1e fractie 262 + 300 = 562 mg/l en van de 2e fractie 60 + 300 = 360 mg/l.

In noodgevallen, wanneer één straat uitgeschakeld is, is per cyclus 227 kg stikstof opgenomen in plaats van 151 kg. De concentraties in de eerste en tweede fractie worden dan respectievelijk 693 (= 393 + 300) en 391 (= 91 + 300) mg NH₄⁺-N/l.

Verlies van regeneratievloeistof, zoutverbruik

Per regeneratiecyclus treedt een zoutverlies op van 5% volgens de uitgevoerde experimenten (H7) en een verlies aan regeneratievloeistofvolume. Dit is deels natrium dat gewisseld wordt tegen ammonium (907 kg NH₄⁺-N is equivalent aan 3.790 kg NaCl) en deels regeneratievloeistof die in het bed achterblijft en met het spoelwater verdwijnt. Dit **experimentele zoutverlies** van 5% bedraagt per dag 28,2 ton NaCl bij fysisch-chemische brijnbehandeling (0,05 × 6 × 100

$\text{kg/m}^3 \times 940 \text{ m}^3$) en 7,5 ton NaCl ($0,05 \times 6 \times 20 \text{ kg/m}^3 \times 1.250 \text{ m}^3$) bij biologische brijnbehandeling. Het zout moet iedere dag worden aangevuld.

Het **volumeverlies** aan regeneratievloeistof is niet bekend, maar wordt geschat op 30 m^3 . Stel dat het poriënvolume van het bed 40% bedraagt, d.w.z. 25 m^3 ($0,4 \times 62,5 \text{ m}^3$) en dat 10% van de poriën gevuld achterblijft, dan blijft $2,5 \text{ m}^3$ regeneratievloeistof in het bed achter. Verder kan op de bodem van het bed water achterblijven, geschat wordt circa $2,5 \text{ m}^3$ ($0,10 \text{ m} \times 25 \text{ m}^2$). Per regeneratiecyclus is dat 5 m^3 regeneratievloeistof $\times 6$ cycli is 30 m^3 . Dit verlies wordt gecompenseerd door het terugspoelwater dat na de beladingsfase in het ionenwisselingsbed achterblijft.

Stikstofverlies, gerelateerd aan het volumeverlies van de regeneratievloeistof: Tijdens het terugspoelen na de regeneratie wordt het hierboven berekende volume (30 m^3) weggespoeld inclusief stikstof en zouten. De laatste paar bedvolumes van de regeneratie en bevatten niet veel ammonium, maximaal 377 mg/l (circa 300 mg/l in ingaande regeneratievloeistof + 77 mg/l in de 2^e fractie). De hoeveelheid ammonium die per dag verdwijnt door deze uitspoeling is maximaal $11,3 \text{ kg}$ ($377 \text{ g/m}^3 \times 30 \text{ m}^3$) dit is 1,2% van de totaal aangevoerde hoeveelheid stikstof per dag ($11,3 \text{ kg}/975 \text{ kg}$). Deze stikstof verdwijnt met het spoelwater dat in principe weer naar het begin van de zuivering teruggevoerd wordt (concentratie $15 \text{ mg N/l} = 11,3 \text{ kg}/(6 \text{ cycli} \times 125 \text{ m}^3)$). Ook na de beladingsfase blijft influentwater met stikstof in het ionenwisselingsbed achter in totaal $1,5 \text{ kg/d}$ ($50 \text{ g/m}^3 \times 5 \text{ m}^3 \times 6 \text{ cycli/d}$) wat vervolgens wordt weggespoeld. De stikstofconcentratie van dit "eerste" spoelwater is laag, $5,5 \text{ mg/l}$ ($1,5 \text{ kg/d}/(6 \times 125 \text{ m}^3) + 3,5 \text{ g/m}^3$) en zou eventueel direct geloosd kunnen worden.

Discussie

Het is de vraag of het zoutverlies in een installatie op praktijkschaal inderdaad zo groot is of dat het zoutverlies van 5% vermindert zodra de proefopstelling opgeschaald wordt. Voor de haalbaarheid van ionenwisseling zijn zulke grote zoutverliezen niet wenselijk.

Het zoutverlies kan ook berekend worden vanuit het volumeverlies. Uit het geschatte volumeverlies van 30 m^3 per dag volgt dat bij een fysisch-chemische brijnbehandeling 3.000 kg ($30 \text{ m}^3 \times 100 \text{ kg NaCl/m}^3$) zout achterblijft en bij biologische brijnbehandeling 600 kg ($30 \text{ m}^3 \times 20 \text{ kg NaCl/m}^3$). Samen met de 3.790 kg NaCl die uitgewisseld wordt tegen ammonium wordt het zoutverlies 6.790 kg per dag voor de fysisch-chemische brijnbehandeling (1.132 kg per cyclus) en 4.390 kg per dag voor de biologische brijnbehandeling (732 kg per cyclus). Deze verliezen lijken reëler en worden voor het vervolg aangenomen.

Het werkelijke zoutverbruik

Voor een deel wordt het zoutverbruik gecompenseerd door de toevoeging van Na^+ -ionen tijdens de brijnbehandeling ter sturing van de pH. In het geval van een fysisch-chemische brijnbehandeling door strippen wordt de pH tijdens het proces verhoogd met natronloog (NaOH). Bij de biologische brijnbehandeling daalt de pH als gevolg van de nitrificatie, met behulp van een loogdosering (NaOH) wordt de pH gecorrigeerd. In beide gevallen komen extra natriumionen in de regeneratievloeistof, zodat minder NaCl hoeft te worden gedoseerd om het zoutverlies te compenseren. In praktijk kunnen de toevoegingen van NaOH bij de brijnbehandeling dus in mindering worden gebracht op de toe te voegen hoeveelheden zout (NaCl). De chloridebelasting van het effluent kan daardoor worden verminderd. Uit de berekeningen in de appendices E en F blijkt de zoutbesparing als gevolg van de loogdosering ten behoeve van pH-correctie in het geval van fysisch-chemische brijnbehandeling 568 kg NaCl en in het geval van biologische brijnbehandeling 3.803 kg NaCl te bedragen. Het zoutverbruik kan daarmee bijgesteld worden op ($6.790 \text{ kg} - 565 \text{ kg} =$) **6.225 kg per dag** voor de fysisch-chemische brijnbehandeling (1.037 kg per cyclus) en ($4.390 \text{ kg} - 3.790 \text{ kg} =$) **600 kg per dag** voor de biologische brijnbehandeling (100 kg per cyclus).

Het is ook mogelijk om het zoutverbruik voor regeneratie met fysisch-chemische brijnbehandeling naar beneden te brengen door te regenereren bij een lager zoutgehalte. Het nadeel is dat de kosten voor het ammoniakstrippen dan zullen toenemen omdat de ammoniumconcentratie in het brijn daalt en het te strippen volume groter wordt (meer lucht, meer chemicaliën).

Stikstofconcentratie van regeneratievloeistof

Hergebruik van de regeneratievloeistof brengt met zich mee dat ammonium zich in de regeneratievloeistof ophoopt. Aan de ene kant wordt uit de 1e fractie stikstof verwijderd via de stripper, aan de andere kant wordt uit de 2e fractie van de regeneratie helemaal geen stikstof verwijderd. Rond welke waarde de stikstofconcentratie van de regeneratievloeistof zich uiteindelijk zal stabiliseren, is uit te rekenen aan de hand van een stikstofbalans. Proefondervindelijk is in ieder geval gebleken dat de ammoniumconcentratie in de regeneratievloeistof niet hoger mag zijn dan 300 mg/l omdat daarboven het ionenwisselingsproces gestoord wordt. De ophoping van andere kationen is hierin verdisconteerd.

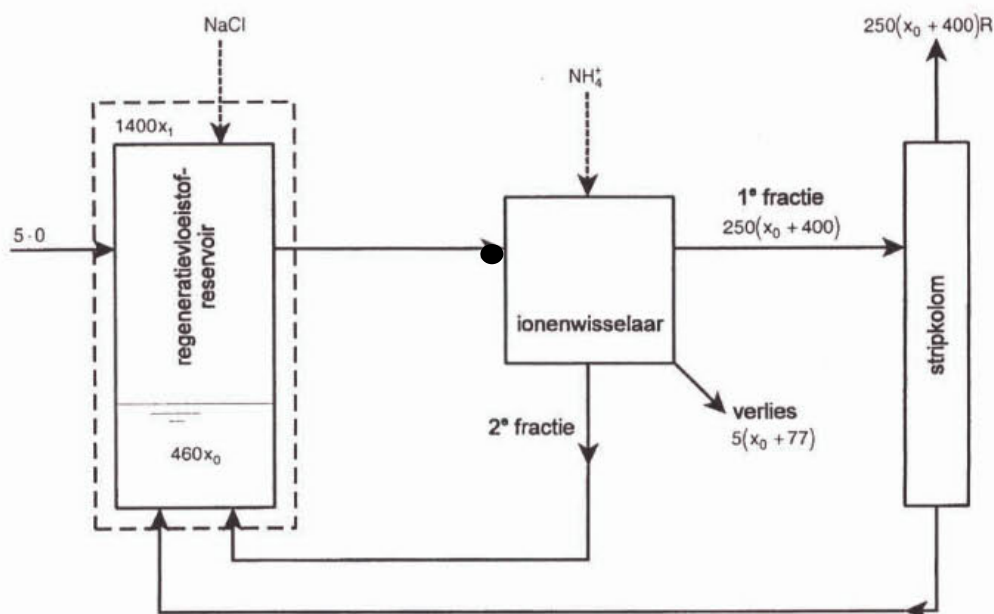
De gestabiliseerde stikstofconcentratie is afhankelijk van een aantal factoren:

- het *rendement* van de brijnbehandeling, de striptoren of het slib-op-dragersysteem, hoe groter het rendement hoe lager het ammoniumgehalte in de retourstroom.
- de *grootte van de te behandelen fractie* van de regeneratievloeistof (1e fractie). Belangrijk is om in de 1e fractie zoveel mogelijk stikstof te vangen zonder dat het te behandelen volume te groot wordt. Dit kan ten koste gaan van de ammoniumconcentratie maar die is nauwelijks van invloed op het rendement van de stripper of de biologie.
- het *waterverlies* per cyclus en de aanvulling met "vers" water zonder ammonium. Er kan voor gekozen worden om dit waterverlies kunstmatig te vergroten, hetgeen betekent dat regeneratievloeistof wordt afgetapt en met het effluent verdwijnt. Dit kost echter zout en geeft een extra belasting van het effluent met ammonium.

Fysisch-chemisch

De stikstofbalans voor één cyclus met ammoniakstripper is weergegeven in figuur 56. Er is aangenomen dat de 1e en 2e fractie totaal gemengd in het reservoir terug zijn vóórdat de volgende regeneratie begint.

per regeneratiecyclus:



Figuur 56: Stikstofstromen voor ionenwisseling met ammoniakstripper als fysisch-chemische nabehandeling. In het reservoir ontstaat een stabiele concentratie.

-----	= balansgebied	
X_0	= ammoniumconcentratie op $t=0$	[mgN/l]
X_1	= ammoniumconcentratie op $t=1$	[mgN/l]
1e fractie	= $250 \cdot (x_0 + 400)$	[kg N]
2e fractie	= $685 \cdot (x_0 + 77)$	[kg N]
reservoir totaal	= $x_1 \cdot 1400$	[kg N]
R	= rendement striptoren	[-]
verlies	= $5 \cdot (x_0 + 77)$	[kg N]
aanvulling	= 5.0	[kg N]
voor regeneratie	= $x_0 \cdot 940$	[kg N]
reservoir rest	= $x_0 \cdot 460$	[kg N]

Stikstofconcentratie waarbij evenwicht optreedt in het reservoir:

$$\text{IN} = \text{UIT} \rightarrow 250 \cdot (x_0 + 400) \cdot (1 - R) + 685 \cdot (x_0 + 77) = x_0 \cdot 940$$

$$1 - R = \frac{940 \cdot x_0 - 685 \cdot (x_0 + 77)}{250 \cdot (x_0 + 400)}$$

$$\text{met } x_0 = 300 \text{ mg/l volgt } R = 0,864$$

Het rendement van de striptoren zal dus ongeveer 86% moeten zijn om de maximaal toegestane ammoniumconcentratie in de regeneratievloeistof niet te overschrijden. De ammoniumconcentratie van het brijn dat de stripper binnenkomt, is ongeveer 700 mg/l (400 mg/l van de 1e fractie + 300 mg/l "achtergrondwaarde"), met een rendement van 86% is de ammoniumconcentratie van de gestripte fractie 98 mg/l. De ammoniumconcentratie van de 2e fractie is 377 mg/l (77 mg/l 2e fractie + 300 mg/l "achtergrondwaarde").

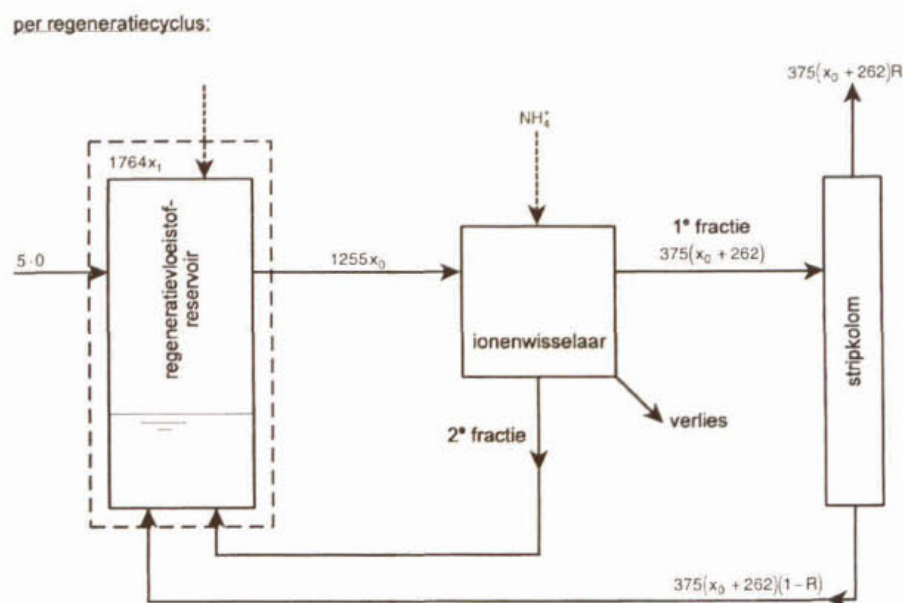
Met behulp van de volgende formule is per stap uit te rekenen wat de opeenvolgende stikstofconcentratie X_1 in het reservoir is:

$$x_1 = \frac{250 \cdot (x_0 + 400) \cdot (1-R) + 685 \cdot (x_0 + 77) + 460 \cdot x_0}{1400}$$

Met behulp van een spreadsheet is eenvoudig te berekenen dat voor $R = 0,86$ na circa 35 cycli de evenwichtsconcentratie van 300 mg/l voor 99,9% is bereikt.

Biologisch

Eenzelfde balans is voor de regeneratie met biologische brijnbehandeling op te zetten, daarbij is de te behandelen fractie groter en de ammoniumconcentratie lager.



Figuur 57

Stikstofstromen voor ionenwisseling met biologische brijnbehandeling. In het reservoir ontstaat een stabiele concentratie.

-----	= balansgebied	
X_0	= ammoniumconcentratie op $t=0$	[mgN/l]
X_1	= ammoniumconcentratie op $t=1$	[mgN/l]
1e fractie	= $375 \cdot (x_0 + 262)$	[kg N]
2e fractie	= $875 \cdot (x_0 + 60)$	[kg N]
reservoir totaal	= $x_1 \cdot 1764$	[kg N]
R	= rendement striptoren	[-]
verlies	= $5 \cdot (x_0 + 60)$	[kg N]
aanvulling	= 5.0	[kg N]
voor regeneratie	= $x_0 \cdot 1255$	[kg N]
reservoir rest	= $x_0 \cdot 509$	[kg N]

Stikstofconcentratie waarbij evenwicht in het reservoir:

$$\text{IN} = \text{UIT} \rightarrow 375 \cdot (x_0 + 262) \cdot (1-R) + 875 \cdot (x_0 + 60) = x_0 \cdot 1255$$

$$1-R = \frac{1255 \cdot x_0 - 875 \cdot (x_0 + 60)}{375 \cdot (x_0 + 262)}$$

met $x_0 = 300$ mg/l volgt $R = 0,292$

Het rendement van de striptoren zal dus ongeveer 71% moeten zijn om de maximaal toegestane ammoniumconcentratie in de regeneratievloeistof niet te overschrijden. De ammoniumconcentratie van het brijn dat bij de biologische brijnbehandeling wordt aangevoerd is ongeveer 562 mg/l (262 mg/l van de 1e fractie + 300 mg/l "achtergrondwaarde"), met een rendement van 71% is de ammoniumconcentratie van de behandelde fractie 163 mg/l. De ammoniumconcentratie van de 2e fractie is 360 mg/l (60 mg/l 2e fractie + 300 mg/l "achtergrondwaarde").

Met behulp van de volgende formule is per stap uit te rekenen wat de opeenvolgende stikstofconcentratie x_1 in het reservoir is:

$$x_1 = \frac{375 \cdot (x_0 + 262) \cdot (1-R) + 875 \cdot (x_0 + 60) + 509 \cdot x_0}{1764}$$

Met behulp van een spreadsheet is eenvoudig te berekenen dat voor $R = 0,86$ na circa 35 cycli de evenwichtconcentratie van 300 mg/l voor 99,9% is bereikt.

Ophoping van kationen in de regeneratievloeistof

Bij recirculatie van de regeneratievloeistof hopen zich naast ammonium ook andere kationen in de vloeistof op. Deze ionen kunnen het beladings- en regeneratieproces nadelig beïnvloeden door op de ionenwisselaar achter te blijven. Door Lahav [Lahav *et al.*, 1998a, b en c] is nagegaan in hoeverre het kation kalium (K^+ , waar chabaziet een grotere affiniteit voor heeft dan voor NH_4^+) de belading van chabaziet met ammonium nadelig beïnvloedt. Het blijkt dat de looptijd en daarmee de capaciteit met 35% afneemt wanneer een doorbraakcurve van een puur met kalium beladen chabaziet wordt vergeleken met een met natrium beladen chabaziet. Dit is een extreme situatie die in werkelijkheid niet op zal treden; bovendien blijkt dat het ionenwisselingsproces geen hinder ondervindt. Aangezien de ionenwisselaars genoemd in hoofdstuk 7 voor 35% overgedimensioneerd zijn, is het capaciteitsverlies geen probleem. Beler Baykal [Beler Baykal, 1997] constateerde dat 10% van de capaciteit op gaat aan andere kationen (na 10 cycli). De ophoping van andere kationen dan ammonium heeft een grens en bereikt na verloop van tijd (5 dagen met 6×2 uur adsorptie) een "steady-state" [Lahav *et al.*, 1998a, b en c]. Resultaten uit proefonderzoek tonen aan dat per regeneratiecyclus zich 3% kalium, 1% calcium en 0,3% magnesium van de in het afvalwater beschikbare kationen ophoopen in de regeneratievloeistof. Na 5 cycli van circa 18 uur zijn de totale concentraties $NH_4^+ = 414$ mg/l, $K^+ = 70$ mg/l, $Ca^{2+} = 170$ mg/l en $Mg^{2+} = 12$ mg/l. Hieruit is geconcludeerd dat de ammoniumconcentratie van de regeneratievloeistof een grotere rol speelt op het ionenwisselingsproces dan de overige kationen. Of er dan een evenwichtssituatie bereikt is, is niet bekend.

Reservoir voor regeneratievloeistof

Het volume van het reservoir is als volgt te berekenen. Voor *fysisch-chemische* nabehandeling is per regeneratiecyclus 940 m³ regeneratievloeistof nodig waarvan 690 m³ teruggaat naar het reservoir en 250 m³ naar de nabehandeling. Uit de nabehandeling komt eveneens 250 m³ terug, ontdaan van ammonium. Eens per dag wordt het volume aangevuld met 30 m³ 'verse' regenera-

tienvloeistof. Maximaal zal het reservoir 1.220 m^3 ($940 \text{ m}^3 + 250 \text{ m}^3 + 30 \text{ m}^3$) moeten kunnen bevatten. Een goede afmeting is $20 \times 20 \times 3,5 \text{ m}$, wat een volume van 1.400 m^3 geeft. Voor *biologische* nabehandeling gaat van de 1.250 m^3 die bij een regeneratiecyclus wordt gebruikt 875 m^3 terug naar het reservoir en 375 m^3 naar de nabehandeling waar tevens 375 m^3 vandaan komt. Het zoutverlies wordt aangevuld met 30 m^3 'verse' regeneratievloeistof. Het reservoir bevat maximaal 1.655 m^3 ($1.250 \text{ m}^3 + 375 \text{ m}^3 + 30 \text{ m}^3$). Een goede maat is $21 \times 21 \times 4 \text{ m}$, oftewel 1.764 m^3 .

Aan het reservoir kan een mengtank gebouwd worden waar 'verse' regeneratievloeistof aangemaakt kan worden. De dagelijks benodigde hoeveelheid zout (6.225 kg NaCl) wordt door een mixer gemengd met 30 m^3 water. De resulterende zoutconcentratie bedraagt 208 gNaCl/l en overschrijdt niet de oplosbaarheid van zout (360 gNaCl/l).

Verversing van de regeneratievloeistof

In de in dit rapport gehanteerde dimensionering is het verlies aan regeneratievloeistof 5 m^3 per cyclus en wordt de regeneratievloeistof per dag met 30 m^3 'verse' vloeistof aangevuld. Dit is 2% van de totale regeneratievloeistof in het reservoir ($100 \times 30 \text{ m}^3 / 1.400 \text{ m}^3$) en het betekent dat na 50 dagen het hele volume één keer ververs is. De verblijftijd van het NaCl in het reservoir is korter, 20 dagen ($100 \times [6.225 \text{ kg/d}] / [1.400 \text{ m}^3 \times 100 \text{ kg/m}^3] = 4,5\%$ vervanging per dag).

Zoutbelasting van het rwzi-effluent door ionenwisseling

De zoutaanvulling per dag gedeeld door het totale debiet is gelijk aan de zoutlast van het rwzi-effluent.

Ionenwisseling met fysisch-chemische brijnbehandeling

- zoutverbruik: 6.225 kg NaCl per dag
- pH-verhoging: 224 kg Na^+ per dag (zie appendix E)
- pHverlaging: 293 kg Cl^- per dag (zie appendix E)

Natriumbelasting:

$$\frac{6.225 \text{ kg} \times \frac{23 \text{ g/mol}}{58,5 \text{ g/mol}} + 224 \text{ kg}}{19.500 \text{ m}^3 / \text{d}} \times 1000 = 137 \text{ mgNa}^+ / \text{l}$$

Chloridebelasting:

$$\frac{6.225 \text{ kg} \times \frac{35 \text{ g/mol}}{58,5 \text{ g/mol}} + 293 \text{ kg}}{19.500 \text{ m}^3 / \text{d}} \times 1000 = 209 \text{ mgCl}^- / \text{l}$$

De natrium- en chloridebelasting zijn samen ongeveer gelijk aan een zoutbelasting van 350 mg NaCl/l .

De effluentbelasting met chloride kan verlaagd worden als gekozen wordt voor pH-sturing met bijvoorbeeld zwavelzuur (H_2SO_4). Dit zou de belasting met $15 \text{ mg Cl}^-/\text{l}$ ($=293 \text{ kg}/19.500 \text{ m}^3/\text{d}$) verminderen. Zwavelzuur is echter een agressief zuur dat moeilijk te hanteren is. Kooldioxide is geen alternatief omdat het bufferende vermogen van het water vergroot waardoor de dosering van natronloog toeneemt.

Ionenwisseling met biologische brijnbehandeling

- zoutverbruik: 587 kg NaCl per dag
- pH-correctie: 2.600 kg NaOH per dag (zie appendix F)

Natriumbelasting:

$$\frac{587 \text{ kg} \times \frac{23 \text{ g/mol}}{58,5 \text{ g/mol}} + 2.600 \text{ kg} \times \frac{23 \text{ g/mol}}{40 \text{ g/mol}}}{19.500 \text{ m}^3/\text{d}} \times 1000 = 89 \text{ mgNa}^+/\text{l}$$

Chloridebelasting:

$$\frac{587 \text{ kg} \times \frac{35 \text{ g/mol}}{58,5 \text{ g/mol}}}{19.500 \text{ m}^3/\text{d}} \times 1000 = 18 \text{ mgCl}^-/\text{l}$$

Deze concentraties komen extra bij de reeds aanwezige zoutconcentratie van het afvalwater. Het is duidelijk dat de zoutbelasting van het effluent lager is voor de biologische brijnbehandeling dan voor de fysisch-chemische brijnbehandeling.

6 AFMETINGEN EN MATERIAALKEUZE

In figuur 51 wordt een schematisch overzicht van een opwaarts doorstroomde ionenwisselingsinstallatie voor 100.000 i.e. gegeven. Tabel 27 geeft een samenvatting van de afmetingen van procesonderdelen en toegepaste materialen.

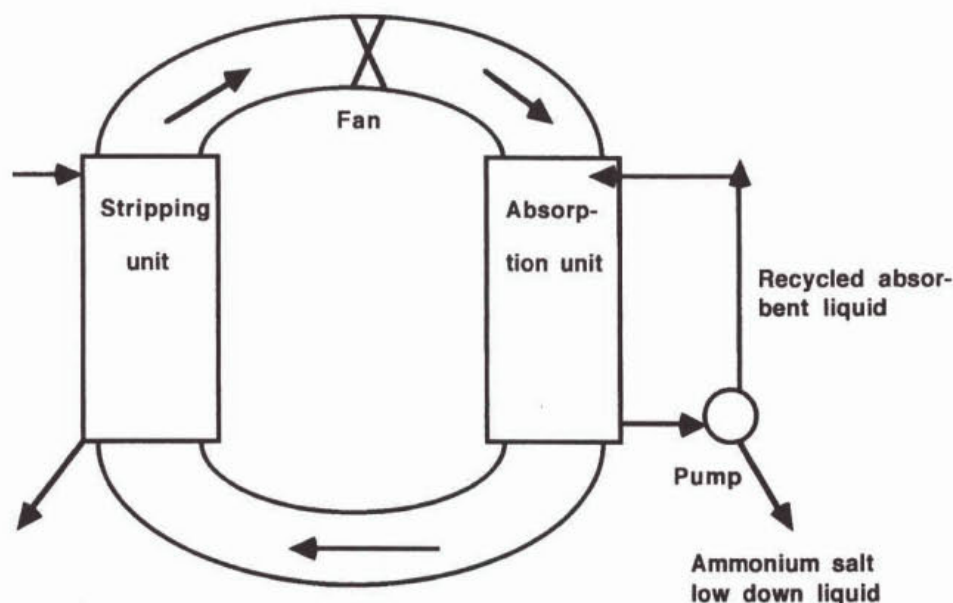
De uitvoering van ionenwisselaars is analoog aan die van snelfilters; uitgevoerd als betonnen bakken met roestvrijstalenopvanggoten of betonnen overstortkanten en roestvrijstalen leidingen met vlinderkleppen voorzien van elektrische stelaandrijving voor het effluent en spoelwater. De leidingen voor de regeneratievloeistof worden in kunststof uitgevoerd; de regeneratievloeistof wordt door een verdeelsysteem gelijkmatig over het bed verspreid. Voor de stroomsnelheid in de leidingen wordt 1 m/s aangenomen.

In de dubbele stalen bodem worden kunststof spoelkoppen (60 st per m², spleetwijdte 0,6 mm) geplaatst met daarbovenop het chabaziet (gemiddelde deeltjesgrootte circa 1,3 mm, in een range van 0,8-2,0 mm, geen steunlaag). Het gewicht van het chabaziet veroorzaakt een druk van 1.400 kg/m² op de bodem. De verdeling van de regeneratievloeistof geschiedt door verdeelarmen boven het bed. Ook voor het spoelwater is een verdeelsysteem nodig in de bodem. De opvang van effluent en het spoelwatereffluent gebeurt in roestvrijstalen goten of overstortkanten circa 1 m boven het bed.

Op de effluentleidingen wordt een on-line ammoniummeter aangesloten, door een drieweg-afsluiter kan met de monsternamen tussen de drie effluentleidingen worden gewisseld. De reservoirs en ionenwisselaarsbedden worden uitgerust met niveaumeters.

APPENDIX E DIMENSIONERING VAN DE STRIP- INSTALLATIE

Fysisch-chemische brijnbehandeling van de regeneratievloeistof uit de ionenwisselaar geschiedt door middel van een ammoniakstripinstallatie. In deze appendix wordt een ammoniakstripper en bijhorende gasscrubber gedimensioneerd die aansluit bij de ionenwisselaar als gedimensioneerd in hoofdstuk 7. Daarna wordt de procesvoering van de combinatie ionenwisselaar-stripper besproken.



Figuur 58: Schematische weergave van de combinatie van strip- en scrubproces
[Halling-Sørensen *et al.*, 1993].

1 DE HYDRAULISCHE BELASTING VAN DE STRIPTOREN

Uit de dimensionering van de ionenwisselaar in hoofdstuk 7 blijkt dat een volumestroom van 250 m^3 per regeneratie naar de striptoren gaat. In totaal is dat 1500 m^3 per dag ($6 \times 250 \text{ m}^3$). Voor de striptoren wordt een **buffertank** (circa 300 m^3) gebouwd waarin de regeneratievloeistof wordt opgevangen opdat deze gelijkmatig met een debiet van $62,5 \text{ m}^3/\text{h}$ ($=1500 \text{ m}^3/24 \text{ h}$) kan worden gestript. Het gewenste verwijderingsrendement van de striptoren is 90%; dat betekent dat de ammoniumconcentratie in de regeneratievloeistof teruggebracht wordt van $700 \text{ mgNH}_4^+/\text{l}$ naar $70 \text{ mgNH}_4^+/\text{l}$. Een hoger rendement is gezien de temperatuur van de regeneratievloeistof (aangenomen op 10°C , de gemiddelde afvalwatertemperatuur) bovendien nauwelijks (economisch) haalbaar.

Qua procesconfiguratie zijn er twee mogelijkheden:

- striptorens in serie met een laag stikstofverwijderingsrendement (70% per toren)
- striptorens parallel met een hoog stikstofverwijderingsrendement (90% per toren)

Beperkende factoren zijn de afmetingen van de toren en het luchtdebiet, die zo laag mogelijk moeten worden gehouden. De opstelling in serie kan hydraulisch een debiet van $62,5 \text{ m}^3/\text{h}$ niet aan (te groot oppervlakte) zonder extra torens te bouwen wat extra luchtdebiet met zich meebrengt. Er wordt gekozen voor de verdeling van het water over twee striptorens met een hoog rendement, circa 90%; het waterdebiet per toren wordt $31,25 \text{ m}^3/\text{h}$. De striptoren worden in

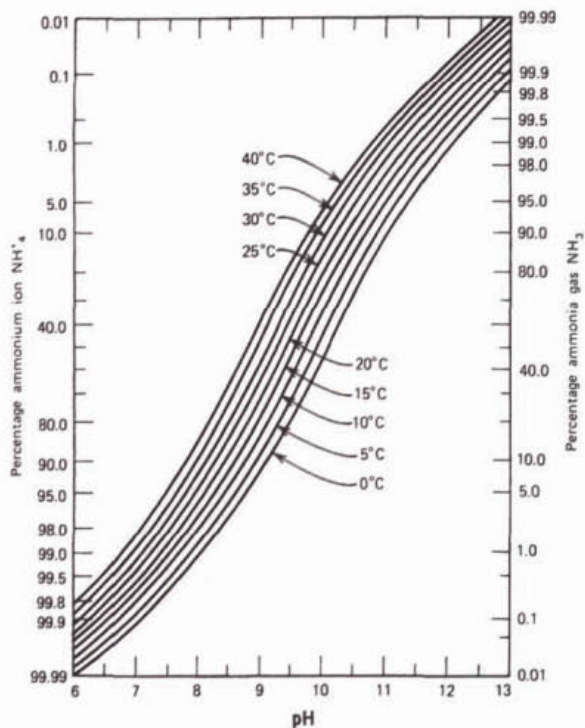
tegenstroom (counter-current) bedreven, waarbij het water van boven naar beneden stroomt en de lucht van beneden naar boven.

2 DIMENSIONERING VAN DE STRIPTOREN EN SCRUBBER

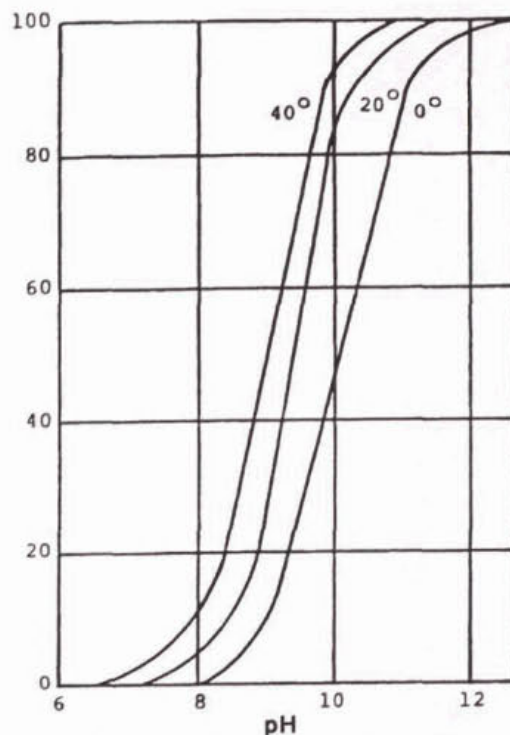
De dimensionering van een striptoren en scrubber is een complexe aangelegenheid. Berekeningen moeten met behulp van proefinstallaties in de praktijk worden gecontroleerd. Aan de hand van literatuur [Kavanaugh *et al.*, 1980; Kant, 1982; Kant, 1983; Halling-Sørensen *et al.*, 1993; Schweitzer, 1997 en Dijk, 1999a, b en c] en vier praktijkvoorbeelden [Liberti, 1982; Eliasson, 1995; STOWA 1995a; VEAS, 1997; Ryrfors, 1998 en Sagberg *et al.*, 1999] wordt een stripinstallatie ontworpen. Omdat voor het scrubproces dezelfde fysische overdrachtsprincipes gelden, maar in omgekeerde richting (adsorptie van ammoniak in zuur), komen de afmetingen van de scrubber overeen met de afmetingen van de striptoren.

Het rendement van het stripproces hangt af van een aantal factoren [Halling-Sørensen *et al.*, 1993];

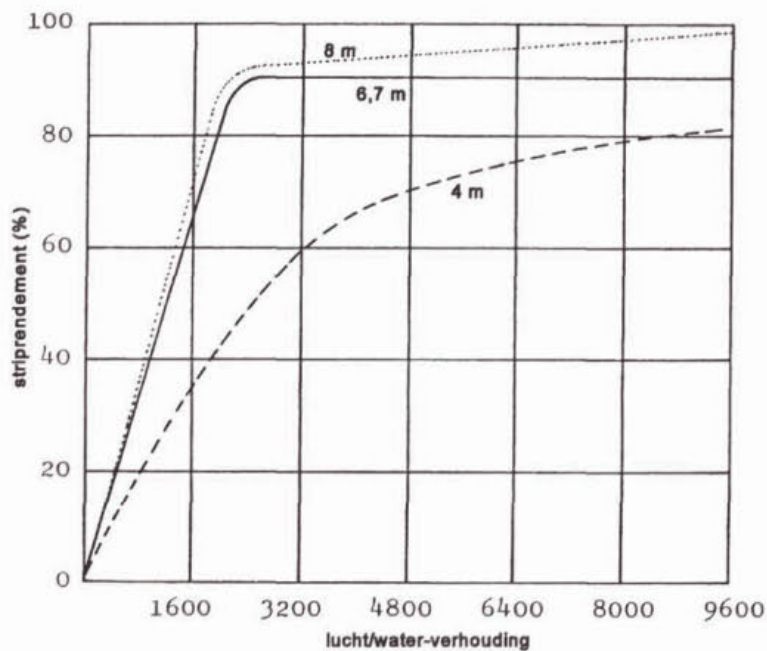
- | | |
|----------------------------------|---|
| 1) <i>pH</i> | Hoe hoger de pH des te verder het evenwicht $\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$ naar rechts ligt. Het striprendement verbetert bij een hogere pH tot een pH van 12. Zie ook figuren 59 en 60. |
| 2) <i>temperatuur</i> | De oplosbaarheid van ammoniak neemt af bij lagere temperaturen. Hoe hoger de temperatuur van het afvalwater, des te makkelijker het te strippen is. Zie ook figuren 59 en 60. Door het strippen daalt de temperatuur van de regeneratievloeistof enkele graden. Aangenomen wordt dat door wrijvingsverliezen bij pompen en regenereren deze temperatuurdaling wordt gecompenseerd en dat de watertemperatuur constant 10 °C bedraagt. |
| 3) <i>lucht/water-verhouding</i> | De hoeveelheid lucht per kubieke meter te behandelen water bepaalt mede het rendement. Om een hoog rendement (>80%) te verkrijgen kan globaal een minimale verhouding van 2500 m ³ lucht per m ³ water worden aangehouden. Zie figuur 61. |
| 4) <i>hoogte stripkolom</i> | Hoe hoger de kolom (meer pakkingsmateriaal) des te hoger het rendement (beter lucht-water contact). De kolomhoogte is echter constructief begrensd tot circa 13 m; daarboven worden meestal twee torens geplaatst. Het verschil in temperatuur is ook hier belangrijk, wordt met een 8m hoge kolom bij 20°C een rendement bereikt van 98%, dan is het rendement voor eenzelfde kolom bij 3°C circa 35% lager. |
| 5) <i>pakking</i> | Hierbij is het specifieke oppervlakte van het pakkingsmateriaal van belang. Groter oppervlak geeft een groter rendement. Berl-zadels en Pall- en Raschig-ringen (2") hebben een oppervlak van circa 100 m ² /m ³ . |



Figuur 59: De verdeling van ammonium en ammoniak als functie van de pH en de temperatuur [Halling-Sørensen *et al.*, 1993].



Figuur 60: Striprendement als functie van de pH en de temperatuur [Halling-Sørensen *et al.*, 1993].



Figuur 61: Striprendement als functie van de lucht/water-verhouding en hoogte van de stripkolom [Halling-Sørensen *et al.*, 1993].

Ontwerp

De dimensioneringsberekening gebeurt in zeven stappen:

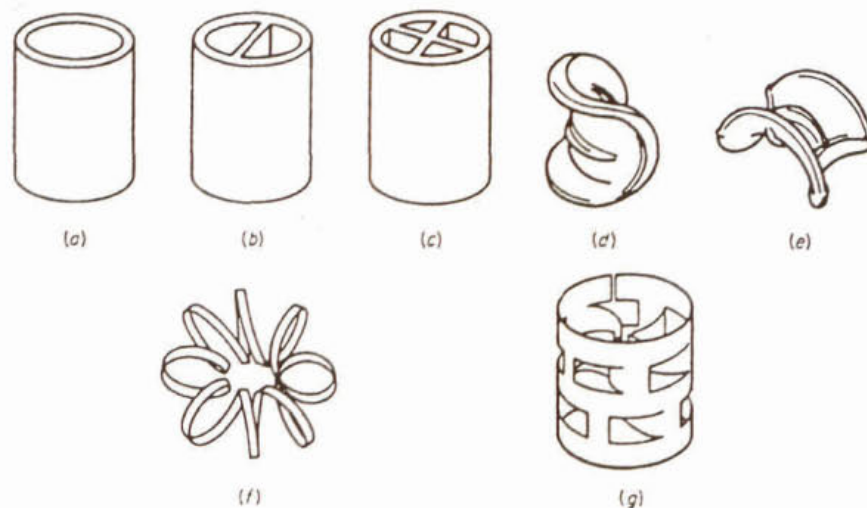
- stap 1: keuze van het vulmateriaal, (pakking), en de stripfactor R
- stap 2: berekening van het aantal NTU (Number of Transfer Units)
- stap 3: bepaling van het toegestane luchtdebiet
- stap 4: berekening van de kolomdiameter
- stap 5: berekening van de HTU (Height of Transfer Unit)
- stap 6: totale kolomhoogte en volume, gecorrigeerd met veiligheidsfactor
- stap 7: het luchtdebiet

De pH van het water wordt omhoog gebracht naar 11 voordat het water wordt gestript. Het waterdebiet Q_w is $31,25 \text{ m}^3/\text{h}$ en het striprendement moet 90% bedragen. Voor de temperatuur van het water wordt 10°C aangenomen, de bijhorende diffusiecoëfficiënt van ammoniak in water is $K_L = 1,505 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ en Henry's constante voor ammoniak bedraagt $H_A = 0,94$ atmosfeer.

3 BEREKENING

stap 1

In figuur 62 worden verschillende vormen van pakkingsmateriaal gegeven. Lichte en goedkope plastic (polypropyleen) vullingen hebben de voorkeur; deze hebben een lage pakkingfactor C_f (lagere luchtdrukval). Er wordt gekozen voor een vulling van los pakkingsmateriaal, 50-mm (2") **Pall Rings**, met $C_f = 25$. De stripfactor R voor optimaal ontworpen stripinstallaties ligt tussen 1,2 en 5 en is afhankelijk van het gewenste verwijderingsrendement. Hoe groter R , des te kleiner de installatie maar des te groter het benodigde luchtdebiet. Na een aantal trial-and-error berekeningen blijkt $R=1,7$ een goede stripfactor (zie ook tabel 39 en figuur 65).



Figuur 62: Los pakkingsmateriaal: (a) Raschig-ring, (b) Lessing-ring, (c) partition-ring, (d) Berl-zadel, (e) Intalox-zadel, (f) Tellerette-ring en (g) Pall-ring [Kant, 1982].

stap 2

Het NTU-getal kan berekend worden aan de hand van de volgende formule:

$$NTU = \frac{R}{R-1} \ln \left[\frac{C_{in}/C_{uit} (R-1) + 1}{R} \right] \quad \text{met} \quad R = \left(\frac{H_A}{p_T} \right) \cdot \left(\frac{G}{L} \right) = \text{stripfactor}$$

met: C_{in} = ammoniumconcentratie van influent striptoren (mgN/l)
 C_{uit} = ammoniumconcentratie van effluent striptoren (mgN/l)
 H_A = Henry's constante (bij 10 °C $H_A=0,94$ atm)
 p_T = totale druk, circa 1 atm
 G = molaire flux van ammonium in gasfase (kmol/m².s)
 L = molaire flux van ammonium in vloeistoffase (kmol/m².s)

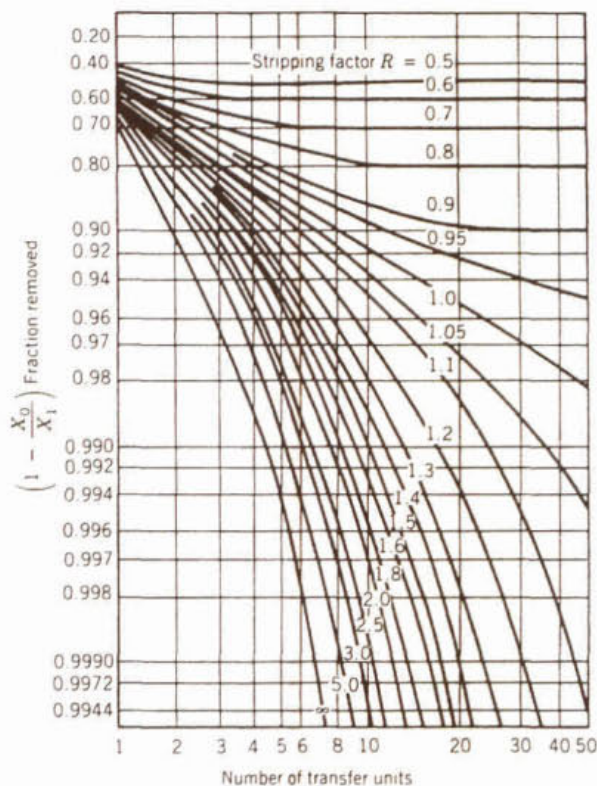
Na invullen van $R=1,7$ (gekozen); $C_{in}=700$ mg/l en $C_{uit}=70$ mg/l, blijkt $NTU = 3,76$ (-)

verder geldt: $R = \left(\frac{H_A}{p_T} \right) \cdot \left(\frac{G}{L} \right)$ en $\left(\frac{G}{L} \right) = \frac{MW_{water} \cdot G'}{MW_{lucht} \cdot L'} \rightarrow \left(\frac{G'}{L'} \right) = \frac{R \cdot p_T \cdot MW_{lucht}}{H_A \cdot MW_{water}}$

met G' = massaflux van ammonium in gasfase (kg/m².s)
 L' = massaflux van ammonium in vloeistoffase (kg/m².s)
 MW_{lucht} = molecuulgewicht van lucht, 28,96 kg/kmol
 MW_{water} = molecuulgewicht van water (in dit geval de regeneratievloeistof), 18 kg/kmol
 H_A = Henry's constante, 0,94 atm
 p_T = totale druk, circa 1 atm

$$\left(\frac{G'}{L'} \right) = \frac{1,7 \cdot 1 \cdot 28,96}{0,94 \cdot 18} = 2,91 \quad (\text{kg / kg})$$

Het NTU-getal kan ook afgelezen worden uit figuur 63.



Figuur 63: Ontwerpdiaagram voor de bepaling van het aantal NTU (Number of Transfer Units) voor tegenstroomtorens, aan de hand van de stripfactor en het verwijderingsrendement [Halling-Sørensen *et al.*, 1993].

stap 3

Voor het berekenen van het toegestane luchtdebiet wordt gebruik gemaakt van de factor (G'/L') en figuur 64. Het toegestane luchtdebiet heeft te maken met de afname van de luchtdruk door de kolom en het gevaar van overstromen van de toren. Hoe hoger de snelheid van de lucht door de toren, des te groter de weerstand. Bij hoge luchtsnelheden kan de lucht het water mee omhoog sleuren, hetgeen een plotselinge toename van de luchtdrukval tot gevolg heeft. Wanneer het waterdebiet bij gelijkblijvende luchtstroom toeneemt, kan overstroming ('flooding') van de striptoren optreden. Algemeen wordt een luchtdrukval van 200 tot 400 N/m².m per meter pakking aangenomen. Voor een gegeven luchtdebiet en een toegestane luchtdrukval van 200 N/m².m kan het toegestane waterdebiet bepaald worden met behulp van figuur 64.

In figuur 64 staat de parameter

$$\frac{L'}{G'} \cdot \left(\frac{\rho_G}{\rho_L - \rho_G} \right)^{0,5} \text{ op de x-as uitgezet tegen de parameter}$$

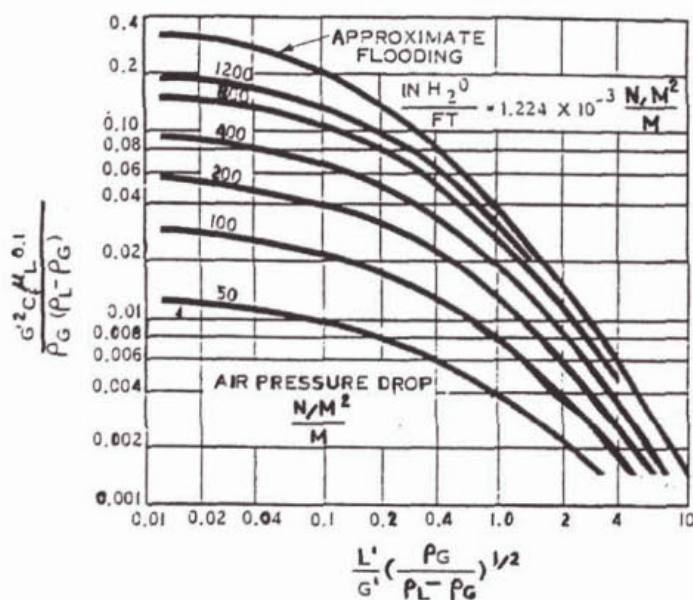
$$\frac{G'^2 \cdot C_f \cdot (\mu_L)^{0,1}}{\rho_G (\rho_L - \rho_G)} \text{ op de y-as.}$$

Na invulling ($L'/G' = 1/2,91$; $\rho_G = 1,247 \text{ kg/m}^3$; $\rho_L = 999,7 \text{ kg/m}^3$) is de waarde van de eerste parameter 0,0121; uit figuur 64 is af te leiden dat het overeenkomstige punt Y op de y-as bij 200 N/m².m ongeveer 0,057 is. Na het omschrijven van de tweede factor tot:

$$G' = \sqrt{\frac{\rho_G (\rho_L - \rho_G) \cdot Y}{C_f (\mu_L)^{0,1}}}$$

met: ρ_G = dichtheid van lucht = $1,247 \text{ kg/m}^3$ (10°C)
 ρ_L = dichtheid van water = $999,7 \text{ kg/m}^3$ (10°C)
 C_r = pakkingfactor = 25
 μ_L = dynamische viscositeit = $1,3 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m.s}$ (10°C)

volgt dat $G' = 2,34 \text{ kg/m}^2.\text{s}$ en $L' = G' / 2,91 = 0,80 \text{ kg/m}^2.\text{s}$



Figuur 64: Ontwerpdiaagram voor de bepaling van de HTU aan de hand van de drukval en overstroming [Kavanaugh *et al.*, 1980].

stap 4

De diameter D en het oppervlakte A van de kolom kunnen nu met de volgende formule worden

berekend: $A = \frac{Q_L \cdot \rho_L}{L'} \text{ (m}^2\text{)}$

Q_L is het waterdebiet in m^3/s , omdat de totale stroom wordt verdeeld over twee torens geldt:

$$Q_L = (62,5)/2 = 31,25 \text{ m}^3/\text{h} \text{ of } Q_L = 0,00868 \text{ m}^3/\text{s}.$$

Invullen geeft $A = 10,80 \text{ m}^2$ en een daarbij horende diameter $D = 3,71 \text{ m}$.

stap 5

Het HTU-getal wordt berekend met de formule:

$$\text{HTU} = \frac{L}{k_L a \cdot C_{OL}} = \frac{L'}{k_L a \cdot \rho_L}$$

met: k_L = partiële massaoverdrachtscoëfficiënt voor de vloeistoffase (m/s)

a = uitwisselingsoppervlak per m^3 kolomvulling (m^2/m^3)

C_{OL} = moleculaire dichtheid van water = $55,54 \text{ kmol/m}^3$

De factor $k_L a$ is nauwelijks theoretisch te bepalen en kan slechts worden berekend aan de hand van experimentele formules. Perry geeft de volgende empirische benadering:

$$k_L a = D_A \alpha \left(\frac{L'}{\mu_L} \right)^{1-n} \left(\frac{\mu_L}{\rho_L D_A} \right)$$

met: α = empirische constante, afhankelijk van het pakkingsmateriaal

n = empirische constante, afhankelijk van het pakkingsmateriaal

D_A = moleculaire diffusieconstante voor ammoniak in water = $1,505 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$

Voor Pall-ringen kunnen de constanten α en n worden afgeleid uit de algemene correlatie voor 50-mm (2") Berl-zadels, waarvan bekend is dat $\alpha = 140$ en $n = 0,28$. Naast de massaoverdracht in de vloeistof speelt ook de massaoverdracht in de gasfase een rol, de equivalent van k_L in de waterfase is K_G in de gasfase. Omdat aangenomen wordt dat $K_G a \sim k_L a$ en de waarden van de relatieve $K_G a$ bekend zijn voor zowel Berl-zadels als Pall-ringen, kan de $k_L a$ voor Pall-ringen worden afgeleid.

Invullen van Perry's experimentele formule geeft voor Berl-zadels: $k_L a = 0,633 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$

$$\text{Invullen van } \frac{K_G a_{(\text{Pall-ringen})}}{K_G a_{(\text{Berl-zadels})}} = \frac{0,85 \cdot 10^{-2}}{0,65 \cdot 10^{-2}} = 1,31$$

$$\begin{aligned} \text{met: } K_G &= \text{totale massaoverdrachtscoëfficiënt in de gasfase (kmol/s.m}^2\text{.atm)} \\ a &= \text{uitwisselingsoppervlakte voor massatransport (m}^2\text{/m}^3\text{)} \\ K_G a_{(\text{Pall-ringen})} &= 0,85 \cdot 10^{-2} \text{ kmol/s.m}^3\text{.atm} \\ K_G a_{(\text{Berl-zadels})} &= 0,65 \cdot 10^{-2} \text{ kmol/s.m}^3\text{.atm} \end{aligned}$$

De factor $k_L a$ voor Pall-ringen wordt dan: $k_L a = 0,633 \cdot 10^{-3} \times 1,31 = 0,83 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$

$$\text{Invullen in HTU} = \frac{L'}{k_L a \cdot \rho_L} = \frac{0,80}{0,83 \cdot 10^{-3} \cdot 999,7} = 0,97 \text{ m}$$

stap 6

Aan de hand van de nu bekende NTU en HTU is de totale benodigde kolomhoogte Z' te berekenen: $Z' = \text{HTU} \times \text{NTU} = 0,97 \times 3,76 = 3,65 \text{ m}$.

Voor de dimensionering van de kolom wordt gecorrigeerd met een factor 1,5. De afmetingen van de kolom worden dan:

$$\begin{aligned} Z &= 7,5 \text{ m (hoogte)} \\ A &= 4 \text{ m}^2 \text{ (oppervlakte)} \\ D &= 2,25 \text{ m (diameter)} \\ V &= 30 \text{ m}^3 \text{ (volume pakking)} \end{aligned}$$

stap 7

Het debiet van de lucht, die in tegenstroom met het water door de toren stroomt, is af te leiden uit de volumeverhouding lucht/water:

$$\frac{V_G}{V_L} = \frac{R}{H_A} \frac{MW_{\text{lucht}}}{MW_{\text{water}}} \frac{\rho_{\text{water}}}{\rho_{\text{lucht}}} = 1372 \cdot R$$

$$\begin{aligned} \text{met } V_G &= \text{luchtvolume (m}^3\text{)} \\ V_L &= \text{watervolume (m}^3\text{)} \end{aligned}$$

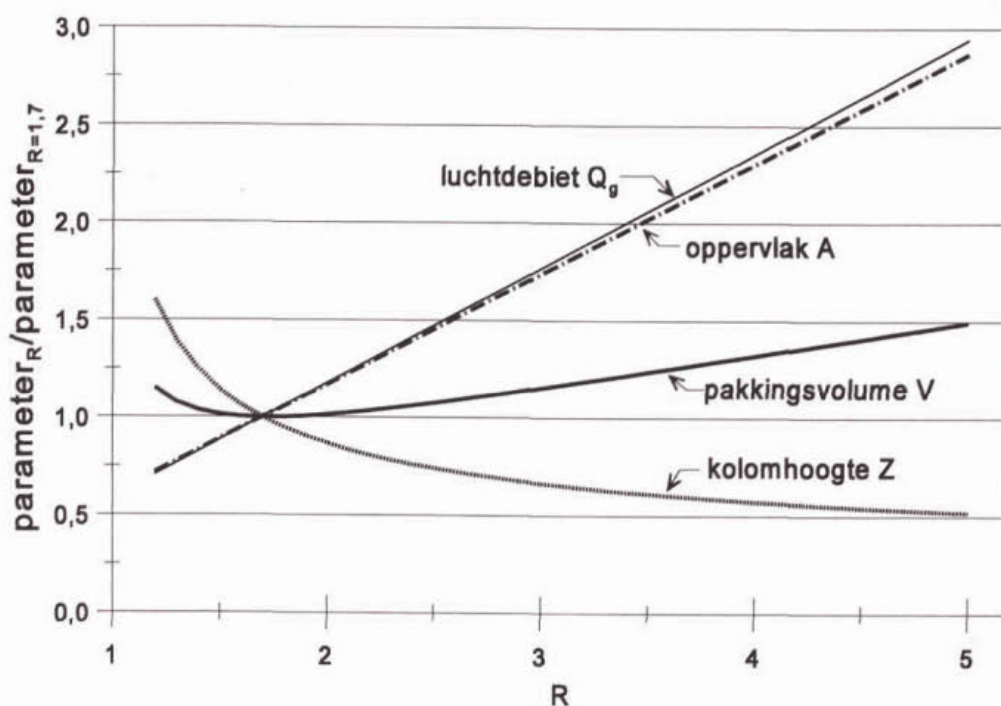
$$\text{Invullen geeft: } \frac{V_G}{V_L} = 1372 \cdot 1,7 = 2333$$

dit geeft voor het luchtdebiet: $Q_G = 2333 \cdot Q_L = 2333 \cdot 31,25 = 72.890 \text{ m}^3/\text{h}$.

Dezelfde berekeningsmethode kan nog eens herhaald worden voor kleinere en grotere waarden van R om de verschillen in afmetingen en luchtdebieten te laten zien. De resultaten worden in tabel 39 en figuur 65 weergegeven. Omdat het pakkingsvolume (V) als maatgevend wordt beschouwd, volgt uit figuur 65 dat de optimale waarde voor R ongeveer 1,7 bedraagt.

Tabel 39: Berekeningsresultaten voor van stripkolom voor verschillende waarden van R.

		R = 1,2	R = 1,5	R = 1,7	R = 3,0	R = 5,0
waterdebiet Q_L	(m ³ /h)	31,25	31,25	31,25	31,25	31,25
luchtdebiet Q_G	(m ³ /h)	51.450	64.315	72.890	128.630	214.385
NTU	(m)	5,50	4,16	3,76	2,92	2,63
G'/L'	(-)	2,05	2,57	2,91	5,13	8,56
G'	(kg/m ² .s)	2,30	2,33	2,34	2,38	2,40
L'	(kg/m ² .s)	1,12	0,91	0,80	0,46	0,28
oppervlakte A	(m ²)	7,75	9,57	10,80	18,74	30,97
kolomdiameter D	(m)	3,14	3,49	3,71	4,88	6,28
$k_L a$	(s ⁻¹)	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$0,90 \cdot 10^{-3}$	$0,83 \cdot 10^{-3}$	$0,56 \cdot 10^{-3}$	$0,39 \cdot 10^{-3}$
HTU	(m)	1,07	1,00	0,97	0,83	0,72
minimale kolomhoogte Z'	(m)	5,86	4,18	3,65	2,42	1,90
ontwerp kolomhoogte Z	(m)	8,79	6,26	5,48	3,64	2,85
pakkingsvolume V	(m ³)	68,1	60,0	59,1	68,3	88,3



Figuur 65: Luchtdebiet, oppervlak, pakkingsvolume en kolomhoogte van striptoren als functie van de stripfactor R.

De temperatuur heeft een grote invloed op ammoniumstrippen, de temperatuur van het te strippen water daalt tijdens het strippen. Voor een nauwkeuriger ontwerp zou gerekend moeten worden met de inkomende temperatuur van het water en de zogenaamde natte bol temperatuur van de binnenkomende lucht. Deze berekening dient voor praktijkdoeleinden nog aangevuld te worden met een warmtebalansanalyse.

4 VERGELIJKING MET BEREKENINGEN IN DE LITERATUUR

Door Kant [Kant, 1982 en 1983] is een striptoren berekend met een vergelijkbaar debiet en een ammoniumconcentratie van 50 mg/l (de concentratie heeft echter nauwelijks invloed op het stripproces). De striptorens worden gevuld met vaste pakking genaamd FLOCOR. Voor een afvalwatertemperatuur van 16 °C, een luchttemperatuur van 12 °C en een lucht/water-debietverhouding van 4.000 berekent Kant dat twee striptorens, ieder $Z = 7,5$ m en $D = 5$ m, nodig zijn. Het gehaalde rendement is dan 87%. Wanneer het totale debiet (58,3 m³/h) door één toren wordt gestuurd is het rendement 80%. De watertemperatuur koelt af van 16 tot 12 °C.

Met het programma "Torbelu.exe" [Dijk *et al.*, 1999b] kan de hoogte en het rendement van de striptoren berekend worden na het invoeren van de stripfactor R, distributiecoëfficiënt bij 10 °C (Henry's constante) en de HTU die afhankelijk is van het gekozen pakkingmateriaal. Gekozen is voor de invoer van HTU=1,3 (vulling van gestapelde PVC pijpen), die overeenkomt met de hierboven berekende HTU.

De resultaten van de berekening worden weergegeven in tabel 40. Vergeleken met de berekende resultaten in tabel 39 komen de hoogtes van het ontwerp voor een rendement van 90% redelijk overeen met de hoogte (Z).

Tabel 40: Resultaten van de berekening met het DOS-programma "Torbelu.exe" [Dijk *et al.*, 1999b] voor verschillende luchtwater-verhoudingen RQ (m³/l) en hoogtes H (m) van de striptoren bij 10 °C, HTU=1,3 m en Henry's constante = 0,94 atm.

RQ ▶	1,00	1,25	1,50	1,75	2,00	2,50	3,00	3,50	4,00
H ▼	striprendement ▼								
1,00	0,44	0,46	0,47	0,48	0,49	0,50	0,50	0,51	0,51
2,00	0,62	0,65	0,68	0,69	0,70	0,72	0,73	0,74	0,75
3,00	0,71	0,76	0,79	0,80	0,82	0,84	0,85	0,86	0,86
4,00	0,77	0,82	0,85	0,87	0,89	0,90	0,91	0,92	0,93
5,00	0,81	0,87	0,90	0,91	0,93	0,94	0,95	0,96	0,96
6,25	0,85	0,90	0,93	0,95	0,96	0,97	0,97	0,98	0,98
7,50	0,87	0,93	0,95	0,97	0,97	0,98	0,99	0,99	0,99
8,75	0,89	0,95	0,97	0,98	0,98	0,99	0,99	0,99	1,00
10,00	0,91	0,96	0,98	0,99	0,99	0,99	1,00	1,00	1,00

5 VERGELIJKINGEN MET PRAKTIJKINSTALLATIES

De rekenresultaten zijn te vergelijken met stripinstallaties in Oslo (Noorwegen), Eslöv (Zweden) en een Nederlandse proefinstallatie onderzocht op rwzi Amsterdam-Oost [STOWA, 1995a]. De gegevens voor de Amsterdamse installatie zijn afgeleid van een proefinstallatie met een debiet lager dan 33 m³/h. In onderstaande tabel 41 worden de parameters van de stripprocessen op deze rwzi's, alsmede de kosten, weergegeven.

Tabel 41: Kenmerken van praktijkinstallaties voor ammoniakstrippen.

parameters		rwzi VEAS Oslo Noorwegen	rwzi Ellinge Eslöv Zweden	rwzi A'dam-Oost
rejectiewaterdebiet Q_w	(m ³ /h)	43 ¹	15 (max 20)	33,3
rejectiewater afkomstig van:		slibgisting	slibgisting +centrifuge	centrifuge + filterpers
voorbehandeling:		buffertank + zeef	beluchtingstank	CO ₂ strippen + flocculatie/ bezinking
luchtdebiet Q_L	(m ³ /h)	46.000	22.000	100.000
lucht-water ratio	(m ³ /l)	1,1	1,5	3
ammoniumconcentratie rejectiewater	(mg/l)	1.100	550	450
gesuspendeerde stof	(mg/l)	-	635	-
temperatuur rejectiewater	(°C)	32	20 ± 5	20
pH rejectiewater	(-)	12	7,8	
pH rejectiewater naar stripper	(-)	12	10,5 - 11	>10,5
chemicaliën voor pH-correctie rejectiewater - concentratie	(%)	- ²	NaOH 50	kalk -
aantal striptorens	(-)	1	2 (in serie)	1
afmetingen striptoren				
- volume pakking	(m ³)	42	56	232
- diameter × hoogte	(m×m)	3,0 × 12	2,9 × 11,92	4,0 × 18,5
- pakkingshoogte	(m)	5,90	8,50	-
- oppervlaktebelasting water	(m ³ /m ² .h)	6,1	2,3	2,6 (max 4)
- pakkingmateriaal		Hiflow-ring PP	Hiflow-ring PP	-
• maat	(mm)	59	50-6	
chem,dosering stripper (l/m ³ rejectiewater)		-	4	2,7 kg/m ³
- waarvan voor bufferend vermogen (l/m ³)			2	
rendement striptoren(s)	(%)	71 ³	80-85 (70% per toren)	95

¹ Momenteel is de stripper overbelast. Gedimensioneerd voor 35 m³/h.² Voor de kamerfilterpers wordt kalk aan het slib toegevoegd waardoor de pH stijgt.³ Momenteel is de stripper overbelast. Een rendement van 98% is mogelijk bij $Q_w = 15$ m³/h en een lucht/waterratio van 3,2

Tabel 41: Kenmerken van praktijkinstallaties voor ammoniakstrippen (vervolg).

parameters		rwzi VEAS Oslo Noorwegen	rwzi Ellinge Eslöv Zweden	rwzi A'dam-Oost
aantal scrubbers	(-)	1	1	1
afmetingen scrubber				
– volume pakking	(m ³)	24	42	182
– diameter × hoogte	(m×m)	3,0 × 10	3,35 × 11,92	4,0 × 14,5
– pakkingshoogte	(m)	3,40	4,80	
– oppervlaktebelasting	(m ³ lucht/m ² .h)	6500	2500	8000
chemicaliën scrubber		HNO ₃	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
– concentratie	(%)	56%	96	
– dosering	(l/m ³ rejectiewater)	4,1	0,7 - 1,0	0,84
ammoniumconcentratie zure oplossing	(g/l)	~651 (52,5%)	~100 (8%)	
– dichtheid	(g/l)	1.240	1.250	
NH ₄ ⁺ -oplossing				
– pH	(-)	7,0	3,0	<3,5
– productie	(m ³ /j)	2190	300	
– afzetmarkt		industrie	landbouw	
problemen met CaCO ₃ -neerslag		ja	ja	ja
spoelen met zoutzuur (aantal keren / jaar)		24	4	
– toegestane weerstandsopbouw	(mvp)	-	0,1	
investeringskosten	(f)	2,2 miljoen	2,5 miljoen	5,3 miljoen
operationele kosten				
– per kg verwijderd N	(f)	1,35 ⁴	5,93	27,90
• waarvan electriciteit	(f)	0,20	1,30	
• waarvan chemicaliën	(f)	0,84	4,13	
• waarvan analyse en onderhoud	(f)	0,20	0,50	
opbrengst per kg N	(f)	0,43	0,43	
energieverbruik	(kWh/kgN)	2,6	13,4	86,4
bouwjaar		1997	1992	1994

⁴ Gebaseerd op een opbrengst van 274 ton N per jaar in plaats van 193,5 ton N per jaar [Sagberg *et al.*, 1999].

Liberti [Liberti, 1982] geeft de afmetingen van het ARRP-systeem (Ammonia Removal Recovery Process) dat in Tahoe-Truckee (USA) wordt gebruikt. Dit is eenvoudigweg de combinatie strippen/adsorptie. Hoewel de temperatuur van dit water niet bekend is, is deze vermoedelijk laag (10-20°C) omdat vermeld wordt dat de installatie op 2000m boven zeeniveau ligt en geheel overdekt is. Overzichten van deze installatie en de hierboven genoemde installaties worden in tabel 28 samengevat.

Door de verschillende voorbeelden tegen elkaar af te wegen op basis van luchtdebiet, afmetingen en rendement, kan een keuze worden gemaakt voor een ontwerp van de stripkolommen. Er moet bovendien rekening mee worden gehouden dat het water beduidend kouder is. Hoe lager de watertemperatuur hoe slechter het stripproces verloopt. Het rendement per HTU wordt lager en de kolom moet groter worden gedimensioneerd. Bij lagere temperaturen kan ook het luchtdebiet worden vergroot; het rendement verandert dan echter niet drastisch. Volgens [Kant, 1983] neemt het rendement met 5% toe (80 → 85%) wanneer de lucht/water-verhouding verdubbelt (2.000 → 4.000). In Tahoe Truckee bijvoorbeeld compenseert een hoger luchtdebiet voor een kleine pakkingshoogte. Dat wordt hier als ongunstig beschouwd zodat de voorkeur wordt gegeven aan een hogere kolom. Een alternatief voor het verhogen van het rendement is het

toepassen van een kleiner pakkingsmateriaal. Het specifieke oppervlakte neemt toe en de lucht-wateroverdracht verloopt beter. Omdat er geen risico is voor kalkneerslag in de regeneratievloeistof is het gevaar voor verstopping niet aanwezig en kan met kleiner materiaal worden gewerkt. Wel moet worden nagegaan of er geen stromingsblokkering ("flooding") optreedt.

Volgens [STOWA, 1995a] mag de gassnelheid niet hoger zijn dan 2 m/s (superficiëel) en de vloeistofbelasting maximaal 4 m³/m².h. De ontwerpen van de bestaande installaties Ellinge en VEAS lijken een goed uitgangspunt.

6 ONTWERP STRIPTORENS

Het voorgestelde ontwerp met twee striptorens wordt weergegeven in tabel 29. Uit testen met een proefinstallatie moet blijken of het gewenste rendement haalbaar is. Ter vergelijking kan in eerste instantie het pakkingsmateriaal worden vervangen door kleinere Pall-ringen, in tweede instantie kan het luchtdebiet worden verhoogd. Het water wordt door middel van sproeikoppen over het bed verdeeld. Omdat het regeneratiewater door verhogingen en verlagingen in de pH na enkele recirculaties niet (meer) kalkhoudend is wordt verwacht dat het spoelen met zuur (voor ontkalking) niet zo vaak nodig zal zijn, hooguit vier keer per jaar.

7 ONTWERP SCRUBTORENS

De scrubtorens zijn qua afmetingen gelijk aan de striptorens:

- pakkingshoogte: 9,5 m
- totale hoogte: 13 m
- diameter: 3,7 m

Het luchtdebiet is gelijk, 78.000 m³/h per toren, de lucht wordt in een gesloten systeem (figuur 58) rondgepompt tussen scrubber en stripper. De toren wordt doorstroomd met een zure oplossing om het ammoniak in te adsorberen. Deze oplossing wordt gerecirculeerd en van tijd tot tijd afgetapt.

Door zwavelzuur te kiezen als adsorberend zuur wordt het eindproduct een ammoniumsulfaat-oplossing ((NH₄)₂SO₄). Het eindproduct en de concentratie is in principe afhankelijk van de wensen van de afnemer. Zoutzuur is minder geschikt vanwege corrosiegevaar en salpeterzuur geeft ammoniumnitraat hetgeen explosief is; op de rwzi VEAS in Oslo wordt het echter wel gebruikt. Zwavelzuur is een agressief zuur dat lastig is te hanteren. Uit tabel 41 is af te lezen dat de hoeveelheid zwavelzuur (96%) per m³ rejectiewater (500 mgN/l) ongeveer 0,8 liter bedraagt. Dat betekent voor dit ontwerp een zwavelzuurconsumptie van 1,2 m³/d (=0,0008 m³ × 62,5 m³/h × 24), of 438 m³/j.

De dosering van zuur wordt gestuurd op de pH, daarbij wordt water toegevoegd om de dichtheid constant te houden. De pH van het ammoniumsulfaat mag maximaal 3,5 zijn, de dichtheid ongeveer 1.250 g/l; dit levert 8%-ig ammoniumsulfaat. Hieruit is de jaarlijks te produceren hoeveelheid ammoniumsulfaat af te leiden; immers, per dag wordt 907 kg N verwijderd en geconcentreerd tot 100 gN/l (8%-ig = 0,08 × 1250 g/l); dit levert 9.070 l/d (=907 kg/d/0,1 kg/l) oftewel 3.300 m³ (NH₄)₂SO₄ per jaar. Per kubieke meter te strippen regeneratievloeistof is dit 6 liter ammoniumsulfaat.

8 pH-VERANDERINGEN VAN DE REGENERATIEVLOEISTOF

Voor het strippen van de regeneratievloeistof moet de pH van de oplossing omhoog worden gebracht zodat NH_3 kan worden uitgedreven: $\text{NH}_4^+(\text{aq}) + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}$. Naast het puur "chemisch" verhogen van de pH van 7 naar 11 spelen tijdens het verhogen van de pH nog andere processen een rol. Het kalk-koolzuurevenewicht verschuift en het bufferend vermogen van het water neemt af. Daarbij slaat calciumcarbonaat neer; een zekere hoeveelheid koolzuur blijft echter in het water aanwezig. Na het strippen zakt de pH iets door de consumptie van OH^- ionen, maar zal nog verder omlaag moeten worden gebracht omdat de natuurlijke zeolieten worden aangetast bij een hoge pH. Koon en Kaufman [Koon *et al.*, 1975] hebben aangetoond dat het gewichtsverlies van clinoptiloliet 0,15% per cyclus bedraagt bij een pH van 11,5. Na 100 regeneratiecycli van 2 uur met een zoutoplossing met pH 11,5 trad 15% gewichtsverlies van de zeoliet op. Omdat het chabaziet veel langer mee moet (100 cycli ~ 65 dagen) is voor een pH-verlaging gekozen.

Omdat de regeneratievloeistof wordt hergebruikt en er per dag slechts 2% van de totale hoeveelheid wordt ververs, hoeft het kalk-koolzuurevenewicht (met kalkneerslag) maar één keer bij aanvang te worden "overwonnen". Ook kalkaanslag in de striptoren, scaling, vindt daardoor zeer beperkt plaats omdat het calcium bij de eerste pH-verhogingen uit de oplossing verdwijnt. Dit is niet het geval bij bijvoorbeeld het strippen van rejectiewater omdat daar steeds nieuw water aangevoerd wordt. Deze striptoren hebben vaak grote problemen met scaling en moeten regelmatig gespoeld worden met zuur.

De meest gangbare chemicaliën voor pH-verhoging zijn natronloog (NaOH) en calciumhydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$). Gezien het gevaar voor scaling bij toevoeging van Ca^{2+} -ionen is gekozen voor pH-correctie met NaOH . Dit heeft een extra voordeel dat de Na^+ -ionen van het natronloog een deel van de natriumionen van het natriumchloridezout, nodig voor de regeneratie, kunnen vervangen.

Voor pH-verlaging komen zoutzuur, zwavelzuur of koolstofdioxide in aanmerking. Zoutzuur is het meest gangbare en best hanteerbare zuur, maar heeft als nadeel dat het het chloridegehalte van het water verhoogt. Zwavelzuur is een agressief zuur dat lastiger te hanteren is dan zoutzuur en daarom minder gewenst is. In de scrubber wordt echter reeds zwavelzuur gebruikt. Koolstofdioxide heeft als nadeel dat het het bufferende vermogen van het water doet toenemen waardoor de natronloogdosering hoger wordt. In eerste instantie is gekozen voor zoutzuur, eventueel te vervangen door zwavelzuur.

Voor het bepalen van de hoeveelheid base en zuur die bij de pH verhoging en verlaging nodig is wordt het zuur- en baseverbruik in de verschillende stappen berekend.

9 pH-VERHOOGING NAAR 11 EN pH-VERLAGING VAN 11 NAAR 8

pH-verhoging

Aanvankelijk zal de pH van het eerste volume regeneratievloeistof bij in gebruik name van de installatie pH 7 hebben. Na het strippen is de pH ongeveer 10,8 en om het zeoliet te beschermen voor de volgende regeneratie moet de pH worden teruggebracht naar ongeveer 8-8,5. De volgende regeneraties zal de pH steeds variëren tussen 8 (tijdens de regeneratie) en 11 (tijdens het strippen). Voor dichtheden en concentraties van natronloog geldt:

Tabel 42: Globale dichtheid en molariteit van x%-ig natronloog, NaOH.

procent	dichtheid (g/l)	molariteit (mol/l)
100%	2000	50
50%	1500	18,8
30%	1300	9,8
25%	1250	7,8
10%	1000	2,5

Natronloog dosering voor pH 8 → pH 11, oftewel pOH 6 → pOH 3:

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]$$

$$\text{pOH} = 6 = -\log[1 \cdot 10^{-6}]$$

$$\text{pOH} = 3 = -\log[1 \cdot 10^{-3}]$$

Voor de verhoging van pH 8 naar pH 11 moet $10 \cdot 10^{-4} \text{ mol OH}^-/\text{l}$ ($= 1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-6}$) worden toegevoegd oftewel 1 mmol/l. Omgerekend is dat 0,10 ml van 30%-ig natronloog per liter. Bij een stripdebiet van $Q_{\text{water}} = 62,5 \text{ m}^3/\text{h}$ wordt de dosering 6,3 l 30%-NaOH/h ($= 0,10 \text{ l/m}^3 \times 62,5 \text{ m}^3/\text{h}$) oftewel 150 liter 30%-NaOH per dag en 55 m^3 per jaar.

De natriumbelasting van de *regeneratievloeistof* wordt daarmee **33,6 kgNa⁺/d** ($150 \text{ l/d} \times 30/100 \times 1.300 \text{ g/l} \times 23/40 \times 10^{-3}$) of **22,4 mgNa⁺/l** ($33,6 \text{ kg/d} / (62,5 \text{ m}^3/\text{h} \times 24 \text{ h/d}) \times 10^3$).

33,6 kg Na⁺ komt overeen met 85 kg NaCl. Op het eerder berekende dagelijkse zoutverbruik (appendix D) kan dus 85 kg NaCl in mindering worden gebracht.

pH-verlaging

De pH gaat door het strippen omlaag naar 10,6 voor de overzichtelijkheid wordt verder gerekend met 11. Met behulp van het toevoegen van zoutzuur (HCl) wordt de pH verlaagd tot 8. Voor de verlaging van de pH van 11 naar 8 moet $10 \cdot 10^{-9} \text{ mol H}^+/\text{l}$ ($1 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-11}$) worden toegevoegd oftewel $1 \cdot 10^{-5} \text{ mmol H}^+/\text{l}$. Omgerekend is dat $1 \cdot 10^{-6} \text{ ml}$ 10M zoutzuur per liter. Bij een stripdebiet van $Q_{\text{water}} = 62,5 \text{ m}^3/\text{h}$ wordt de dosering $62,5 \cdot 10^{-6} \text{ l HCl/h}$ ($= 1 \cdot 10^{-6} \text{ l/m}^3 \times 62,5 \text{ m}^3/\text{h}$) of $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ liter HCl}$ per dag en $0,55 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ per jaar.

De chloridebelasting van de *regeneratievloeistof* wordt daarmee **0,533 gCl⁻/d** ($1,5 \cdot 10^{-3} \text{ l/d} \times 10 \text{ mol/l} \times 35,5 \text{ g/mol}$) of een toename van **0,36 · 10⁻³ mgCl⁻/l** ($0,533 \text{ g/d} / (62,5 \text{ m}^3/\text{h} \times 24 \text{ h/d})$).

De pH kan naar wens ook worden verlaagd met zwavelzuur (H₂SO₄). Geconcentreerd zwavelzuur van 18M (36 N) geeft omgerekend een verbruik van $0,28 \cdot 10^{-6} \text{ ml}$ zwavelzuur per liter ($= 1 \cdot 10^{-5} \text{ mmol/l} / 36 \text{ mmol/ml}$). Bij een stripdebiet van $Q_{\text{water}} = 62,5 \text{ m}^3/\text{h}$ wordt de dosering $17,4 \cdot 10^{-3} \text{ l H}_2\text{SO}_4/\text{h}$ ($= 0,28 \cdot 10^{-3} \text{ ml/m}^3 \times 62,5 \text{ m}^3/\text{h}$) of 0,42 liter H₂SO₄ per dag en $0,15 \text{ m}^3$ per jaar.

10 KALKKOOLZUUREVENWICHT EN KALKAFZETTING

Door het verhogen van de pH treedt ontzuring en ontharding op:

- ontzuring tot het kalk-koolzuurevenwicht: $\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$
- onthardingsreacties: $\text{OH}^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HCO}_3^-$
 $\text{OH}^- + \text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_3^{2-}$
 $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \leftrightarrow \text{CaCO}_3 (\downarrow)$

Met behulp van het computerprogramma "Kalkoo.exe" [Dijk *et al.*, 1999a] kan worden berekend welke invloed de dosering van natronloog heeft op de calciumconcentratie en het kalk-koolzuurevenwicht van de regeneratievloeistof. Aanvankelijk, bij het opstarten van de installatie, zal de calciumconcentratie fors naar beneden gaan; na enkele regeneraties blijft de calcium-

concentratie laag. Aangenomen is dat de hardheid (calcium- + magnesiumconcentratie) van het drinkwater, waarmee de regeneratievloeistof wordt aangemaakt, 2 mmol/l bedraagt. De sulfaatconcentratie van het water wordt op nul gesteld. De p/p-waarde (heeft te maken met de CO_2 - en CO_3^{2-} -concentratie) is op 0 mmol/l gesteld en de m-waarde op 6 mmol/l (heeft te maken met HCO_3^- -concentratie).

Tijdens ionenwisselen kan de ionenwisselaar ook enkele calcium/magnesium-ionen hebben opgenomen die vrijkomen bij de regeneratie en zich ophopen in de regeneratievloeistof. Er wordt echter aangenomen dat deze concentratie zeer laag is.

Omdat de calciumconcentratie in de regeneratievloeistof omlaag gaat kan het water kalkagressief worden; dit betekent dat het kalk oplost. Natuurlijke zeolieten bestaan uit siliciumaluminiumroosters met hier en daar een ingevangen calciumion; kalkagressief water tast de zeolieten nauwelijks aan. Met behulp van de Saturation Index (SI) is eenvoudig in te schatten of water kalkfzettend ($\text{SI} > 0$) of kalkagressief ($\text{SI} < 0$) is. $\text{SI} = \text{pH} - \text{pH}_s$, waarbij pH de gemeten pH is en pH_s de evenwichts-pH. Voor drinkwater wordt de eis gesteld dat de SI tussen -0,2 en 0,2 moet liggen.

In tabellen 43 en 44 zijn enkele berekeningen met "Kalkoo.exe" samengevat. Hieruit blijkt dat het water overwegend licht kalkagressief is ($\text{SI} \approx -0,5$). Hierbij wordt nog opgemerkt dat de ionsterkte van het water ook een rol speelt in de berekening. Voor water met een zoutgehalte van 100 g/l is de ionsterkte maximaal gekozen, 1500 mmol/l (maximum voor programma). Voor water met een zoutgehalte van 20 g/l is de ionsterkte berekend op 365 mmol/l.

Intermezzo

De ionsterkte is als volgt te berekenen (zie ook [Dijk *et al.*, 1999a]):

$$I = \frac{1}{2} \sum \frac{c_i}{\text{MW}_i} \cdot Z_i^2 \quad (\text{mol/l})$$

met: I = ionsterkte (mol/l)
 c_i = concentratie van ion i (g/l)
 Z_i = valentie van ion i (-)
 MW_i = molecuulgewicht van ion i (g/mol)

Voor regeneratievloeistof met daarin opgelost 100 gNaCl/l:

De belangrijkste *kationen* zijn:

NH_4^+	= 700	mg/l	= 39	mmol/l
Na^+			= 1709	mmol/l
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$			= 2	mmol/l
K^+	= 20	mg/l	= 0,5	mmol/l

De belangrijkste *anionen* zijn:

Cl^-	= 1709	mmol/l
HCO_3^-	= 240 mg/l	= 4 mmol/l

$$I = 1/2 [(39 \cdot 1^2 + 1709 \cdot 1^2 + 2 \cdot 2^2 + 0,5 \cdot 1^2) + (1709 \cdot 1^2 + 4 \cdot 1^2)] = 1735 \text{ mmol/l}$$

Voor regeneratievloeistof met daarin opgelost 20 g NaCl/l:

De belangrijkste *kationen* zijn:

NH_4^+	= 562	mg/l	= 31	mmol/l
Na^+			= 342	mmol/l
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$			= 2	mmol/l
K^+	= 20	mg/l	= 0,5	mmol/l

De belangrijkste *anionen* zijn:

Cl^-	= 342	mmol/l
HCO_3^-	= 240 mg/l	= 4 mmol/l

$$I = 1/2 [(31 \cdot 1^2 + 342 \cdot 1^2 + 2 \cdot 2^2 + 0,5 \cdot 1^2) + (342 \cdot 1^2 + 4 \cdot 1^2)] = 365 \text{ mmol/l}$$

Tabel 43: Onthardingsberekeningen met Kalkoo.exe voor een ionsterkte van 1500 mmol/l (100 g NaCl/l)
[Dijk et al., 1999a].

berekening nummer	pH	ionsterkte (mmol/l)	Ca ²⁺ (mmol/l)	p-waarde (mmol/l)	m-waarde (mmol/l)	SI	dosering (mmol/l)	chemicali
1	7→11	1500	2	-0,85	6		8,1	NaOH
			0,25	5,51	10,6	0,02		
2	11→8	1500	0,25	5,51	10,6		5,4	HCl
			0,25	0,11	5,2	-1,5		
3	8,1→11	1500	0,25	0,11	5,2		5,5	NaOH
			0,07	5,61	10,7	-0,54		
4	11→8	1500	0,1	5,61	10,7		5,5	HCl
			0,1	0,05	5,2	-1,96		
5	8→11	1500	0,1	0,05	5,2		5,5	NaOH
			0,1	5,56	10,6	-0,37		
6	11→8	1500	0,1	5,56	10,6		5,4	HCl
			0,1	0,11	5,2	-1,86		

Tabel 44: Onthardingsberekeningen met Kalkoo.exe voor een ionsterkte van 365 mmol/l (20 g NaCl/l)
[Dijk et al., 1999a].

berekening nummer	pH	ionsterkte (mmol/l)	Ca ²⁺ (mmol/l)	p-waarde (mmol/l)	m-waarde (mmol/l)	SI	dosering (mmol/l)	chemicali
1	7→11	365	2	-1,0	6		8,2	NaOH
			0,14	5,33	10,5	0,32		
2	11→8	365	0,14	5,33	10,5		5,4	HCl
			0,14	0	5,15	-1,41		
3	8→11	365	0,14	0	5,15		5,3	NaOH
			0,02	5,2	10,2	-0,61		
4	11→8	365	0,02	5,2	10,2		5,2	HCl
			0,02	0,01	5,0	-2,26		
5	8→11	365	0,02	0,01	5,0		5,2	NaOH
			0,02	5,2	10,2	-0,53		
6	11→8	365	0,02	5,2	10,2		5,2	HCl
			0,02	0,01	5,0	-2,26		

Uit tabel 43 blijkt dat voor de overwinning van het kalk-koolzuurevenwicht bij het strippen van een 100 g NaCl/l oplossing 5,5 mmol/l natronloog moet worden gedoseerd voor het verhogen van de pH van 8 naar 11. Omgekeerd geldt dat 5,5 mmol/l zoutzuur moet worden toegevoegd voor het verlagen van de pH van 11 naar 8. Dit wordt toegevoegd aan het te strippen debiet van 62,5 m³/h.

Natronloog

$$5,5 \text{ mol/m}^3 \times 62,5 \text{ m}^3/\text{h} = 344 \text{ mol/h} \rightarrow 8250 \text{ mol/d}$$

$$\text{Te doseren 30\%-ig NaOH (9,8M): } 8250 \text{ mol/d} / 9,8 \text{ mol/l} = 842 \text{ l/d}$$

De natriumbelasting van de *regeneratievloeistof* wordt daarmee:

$$842 \text{ l/d} \times 1.300 \text{ g/l} \times 30/100 \times 23/40 = 189 \text{ kgNa}^+/\text{d}$$

$$189 \text{ kgNa}^+/\text{d} / (62,5 \text{ m}^3/\text{h} \times 24 \text{ h/d}) \times 10^3 = 135 \text{ mgNa}^+/\text{l}$$

189 kg Na⁺ komt overeen met 480 kg NaCl. Op het eerder berekende dagelijkse zoutverbruik (appendix D) kan dus 480 kg NaCl in mindering worden gebracht.

Zoutzuur

$$5,5 \text{ mol/m}^3 \times 62,5 \text{ m}^3/\text{h} = 344 \text{ mol/h} \rightarrow 8250 \text{ mol/d}$$

$$\text{Te doseren 30\%-ig HCl (10M): } 8250 \text{ mol/d} / 10 \text{ mol/l} = 825 \text{ l/d}$$

De chloridebelasting van de *regeneratievloeistof* wordt daarmee:

$$825 \text{ l/d} \times 10 \text{ mol/l} \times 35,5 \text{ g/mol} \times 10^{-3} = 293 \text{ kgCl}^-/\text{d}$$

$$293 \text{ kgCl}^-/\text{d} / (62,5 \text{ m}^3/\text{h} \times 24 \text{ h/d}) \times 10^3 = 195 \text{ mgCl}^-/\text{l}$$

Als zoutzuur wordt vervangen door 18 M (36 N) zwavelzuur (H₂SO₄):

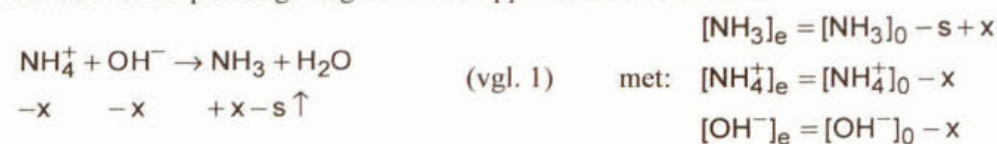
$$\text{Te doseren } 8250 \text{ mol/d} / 36 \text{ mol/l} = 229 \text{ l H}_2\text{SO}_4/\text{d}$$

In praktijk zullen de zuurdoseringen iets lager uitvallen omdat de pH wordt verlaagd van 10,6 naar 8 (pH-afname door strippen) in plaats van van 11 naar 8.

11 VERLAGING VAN DE pH DOOR HET STRIPPEN

Door het strippen kan de pH gedeeltelijk worden verlaagd hetgeen een besparing van de te doseren hoeveelheid zuur op kan leveren. Volgens [Halling-Sørensen *et al.*, 1993] daalt de pH tijdens het strippen slechts met 0,2 eenheden, van 11 naar 10,8. Dit is gecontroleerd met de volgende berekening waaruit blijkt dat in bij de in dit rapport ontworpen installatie de pH zakt van 11 naar 10,6.

Bij een pH van 11 is er evenwicht in het water tussen ammonium (NH₄⁺) en ammoniak (NH₃), door het strippen verminderen de concentraties van NH₄⁺ en OH⁻ en wordt NH₃ uitgedreven. Op het moment dat ammoniak wordt gestript (hoeveelheid *s*, zie vgl. 1) gaat het evenwicht naar rechts. De evenwichtssituatie bij een pH van 11 vóór het strippen wordt weergegeven door de index "0", de evenwichtssituatie bij een pH van 11 ná het strippen door de index "e". De totale concentraties ammonium en ammoniak voor beide situaties (*c*₀ en *c*_e) zijn bekend, namelijk *c*₀ = 700 mgN/l en *c*_e = 70 mgN/l (bij een striprendement van 90%). De evenwichtsconstante *K* is voor beide evenwichten gelijk, aan de hand van dat gegeven kan de nieuwe pH (= concentratie OH⁻-ionen = [OH⁻]_e) worden berekend. Aan de hand van de volgende vergelijkingen kan de afname van de pH als gevolg van het strippen worden berekend.



$$s = c_0 - c_e \quad \text{(vgl. 2)}$$

verandering in [OH⁻] als gevolg van strippen bij pH 11:

$$x = \Delta[\text{OH}^-] = [\text{OH}^-]_0 - [\text{OH}^-]_e \quad \text{(vgl. 3)}$$

$$K = \frac{[\text{NH}_3]_0}{[\text{NH}_4^+]_0 \cdot [\text{OH}^-]_0} \quad (\text{vgl. 4}) \quad \text{en} \quad c_0 = [\text{NH}_3]_0 + [\text{NH}_4^+]_0 \quad (\text{vgl. 5})$$

$$K = \frac{[\text{NH}_3]_e}{[\text{NH}_4^+]_e \cdot [\text{OH}^-]_e} \quad (\text{vgl. 6}) \quad \text{en} \quad c_e = [\text{NH}_3]_e + [\text{NH}_4^+]_e \quad (\text{vgl. 7})$$

invullen van vergelijking 1 in vergelijking 6 geeft na omrekenen:

$$K \cdot x^2 - x \cdot \left\{ \frac{[\text{NH}_3]_0}{[\text{OH}^-]_0} + \frac{[\text{NH}_3]_0}{[\text{NH}_4^+]_0} + 1 \right\} + s = 0 \quad (\text{vgl. 8})$$

De getalswaarde van K is te vinden in de literatuur [Petrucchi, 1985], omdat in dit geval natronloog wordt toegevoegd moet de constante gecorrigeerd worden voor het waterevenwicht:

$$K = \frac{[\text{NH}_3]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{OH}^-]} = \frac{[\text{NH}_3] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_4^+] \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-]} = K_a \cdot \frac{1}{K_w}$$

Met $K_a = 5,8 \cdot 10^{-10}$ en $K_w = 1 \cdot 10^{-14}$ volgt: $K = 5,8 \cdot 10^4$.

Allereerst wordt berekend hoe de concentratieverdeling tussen ammonium en ammoniak is bij pH 11 vóór het strippen, de totale concentratie is $c_0 = 700 \text{ mgN/l} = 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. Met vergelijking 4 en vergelijking 5:

$$5,8 \cdot 10^4 = \frac{c_0 - [\text{NH}_4^+]_0}{[\text{NH}_4^+]_0 \cdot 10^{-(14-\text{pH})}} = \frac{50 - [\text{NH}_4^+]_0}{[\text{NH}_4^+]_0 \cdot 10^{-3}}$$

$$[\text{NH}_4^+]_0 = 0,85 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$[\text{NH}_3]_0 = 49,15 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

De verkregen waarden kunnen nu ingevuld worden in vergelijking 8, waaruit de oplossing voor x kan worden berekend met behulp van de wortelformule. Voor s geldt bovendien vergelijking 2 met $c_0 = 700 \text{ mg/l} = 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ en $c_e = 70 \text{ mg/l} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$:

$$s = c_0 - c_e = 50 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} - 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} = 45 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$5,8 \cdot 10^4 x^2 - x \left\{ \frac{49,15 \cdot 10^{-3}}{10^{-3}} + \frac{49,15 \cdot 10^{-3}}{0,85 \cdot 10^{-3}} + 1 \right\} + 45 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$5,8 \cdot 10^4 x^2 - 108x + 45 \cdot 10^{-3} = 0$$

$$x_1 = 0,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$x_2 = 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

x_2 zou leiden tot een negatieve OH^- -concentratie en valt dus af.

Invullen van x_1 in vergelijking 2 geeft:

$$[\text{OH}^-]_e = [\text{OH}^-]_0 - x_1 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} - 0,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} = 0,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

$$\text{pOH} = -\log[\text{OH}^-]_e = 3,4$$

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 10,6$$

Uit bovenstaande blijkt dat de pH tijdens het strippen met 0,4 eenheden zakt.

12 CHEMICALIËNVERBRUIK VOOR HET STRIP- EN SCRUBPROCES

Het chemicaliënverbruik als berekend in de voorgaande paragrafen is samengevat in tabel 45.

Tabel 45: Chemicaliënverbruik voor strip- en scrubproces

		liter/dag	m ³ /jaar	kg ion/dag	equivalent kg NaCl/d
stripper	30% NaOH (9,8 mol/l)				
	pH-verhoging (§ 9)	150	55	33,6 (Na ⁺)	85
	kalkkoolzuurevenwicht (§ 10)	842	307	189 (Na ⁺)	480
	totaal	992	362	223 (Na ⁺)	565
	30% HCl (10 mol/l)				
	pH-verlaging (§ 9)	1,5·10 ⁻³	0,55·10 ⁻³	0,5·10 ⁻³ (Cl ⁻)	0,9·10 ⁻³
	kalkkoolzuurevenwicht (§ 10)	825	301	293 (Cl ⁻)	483
	totaal	825	301	293 (Cl ⁻)	483
scrubber	H ₂ SO ₄	1.200	438	-	-

opbrengst

De dagelijks geproduceerde hoeveelheid ammoniumsulfaat is 9.070 l/d oftewel 3.300 m³ (NH₄)₂SO₄/jaar. Per kubieke meter te strippen regeneratievloeistof is dit 6 liter ammoniumsulfaat.

APPENDIX F DIMENSIONERING VAN SLIB-OP-DRAGER-SYSTEEM

1 AFWEGING TUSSEN TWEE BIOLOGISCHE BRIJNBEHANDELINGSMETHODES

In hoofdstuk 5 zijn enkele biologische brijnbehandelingsmethodes besproken. Daarbij kwam naar voren dat er globaal twee mogelijkheden zijn voor biologische brijnbehandeling:

- De regeneratievloeistof wordt genitrificeerd door een nitrificerende biofilm op de ionenwisselaar zelf. Het nitraatrijke brijn wordt afgetapt en verder gedenitrificeerd of als zodanig verkocht [Lahav *et al.*, 1998a, b en c];
- De regeneratievloeistof wordt in een aparte reactor in contact gebracht met nitrificerende en denitrificerende bacteriën. Daarbij zijn nog twee mogelijkheden, de regeneratievloeistof kan direct na de nitrificatie worden hergebruikt en op een later tijdstip worden gedenitrificeerd óf meteen na de nitrificatie worden gedenitrificeerd [Semmens *et al.*, 1977c].

De eerste mogelijkheid, een ionenwisselaar met biofilm, is uitvoerig onderzocht door Lahav [Lahav *et al.*, 1998a, b en c] en Green [Green *et al.*, 1996]. Hieruit bleek dat de methode goed functioneert, maar dat de ionenwisselingssnelheid en looptijd van het systeem nadelig wordt beïnvloed door de biofilm. In vergelijking met zeoliet zonder biofilm moet extra ionenwisselingsmateriaal (chabaziet) en regeneratievloeistof worden ingezet om per dag voldoende ammonium te verwijderen. De compactheid van het systeem zoals beschreven in de literatuur berust op het feit dat de hoeveelheid regeneratievloeistof klein is, waardoor het kan worden verwarmd. Voor een rwzi van 100.000 i.e. is de hoeveelheid benodigde regeneratievloeistof echter enkele honderden kubieke meters, die niet rendabel kunnen worden verwarmd. Dat een biofilmsysteem een goede keus is voor behandeling van het brijn blijkt uit de hoge nitrificatiesnelheid van $5 \text{ kg NH}_4^+ - \text{N} / \text{m}^3 \cdot \text{d}$, die deels door de hoge temperatuur (25°C) wordt veroorzaakt maar deels ook door de hoge slibconcentratie in de biofilm. Ter vergelijking: Semmens [Semmens *et al.*, 1979] geeft een nitrificatiesnelheid van $1,5 \text{ kg NH}_4^+ - \text{N} / \text{m}^3 \cdot \text{d}$ voor een tertiair nitrificerend "suspended growth" slibstelsel bij 29°C .

Om de regeneratievloeistof te kunnen hergebruiken, is gekozen voor nitrificatie en denitrificatie van het brijn in aparte reactoren door middel van een slib-op-dragersysteem. Dit systeem is vergelijkbaar met dat van Semmens [Semmens *et al.*, 1977c] zoals beschreven in paragraaf 5.2, zij het dat een denitrificatiestap is toegevoegd en dat Semmens geen gebruik maakte van een biofilmsysteem. Figuur 53 geeft het processchema.

Slib-op-dragersystemen, ook wel compactsystemen of biofilmsystemen genoemd, bestaan in verschillende uitvoeringen waarbij het dragermateriaal zich vrij kan bewegen of gefixeerd is in een bed. Voorbeelden zijn: bewegend-bed-reactoren (moving bedreactoren), oxydatiefilters, biorotoren en biofilters.

In biofilmsystemen groeit de biomassa op dragermateriaal (polystyreenbolletjes, zandkorrels, plastic dragers). Het slib-op-dragersysteem heeft als voordeel dat er meer biomassa per liter water aanwezig is dan in een actief slib systeem (minstens 10 g/l tegenover 3 g/l) waardoor het ruimteverbruik van dit systeem kleiner is, alsmede de hydraulische verblijftijd. De beluchting is daarentegen intensiever omdat de OC (Oxygenation Capacity, zuurstoftoevoer vermogen) van het beluchtingssysteem groter moet zijn. Bij lage procestemperaturen groeit de biomassa niet snel maar blijft wel aanwezig in het systeem waardoor de zuiveringscapaciteit niet terugloopt. Met het slib-op-dragersysteem kan selectief biomassa worden gekweekt waardoor in het proces de nitrificerende biomassa gescheiden kan worden van de veel sneller groeiende heterotrofe denitrificeerders. Van deze laatste mogelijkheid wordt bij de brijnbehandeling gebruik gemaakt.

2 DIMENSIONERING VAN HET SLIB-OP-DRAGERSYSTEEM

In de literatuur zijn diverse voorbeelden te vinden van slib-op-dragersystemen gericht op de behandeling van afvalwater. Het brijn van de ionenwisseling bevat geen koolstofbron en kan behandeld worden door een zogenaamde tertiaire nitrificatie eenheid die vooral bestaat uit nitrificerende bacteriën. Na de nitrificatie wordt het brijn gedenitrificeerd in een aparte eenheid waaraan een koolstofbron wordt toegevoegd (post-denitrificatie). Kentallen voor deze processen zijn uit de volgende literatuur verzameld [RWZI 2000, 1992, 1994a en 1994b; Halling-Sørensen *et al.*, 1993; Roest, 1996].

Een geschikt type slib-op-dragersysteem dat kan worden toegepast voor de brijnbehandeling is bijvoorbeeld de KMT-reactor (of Kaldnes MiljøTeknologi systeem). Het dragermateriaal bestaat uit polyethyleen deeltjes met een dichtheid van $0,96 \text{ g/cm}^3$. Het dragermateriaal met biomassa "zweeft" in het water. Het effectieve biofilmpoppervlak is $350 \text{ m}^2/\text{m}^3$ reactorvolume en ongeveer 70% van het reactorvolume is gevuld met dragermateriaal dat door de open structuur effectief 12% van het watervolume inneemt. De kentallen voor dit systeem zijn te vergelijken met andere biofilmsystemen. De nitrificatiereactor wordt belucht met bellenbeluchting, de denitrifiatiereactor wordt gemengd met ondergedompelde propellermengers.

Het rendement van het biologische proces hangt af van een aantal factoren zoals temperatuur, pH, zuurstofgehalte, zoutconcentratie en dragermateriaal. Belangrijk voor de bedrijfsvoering van biologische processen zijn de (de)nitrificatiesnelheid, verblijftijd, zuurstofbehoefte, slib-groei, en pH-regeling.

Hydraulische belasting en stikstofcapaciteit van het slib-op-dragersysteem

Uit de dimensionering van de ionenwisselaar in hoofdstuk 7 blijkt dat een volumestroom van 375 m^3 per regeneratie naar de biologische behandeling gaat. In totaal is dat 2.250 m^3 per dag ($6 \times 375 \text{ m}^3$). De regeneratievloei wordt vanuit een buffertank het biologische systeem ingepompt met een debiet van $94 \text{ m}^3/\text{h}$ ($2.250 \text{ m}^3/24\text{h}$).

Per dag moet 907 kg ammoniumstikstof kunnen worden omgezet. Het gewenste verwijderingsrendement van het biologische systeem is op 70-75% gesteld, dat betekent dat de ammoniumconcentratie in de regeneratievloei teruggebracht wordt van $562 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$ naar maximaal $160 \text{ mg NH}_4^+/\text{l}$ (te verwijderen $907 \text{ kg/d} / 2.250 \text{ m}^3/\text{d} = 403 \text{ mg/l}$; $562 \text{ mg/l} - 403 \text{ mg/l} = 159 \text{ mg/l}$). Een hoger rendement is natuurlijk mogelijk, maar dan is een grotere reactor nodig.

Afmetingen van de nitrificatie eenheid, hydraulische verblijftijd

De afmetingen zijn afhankelijk van de hoeveelheid om te zetten ammonium en de nitrificatiesnelheid. In tabel 46 staan de in de literatuur gevonden waarden voor de nitrificatiesnelheid bij goed functionerende nitrificerende systemen (85-90% verwijdering).

Tabel 46: Nitrificatiesnelheden voor verschillende slib-op-dragersystemen

bron	Nitrificatie-snelheid (kg $\text{NH}_4^+ - \text{N} / \text{m}^3 \cdot \text{d}$)	Temperatuur (°C)	Zuurstof-concentratie (mg O_2 / l)	Stikstofverwijderings-systeem
[Gisvold <i>et al.</i> , 1999]	0,55	11 - 17	6,5 - 11,5	nitrificerend filter
[Roest, 1996]	0,40 - 1,2	11 - 22	-	nitrificerend vastbed
[RWZI 2000, 1994b]	0,8	14 - 20	4	slib-op-drager, vast bed
[Lahav <i>et al.</i> , 1998a]	5	25	2 - 5	biofilm op zeoliet
[RWZI 2000, 1994a]	0,4 - 0,6	15		neerwaarts, vastbed
[RWZI 2000, 1994a]	1,0 - 1,5	15		opwaarts, vastbed
[RWZI 2000, 1994a]	1,8 - 2,0	15		drijvend bed (opwaarts)
[Halling-Sørensen <i>et al.</i> , 1993]	0,36	10	4 ¹⁾	nitrificerend filter
[Æsøy <i>et al.</i> , 1998]	0,4	15	5 - 8	Kaldnes slib-op-drager

¹⁾ aanbeveling

Bij 10 °C kan een nitrificatiesnelheid van 0,4 kg $\text{NH}_4^+ - \text{N} / \text{m}^3 \cdot \text{d}$ worden aangehouden. Dit houdt in dat voor de nitrificatie van 907 kg $\text{NH}_4^+ - \text{N} / \text{m}^3 \cdot \text{d}$ een volume van 2.300 kubieke meter nodig is (= 907 kgN / 0,4 kg $\text{NH}_4^+ - \text{N} / \text{m}^3 \cdot \text{d}$). De hydraulische verblijftijd is 1 dag (= 2.300 m³ / 2.250 m³/d).

Het is te overwegen om de regeneratievloeistof te verwarmen; de nitrificatiesnelheid gaat dan omhoog en het benodigde volume wordt kleiner. Bij een temperatuur van 22 °C is de nitrificatiesnelheid 1,2 kg N/m³.d. Het reactorvolume kan dan worden gereduceerd naar 756 m³ (907 kgN/1,2 kg N/m³.d). De energie die nodig is om per dag 2.250 m³ te verwarmen naar 22 °C is per jaar gelijk aan:

$$\begin{aligned} & \text{volume per jaar (m}^3/\text{j)} \times \text{dichtheid (kg/m}^3) \times \text{soortelijke warmte (J/kg.K)} \times \text{gem. temperatuurverschil (K)} \times (\text{kWh/J}) = \\ & 2.250 \times 365 \times 1.000 \times 4.180 \times (22-10)/2 \times (1/3,6)10^{-6} = 5.721.375 \text{ kWh/jaar} \end{aligned}$$

Met een kWh-prijs van f0,15 wordt dit f860.000 per jaar en is verwarming een dure oplossing. Een groter nitrificatievolume verdient de voorkeur.

Afmetingen van de denitrificatie eenheid en koolstofdosering

Bij de berekening van het volume van de denitrificerende reactor wordt een denitrificatiesnelheid van 1 kg $\text{NO}_3^- - \text{N} / \text{m}^3 \cdot \text{d}$ aangehouden bij 10 °C [RWZI 2000, 1994b]. De denitrificatiesnelheid voor een slib-op-dragersystemen is dus 2,5 keer zo hoog als de nitrificatiesnelheid. Voor de denitrificatie is een reactorinhoud van 907 m³ nodig (907 kgN/d/1 kgN/m³.d). De hydraulische verblijftijd wordt 9,7 uur (= 24 × [907 m³/2.250 m³/d]).

In een KMT-reactor moet het dragermateriaal in beweging worden gehouden. In de nitrificatietank gebeurt dit met de beluchting, in een denitrificatietank met roerders. Uit testen is gebleken [Flygt Publications, 1999] dat onderwater propellers met 4 kWh-motoren en een propellerblad van 1,8 m hiervoor geschikt zijn.

Omdat het brijn geen koolstofbron bevat, moet deze kunstmatig worden toegevoegd. Als koolstofbron voor denitrificatie wordt methanol (CH₃OH) gekozen. De minimale koolstof-stikstof verhouding voor denitrificatie is 2,5. Er is vanuit gegaan dat 1 kg methanol 1 kg BZV levert. Per dag is voor de denitrificatie van 907 kg stikstof dus 2.268 kg methanol nodig. Dit is

gelijk aan 2.834 liter methanol per dag of 1.035 m³ methanol per jaar (de dichtheid van methanol is 0,8 kg/l).

Volume van de regeneratievloeistof

Vanwege de lange verblijftijd van de regeneratievloeistof in de biologische stap kan de te behandelen regeneratievloeistof niet direct deelnemen aan het regeneratieproces. Het volume regeneratievloeistof dat in omloop is wordt groter dan het in appendix D berekende reservoirvolume van 1764 m³. Dit volume neemt toe met 2300 m³ in de nitrificatietank en 907 m³ in de denitrificatietank. In totaal is dus (1764 + 2.300 + 907 =) 4.971 m³ in het systeem aanwezig, waarvan 2250 m³ per dag wordt behandeld.

Zuurstofgehalte en zuurstofbehoefte

Van biofilmsystemen is bekend dat de zuiveringscapaciteit groter is naarmate het zuurstofgehalte in de reactor hoger is. Als minimaal zuurstofgehalte kan 4 mgO₂/l aangehouden worden hetgeen een hogere zuurstoftoevoervermogen vereist van het beluchtingssysteem dan bij een actiefslibinstallatie.

Het totale zuurstofverbruik (OV in kgO₂/d) voor nitrificatie (geen omzetting van organisch materiaal) is 4,57 gram zuurstof per gram ammoniumstikstof. De OV voor 907 kgN/d is dan 4.145 kgO₂/d (=907 kgN × 4,57 kgO₂), oftewel 173 kgO₂ per uur.

Hieruit is de OC-waarde (Oxygenation Capacity, zuurstoftoevoervermogen van het beluchtingssysteem) voor praktijkomstandigheden te berekenen:

$$\alpha \cdot OC = OV \cdot p \cdot \frac{C_s}{C_s - C}$$

met: OV = zuurstofverbruik = 4.145 kgO₂/d

α = overdrachtscoëfficiënt van het beluchtingssysteem, met deze factor wordt de theoretische OC-waarde omgerekend naar praktijkomstandigheden. Voor bellenbeluchting geldt een α -factor van 0,7 – 0,9 afhankelijk van de reinheid van het water. Omdat regeneratievloeistof relatief “schoon” is wordt gekozen voor α = 0,9.

p = de piekfactor voor variatie in aanvoer; gangbare waarden zijn 1,1 – 1,5. Omdat er een zeer constante aanvoer van brijn is naar het systeem, geldt hier p = 1,0.

C_s = verzadigingsconcentratie van zuurstof bij de temperatuur van het water. Hier wordt uitgegaan van C_s = 11,3 mgO₂/l bij 10 °C.

C = zuurstofconcentratie van het water tijdens nitrificatie, deze wordt gesteld op 4 mg O₂/l.

Invullen geeft:
$$OC = \left[4.145 \cdot 1 \cdot \frac{11,3}{(11,3 - 4)} \right] / 0,9 = 7.129 \text{ kgO}_2 / \text{d}$$

of 297 kgO₂ per uur en 2602 tonO₂ per jaar.

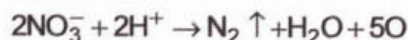
Het energieverbruik van bellenbeluchting is te berekenen aan de hand van het zuurstofinbrengrendement, dit bedraagt 2 - 3 kgO₂/kWh voor actief slib en 3 - 4 kgO₂/kWh voor schoon water. Voor het relatief schone brijn wordt uitgegaan van een rendement van 3 kgO₂/kWh. Het energieverbruik van de beluchters wordt 2.376 kWh/d, het jaarlijkse energieverbruik 867,4 MWh/j en de jaarlijkse energiekosten (15 cent per kWh) f 130.107--.

Æsøy [Æsøy *et al.*, 1998] en Lahav [Lahav *et al.*, 1998a] geven aan dat het de moeite waard is om te beluchten met pure zuurstof omdat dan hogere nitrificatiesnelheden worden gehaald. Het volume zuurstof dat in het water moet worden gebracht is bovendien kleiner dan het volume in te brengen lucht voor het bereiken van dezelfde zuurstofconcentratie. Beluchting met pure zuurstof is echter over het algemeen duurder dan met lucht.

Nitrificatie



Denitrificatie



Uit de bovenstaande reactievergelijkingen blijkt dat per mol genitrificeerd ammoniumstikstof twee mol waterstofionen ontstaat; bij de denitrificatie wordt per mol gedenitrificeerd nitraatstikstof één mol waterstofionen verbruikt. Waterstofionen kunnen geneutraliseerd worden door natronloog aan het water toe te voegen. Bekend is dat nitrificeerders het best functioneren bij een pH van 8-8,5, maar dat gewinning aan lagere pH's mogelijk is (tot circa 6,5) [Halling-Sørensen *et al.*, 1993].

Er zijn twee procesconfiguraties mogelijk:

- a) De pH-daling in de nitrificatietank wordt geheel gecompenseerd door de dosering van natronloog. Tijdens de denitrificatie stijgt de pH hetgeen voordelig is voor de regeneratie bij ionenwisseling en het bespaart chemicaliën bij de volgende nitrificatie. Nadeel is de verhoging van de natriumconcentratie in de regeneratievloeistof.
- b) Met de denitrificatie kan de pH-daling gedeeltelijk worden tegengegaan; de overige waterstofionen moeten worden geneutraliseerd door de dosering van bijvoorbeeld natronloog. Zodra gebruik wordt gemaakt van de waterstofconsumptie door de denitrificatie, moet er een recirculatie tussen de nitrificatie- en denitrificatietank plaatsvinden. Gebeurt dit niet, dan kan de pH in de nitrificatietank te hard dalen waardoor het proces stagneert. Om een hoog rendement te halen moet de recirculatie ratio hoog zijn (ammoniumionen komen anders "onbehandeld" in de denitrificatietank en het effluent terecht). Dit kost pompenergie maar spaart chemicaliën. Omdat het regeneratievloeistof betreft dat indirect weer wordt gerecirculeerd en omdat het rendement niet hoog hoeft te zijn (75%) is deze procesconfiguratie hier een alternatief.

Ad a)

Per genitrificeerde mol ammoniumstikstof ontstaan 2 mol H^+ en bij de pH-correctie wordt per 1 mol H^+ 1 mol NaOH verbruikt. Voor de dagelijks te nitrificeren ammonium (907 kgN/d) is het natronloogverbruik:

$$907 / 14 \times 2 \times 40 = 5.200 \text{ kgNaOH/d}$$

(molgewicht N = 14 g/mol, molgewicht NaOH = 40 g/mol)

(per jaar is het verbruik: $5.200 \times 365 = 1.892 \cdot 10^3 \text{ kgNaOH/j}$)

dit is equivalent aan:

$$5.200 \times 23 / 40 = 2.980 \text{ kgNa}^+/\text{d}$$

(molgewicht Na^+ = 23 g/mol)

dit is equivalent aan:

$$2.980 \times 58,5 / 23 = 7.580 \text{ kgNaCl/d}$$

(molgewicht NaCl = 58,5 g/mol)

In appendix D is uitgerekend dat het zoutverbruik voor de ionenwisseling 4.390 kgNaCl/d of 1.725 kgNa⁺/d is (uitwisseling en lekverlies). Deze hoeveelheid zou in zijn geheel vervangen kunnen worden door het natrium afkomstig van natronloogdosering nodig voor pH-controle (2.980 kgNa⁺/d). Echter, de regeneratievloeistof wordt dan per dag belast met een extra hoeveelheid Na⁺-ionen gelijk aan 1.255 kg Na⁺/d (=2.980 kg Na⁺/d - 1.725 kg Na⁺/d). Het natriumgehalte van de regeneratievloeistof zou dan stijgen met 250 mgNa⁺/l per dag (1.260 kg/4.971 m³). Binnen enkele dagen kan het natriumgehalte dan dus tot een voor de bacteriën onaanvaardbaar niveau stijgen (te hoge ionsterkte).

Ad b)

Voor alternatief b) wordt het zoutverbruik gehalveerd, omdat de neutralisatie van H^+ -ionen voor de helft door de denitrificatie gebeurt (65 kmol). Het loogverbruik komt daarmee op:
 $907 / 14 \times 40 = 2.590 \text{ kgNaOH/d}$

(molgewicht N = 14 g/mol, molgewicht NaOH = 40 g/mol)

(per jaar is het verbruik: $2.590 \times 365 = 946 \cdot 10^3 \text{ kgNaOH/j}$)

dit is equivalent aan:

$2.590 \times 23 / 40 = 1.490 \text{ kgNa}^+/\text{d}$ (molgewicht $\text{Na}^+ = 23 \text{ g/mol}$)

dit is equivalent aan:

$1.490 \times 58,5 / 23 = 3.790 \text{ kgNaCl/d}$ (molgewicht NaCl = 58,5 g/mol)

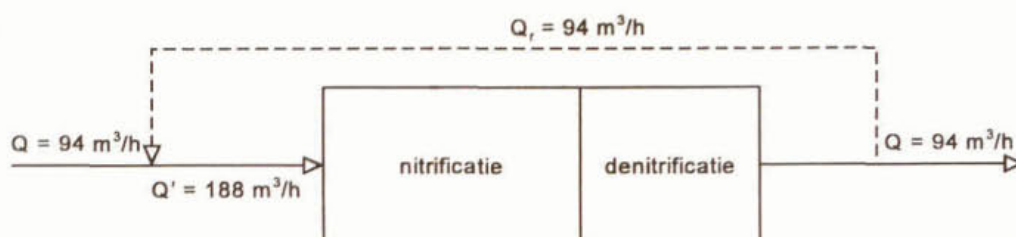
Hieruit blijkt dat voor het grootste deel in de natriumbehoefte, nodig voor de regeneratie, kan worden voorzien door dosering van natronloog bij de pH-controle. Voor regeneratie (uitwisseling en lekverliezen) is $1.725 \text{ kgNa}^+/\text{d}$ nodig; hiervan wordt $1.490 \text{ kgNa}^+/\text{d}$ toegevoegd bij pH-controle. Per dag moet nog ($1.725 \text{ kg} - 1.490 \text{ kg} =$) 235 kg Na^+ worden toegevoegd aan de regeneratievloestof, dit kan door per dag 600 kg NaCl te doseren ($235 \times 58,5/23$).

De zoutlast in het effluent is ook uit te rekenen:

natrium: $1.725 \text{ kgNa}^+/\text{d} / 19.500 \text{ m}^3/\text{d} = 88 \text{ mgNa}^+/\text{l}$

chloride: $600 \text{ kgNaCl/d} \times (35,5 \text{ gCl/mol} / 58,5 \text{ gNaCl/mol}) / 19.500 \text{ m}^3/\text{d} = 19 \text{ mgCl}^-/\text{l}$

Omdat het rendement van het proces maar 75% hoeft te zijn kan de recirculatiefactor (R) laag zijn. Gekozen is voor een ratio $R=1$; 50% van het effluent wordt teruggeleid naar het begin van de nitrificatie (vergelijk nanitrificatie op rwzi Rya [TU Delft, 1999]). Dit is een schatting. In figuur 66 staat het schema weergegeven.



Figuur 66: Schematische weergave van het nitrificatie-denitrificatieproces met recirculatiefactor $R = 1$.

$$Q' = Q + Q_r = Q \cdot (1 + R)$$

met: Q = aanvoer van brijn, c.q. afvoer van effluent ($94 \text{ m}^3/\text{h}$)

Q_r = hoeveelheid recirculatiewater ($94 \text{ m}^3/\text{h}$)

Q' = gecombineerde aanvoer van brijn en recirculatiewater ($188 \text{ m}^3/\text{h}$)

$R = Q_r/Q$ = recirculatiefactor (-)

In overweging genomen dat chemicaliënbesparing en het beheersbaar houden van de zoutconcentraties in de regeneratievloestof het belangrijkste zijn, wordt gekozen voor het laatstgenoemde systeem (b). Een nadeel is de extra pompenergie voor de recirculatie.

Zoutconcentratie, ionsterkte

In appendix E is uitgerekend dat de ionsterkte van een oplossing van 20 gNaCl/l in leidingwater een ionsterkte heeft van 365 mmol/l . Zoals eerder vermeld in hoofdstuk 5, zijn bacteriën gevoelig voor hoge zoutconcentraties, of liever gezegd, hoge ionsterktes van het water. Het is bekend dat nitrificeerders kunnen nitrificeren bij zoutgehaltes van 30 gNaCl/l (zeewater), de

vergelijkbare ionsterkte is dan circa 0,5 mol/l. Volgens Sumino [Sumino *et al.*, 1997] kunnen nitrificeerders nitrificeren tot ammoniumgehalten van circa 1.000 mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /l, nitraatgehaltenes van 1.500–10.000 mg $\text{NO}_3^- - \text{N}$ /l hinderen nitrificatie niet volgens Lahav [mondelinge mededeling]. Door Glass [Glass *et al.*, 1999] is onderzoek gedaan naar denitrificatie van afvalwater met een hoog nitraatgehalte en hoog zoutgehalte. Hieruit bleek dat denitrificeerders slechter denitrificeren wanneer het nitraatgehalte boven 2700 mg $\text{NO}_3^- - \text{N}$ /l stijgt of de ionsterkte hoger is dan 3 mol/l (vergelijkbaar met 84 gNaCl/l in zuiver water). Nitrificatie is blijkbaar het meest gevoelig voor de ionsterkte en de zoutconcentratie van het te behandelen water, maar minder gevoelig voor de nitraatconcentratie.

De ammonium- en nitraatconcentratie van het te behandelen brijn zijn niet hoog (562 mg $\text{NH}_4^+ - \text{N}$ /l). Door regeneratie neemt de (kat)ionsterkte van het water echter toe, dit is in hoofdstuk 6 onderzocht voor de concentraties van kalium, calcium en magnesium. De toename van deze ionen in de regeneratievloeistof per cyclus is:

kalium: 13 mg/l
calcium: 24 mg/l
magnesium: 1 mg/l

Dit is weliswaar gemeten voor een regeneratievloeistof met een natriumconcentratie van 39 gNa⁺/l (100 gNaCl); er wordt hier echter aangenomen dat dit ook geldt bij lagere zoutgehalten. De natriumconcentratie voor biologische regeneratie is continu 8 gNa⁺/l (20 gNaCl/l).

De verversing van de regeneratievloeistof is berekend op 30 m³ per dag, dit is 0,6% van het totale in omloop zijnde volume regeneratievloeistof van 4.971 m³. Na 166 dagen is alle regeneratievloeistof één keer verversd, door verversing blijven de concentraties op een gegeven moment stabiel en nemen niet steeds toe. Het aantal regeneraties na 166 dagen is 6 st/d × 166 = 996, ongeveer 1000. Na duizend regeneraties zijn de kationengehaltenes in de oplossing maximaal:

kalium:	13.000	mg/l	13/39	= 0,33 mol/l	(molgewicht K = 39 g/mol)
calcium:	24.000	mg/l	24/40	= 0,60 mol/l	(molgewicht Ca = 40 g/mol)
magnesium:	1.000	mg/l	1/24	= 0,04 mol/l	(molgewicht Mg = 24 g/mol)
natrium:	8.000	mg/l	8/23	= 0,35 mol/l	(molgewicht Na = 23 g/mol)

De anionengehaltenes zijn moeilijk in te schatten, per dag wordt naast 2.590 kg NaOH ook 600 kg NaCl gedoseerd (= 364 kg Cl⁻). OH⁻ verdwijnt bij pH-correctie, chloride blijft in de oplossing achter. De chlorideconcentratie na 166 dagen kan dan toenemen met (166 d × 364 kg =) 60.440 kg, in 4.971 m³ wordt de concentratie dan 12 kgCl⁻/m³ = 12 gCl⁻/l, oftewel 0,34 molCl⁻/l.

De ionensterkte I van de oplossing wordt dan:

$$I = 1/2 [(0,33 \cdot 1^2 + 0,60 \cdot 2^2 + 0,04 \cdot 2^2 + 0,35 \cdot 1^2) + (0,34 \cdot (-1)^2)] = 1,8 \text{ mol/l}$$

Deze ionsterkte is in ieder geval niet te hoog voor denitrificatie; voor nitrificatie is moeilijk een uitspraak te doen op grond van de ionsterkte, omdat niet bekend is bij welke ionsterkte nitrificatie wordt belemmerd. Qua zoutgehalte is nitrificatie mogelijk; het totale zoutgehalte blijft in ieder geval 20 gNaCl/l (8 gNa⁺/l + 12 gCl⁻/l) en neemt niet toe. Het kalium- en calciumgehalte nemen daarentegen wel behoorlijk toe. Bij zulke hoge concentraties is het zeer wel mogelijk dat calciumcarbonaat neerslaat waardoor extra slib wordt gevormd.

Slibgroei en nabehandeling

Aangroei van de biomassa en op termijn het loslaten van biofilm kan tot verstoppingen leiden (biofilters) en/of tot een verhoogd gehalte van zwevende stof in het effluent. De nitrificerende biomassa produceert beduidend minder slib, theoretisch 0,11 kg biofilm per kg genitrificeerd N, dan de denitrificerende biomassa: 0,52–0,6 gds/g $\text{NO}_3^- - \text{N}_{\text{verwijderd}}$ [Halling-Sørensen *et al.*,

1993 en RWZI 2000, 1994b]. Voor de omzetting van 907 kg stikstof betekent dit een slibproductie van 100 kg nitrificatieslib (= $0,11 \text{ kgds/kgN} \times 907 \text{ kgN}$) en 500 kg denitrificatieslib (= $0,55 \text{ kgds/kgN} \times 907 \text{ kgN}$) per dag.

Dit slib komt uiteindelijk in het effluent terecht, hetgeen een zwevendestofgehalte van 0,267 kg per kubieke meter ($((100+500) \text{ kg} / 2250 \text{ m}^3/\text{d})$ zou geven of 267 mg/l. In de literatuur wordt echter beweerd dat de slibproductie meevalt (concentraties < 5 mgSS/l [RWZI 2000, 1994a en b]). De argumentatie is dat het slib aan de biofilm vast blijft zitten of wordt geadsorbeerd, waarbij het door hogere organismen wordt verteerd.

De waarheid ligt waarschijnlijk in het midden en er wordt vanuit gegaan dat wanneer biomassa van de drager afvalt (vaak door intensieve beluchting of de biofilm kan "ruien") deze uiteindelijk in het effluent terecht komt. De zwevendestof kan met een nabezinker worden afgevangen of met een snelfilter. Het slib is over het algemeen goed bezinkbaar. In biofilters hoopt het slib zich op en kan verstopping veroorzaken, de filters worden dan ook regelmatig (2 keer per dag) teruggespoeld. Dit spoelwater kan door een snelfilter worden behandeld of direct worden geloosd omdat het zwevendestofgehalte vrij laag is (25 mg/l).

Om zo weinig mogelijk regeneratievloeistof te verliezen, wordt het brijn door een nageschakeld snelzandfilter behandeld en niet met een nabezinker (deelstroombehandeling kan worden overwogen). Met een filtratiesnelheid van 20 m/h is het benodigde filteroppervlakte $4,7 \text{ m}^2$ ($94 \text{ m}^3/\text{h} / 20 \text{ m/h}$). Twee ronde in staal uitgevoerde filters, ieder met een inwendige diameter van 1,75 m (oppervlak $2 \times 2,4 \text{ m}^2$), volstaan. Een filterbedhoogte van 1 m is voldoende. Twee keer per dag worden de filters gedurende 10 minuten met een snelheid van 90 m/h teruggespoeld, in totaal is het spoelwatervolume $144 \text{ m}^3/\text{dag}$ ($2 \times 1/6 \times 90 \text{ m/h} \times 4,8 \text{ m}^3$). Dit volume wordt teruggevoerd naar het begin van de rwzi. De capaciteit van de spoelpomp $Q = 216 \text{ m}^3/\text{h}$ ($90 \text{ m/h} \times 2,4 \text{ m}^3$).

Bij het terugspoelen treden net als bij het ionenwisselingsproces verliezen van regeneratievloeistof op. Analooq aan het volumeverlies bij het ionenwisselingsproces (appendix D) kan worden uitgerekend dat per spoelbeurt per filter ongeveer 336 liter regeneratievloeistof verloren gaat, d.w.z. $1,34 \text{ m}^3$ per dag¹. Het zoutverlies daarbij is met 20 gNaCl/l ongeveer 27 kg/d en verwaarloosbaar.

Chemicaliënverbruik voor het slib-op-dragersysteem

Het chemicaliënverbruik als berekend in de voorgaande paragrafen wordt weergegeven in tabel 47.

Tabel 47: Chemicaliënverbruik bij de biologische brijnbehandeling.

		per dag	per jaar $\times 10^3$	kg ion/dag	equivalent kgNaCl/d
nitrificatie	zuurstof O_2	7.129 kg	2.602 kg	-	-
	NaOH	2.590 kg	946 kg	1.490 (Na+)	3.790
denitrificatie	methanol	2.268 kg	828 kg	-	-
		2.834 l	1.035 l	-	-

¹ Berekening per filter: $2,4 \times 1 = 2,4 \text{ m}^3$ filterbed; 40% poriën waarvan 10% gevuld achterblijft: $2.400 \times 0,4 \times 0,1 = 96 \text{ l}$; hierbij komt nog het laagje water van 10 cm dat op de bodem achterblijft: $0,1 \times 2,4 \times 1000 = 240 \text{ l}$; gezamenlijk $96 + 240 = 336 \text{ l}$; dit twee keer per dag: $2 \times 336 = 672 \text{ l}$ per dag per filter. Voor 2 filters: $2 \times 672 = 1344 \text{ l}$ per dag.

Nitrificatie en denitrificatie vinden plaats in een vloeistof die voor de bacteriën (op het stikstof na) erg voedselarm is. Het is mogelijk dat de bacteriën moeten worden “bijgevoerd” met fosfaten en sulfaten. Verwacht wordt dat de verschillende benodigde kationen (ijzer, mangaan, calcium, magnesium) in voldoende mate in de regeneratievloeistof voorkomen.

APPENDIX G BEREKENING VAN OPPERVLAKE, ENERGIE EN KOSTEN VOOR IONENWISSELING MET BRIJNBEHANDELING

1 OPPERVLAKE

Van een ionenwisselingsinstallatie, een fysisch-chemische brijnbehandeling met een strip- met scrubinstallatie en een biologische brijnbehandeling met een slib-op-dragersysteem is het ruimtegebruik berekend. Vanuit appendices D, E en F is het oppervlakte van de verschillende procesonderdelen berekend. Hierbij is uitgegaan van een gemiddelde bassindiepte van 3 tot 4 meter. Per voorraadtank en beluchtingsinstallatie (of blower) wordt 20 m² in rekening gebracht. Uiteindelijk is het totale netto oppervlak vermeerderd met 20% voor "overhead"-ruimte zoals looppaden. In tabel 48 wordt een overzicht gegeven van het ruimtebeslag.

Tabel 48: Samenvatting van het ruimtegebruik van een ionenwisselingsinstallatie en brijnbehandeling voor een rwzi van 100.000 i.e..

installatie	onderdeel	volume (m ³)	diepte (m)	oppervlakte (m ²)
ionenwisselaar	buffertank ¹⁾	1.400 / 1.764	3.5 / 4	400 / 441
	3 ionenwisselaars; 25m ² /st			75
	spoelwaterreservoir	300	4	75
	voorraadtank NaCl			20
	<i>subtotaal</i>			570 / 611
	20% overheadruimte			114 / 122
	TOTAAL			684 / 733
fysisch- chemische brijn- behandeling	buffertank	300	4	75
	2 striptorens; 10,8 m ² /st			22
	2 scrubtorens; 10,8 m ² /st			22
	4 voorraadtanks; 20m ² /st			80
	2 blowers; 20m ² /st			40
	<i>subtotaal</i>			239
	20% overhead ruimte			48
	TOTAAL			287
biologische brijn- behandeling	buffertank	400	4	100
	nitrificatiereactor	2300	4	575
	denitrificatiereactor	907	4	227
	snelfilter			5
	1 beluchting; 20m ² /st			20
	4 voorraadtanks; 20m ² /st			80
	<i>subtotaal</i>			1007
	20% overhead ruimte			201
	TOTAAL			1208

1) het ruimtebeslag van de buffertank is afhankelijk van het type brijnbehandeling, het eerste getal geldt voor de fysisch-chemische brijnbehandeling, het tweede getal voor de biologische brijnbehandeling.

Samenvattend

Ruimtebeslag van ionenwisseling met fysisch-chemische brijnbehandeling (stripinstallatie):

$$684 \text{ m}^2 + 281 \text{ m}^2 = 965 \text{ m}^2$$

Ruimtebeslag van ionenwisselaar met biologische brijnbehandeling (KMT-reactor):

$$733 \text{ m}^2 + 1208 \text{ m}^2 = 1941 \text{ m}^2$$

2 ENERGIE- EN CHEMICALIËNVERBRUIK

Het energieverbruik wordt procesonderdeel berekend (zie tabel 49). Voor kentallen voor het vermogen van diverse pompen, beluchtingspompen en blowers is gebruik gemaakt van gegevens van fabrikanten en literatuur [Grundfos, 1999; Sagberg *et al.*, 1999 en Piller, 1999]. De looptijd is afhankelijk van de functie van het onderdeel; een recirculatiepomp pompt continu terwijl bijvoorbeeld een spoelpomp een paar keer per dag 10 minuten pompt. De maximale looptijd per jaar is 8760 uur ($24 \text{ h} \times 365 \text{ d}$).

Tabel 49: Samenvatting van het energieverbruik van een ionenwisselingsinstallatie en brijnbehandeling voor een rwzi van 100.000 i.e.

installatie	onderdeel	vermogen (kW)	looptijd (h)	verbruik (kWh/j)
ionen- wisselaar	1 influentpomp, $Q=910 \text{ m}^3/\text{h}$, $H=9 \text{ m}$	50	8760	438.000
	1 regeneratievloestofpomp, $Q=625 \text{ m}^3/\text{h}$, $H=8 \text{ m}$	25	4380	109.500
	1 aanvoerpomp spoelwater, $Q=375 \text{ m}^3/\text{h}$, $H=2 \text{ m}$	9	8760	78.840
	1 spoelwaterpomp, $Q=1500 \text{ m}^3/\text{h}$, $H=9 \text{ m}$	75	365	27.375
	1 pomp ammoniummeting, $Q=0,01 \text{ m}^3/\text{h}$, $H=2 \text{ m}$	0,5	8760	7.380
TOTAAL				658.095
fysisch- chemische brijn- behandeling	1 pomp buffertank, $Q=62,5 \text{ m}^3/\text{h}$, $H=15 \text{ m}$	7,5	8760	65.700
	3 chemicaliënpompen, $Q=0,042 \text{ m}^3/\text{h}$, $H=1 \text{ m}$	1,2	8760	31.536
	2 blowers, $Q=78.000 \text{ m}^3/\text{h}$	93	8760	1.629.360
	1 circulatiepomp $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $Q=0,4 \text{ m}^3/\text{h}$, $H=15 \text{ m}$	3,5	8760	30.660
	1 proceswaterpomp, $Q=0,4 \text{ m}^3/\text{h}$, $H=2 \text{ m}$	1,2	2190	2.628
TOTAAL				1.759.884
biologische brijn- behandeling	2 pompen buffer + recirculatie, $Q=94 \text{ m}^3/\text{h}$, $H=5 \text{ m}$	3	8760	52.560
	2 chemicaliënpompen, $Q=0,042 \text{ m}^3/\text{h}$, $H=1 \text{ m}$	1,2	8760	21.024
	1 spoelpomp, $Q=436 \text{ m}^3/\text{h}$, $H=3 \text{ m}$	20	122	2.433
	1 beluchting (zie appendix F)			867.400
	2 roerders	4	8760	70.080
TOTAAL				1.013.497

Samenvattend

Energieverbruik van ionenwisselaar met fysisch-chemische brijnbehandeling (stripinstallatie):

$$658.095 \text{ kWh/j} + 1.759.884 \text{ kWh/j} = 2.417.979 \text{ kWh/j}$$

Energieverbruik van ionenwisselaar met biologische brijnbehandeling (KMT-reactor):

$$658.095 \text{ kWh/j} + 1.013.497 \text{ kWh/j} = 1.671.592 \text{ kWh/j}$$

Het chemicaliënenverbruik voor het ionenwisselingsproces en de fysisch-chemische en biologische brijnbehandeling zijn samen te stellen uit de gegevens in appendices D, E en F. Tabel 50 geeft een overzicht en een kostenplaatje van het chemicaliënenverbruik.

Tabel 50: Samenvatting van het chemicaliënverbruik van een ionenwisselingsinstallatie en brijnbehandeling voor een rwzi van 100.000 i.e..

installatie	chemicaliën		volume (m ³ /j)	dichtheid (kg/m ³)	massa (ton/j)	prijs (f/ton)	kosten (f/j)
ionenwisseling met fysisch-chemische brijnbehandeling ¹⁾	NaCl	natriumchloride			2272	200	454.400
	NaOH	30% natronloog (9,8M)	362	1300	471	270	127.062
	HCl	30% zoutzuur (10M)	301	1300	391	250	97.825
	H ₂ SO ₄	100% zwavelzuur (18M)	438	1840	806	250	201.480
	TOTAAL						880.767
ionenwisseling met biologische brijnbehandeling	NaCl	natriumchloride			219	200	43.800
	NaOH	30% natronloog (9,8M)			946	270	255.420
	CH ₃ O	methanol			828	400	331.200
	H						
	TOTAAL						630.420

1) Bij de fysisch-chemische brijnbehandeling wordt ammoniumsulfaat geproduceerd (331 tonN/j), volgens [STOWA, 1995c] kan dit bij verkoop f130,- per ton N opleveren, in totaal f43.000,- per jaar. Omdat niet zeker is dat een afzetmarkt wordt gevonden, is de opbrengst pro memoria (PM) meegenomen.

Uit tabel 50 blijkt dat de biologische brijnbehandeling wat chemicaliënkosten betreft ongeveer 30% goedkoper is dan de fysisch-chemische brijnbehandeling.

3 KOSTEN

De kosten zijn onderverdeeld in vaste kosten en exploitatiekosten. De kosten van het ionenwisselingsproces, van de fysisch-chemische brijnbehandeling en van de biologische brijnbehandeling zijn apart bepaald. De kentallen voor de kostenberekeningen zijn verzameld uit de volgende literatuur: [RWZI 2000, 1994a], [RWZI 2000, 1994b], [STOWA, 1998], [Dijk *et al.*, 1999c], [Nieuwenhuijzen, 1996] en [Sagberg *et al.*, 1999] en door navraag bij leveranciers en ingenieursbureaus. De kostenberekening is opgedeeld in verschillende posten:

a) Investeringskosten

1) grondkosten

2) bouwkosten:

civiele werken (C)

electrotechnische werken (E)

mechanische werken (M)

automatisering (A)

a.3 bijkomende kosten:

inrichtingskosten

voorbereidings- en begeleidingskosten

overige bijkomende kosten

bouwrente

BTW

b) Exploitatiekosten

b.1 vaste kosten

b.2 energiekosten (incl. water en chemicaliën)

b.3 onderhoudskosten

b.4 administratieve beheerskosten

b.5 specifieke bedrijfskosten

Ad a)

Voor de grondkosten geldt dat deze locatieafhankelijk zijn, in deze berekening worden ze pro memoria (PM) meegenomen. De bijkomende kosten zijn uit te drukken in een percentage van de bouwkosten, hiervoor is 60% aangehouden. (globaal: inrichtingskosten 2%, voorbereidings- en begeleidingskosten 30,5%, bouwrente 10%, BTW 17,5%)

Ad b)

De vaste kosten bestaan uit drie posten: rente, afschrijving en overige vaste kosten

- rente: 5,5%
- afschrijving : 30 jaar voor civiele werken
15 jaar voor electrotechnische- mechanische werken
- overige vaste kosten

De vaste kosten zijn berekend met de annuïteitenformule:

$$A = I \cdot \frac{r \cdot (1+r)^n}{(1+r)^n - 1}$$

met: A = jaarlijkse vaste kosten (f)

I = investeringskosten (f)

r = rentevoet (%)

n = afschrijvingstermijn (j)

de annuïteit voor 30 jaar met rentevoet 5,5% = 0,069

de annuïteit voor 15 jaar met rentevoet 5,5% = 0,10

De onderhoudskosten worden berekend als een percentage van de investeringskosten:

- bouwkosten civiel (C): 0,5 %, tenzij anders vermeld
- bouwkosten mechanisch (M): 2 %
- bouwkosten electrotechnisch (E): 4 %
- inrichtingskosten: 10 %

Administratieve beheerskosten (boekhouding) bedragen ongeveer 10% van de som van de vaste kosten, de energiekosten en de onderhoudskosten.

Specifieke bedrijfskosten zijn personeel (f80.000,-- per werknemer per jaar) en laboratoriumkosten.

Investeringskosten voor ionenwisseling

De investeringskosten voor ionenwisseling staan uitgewerkt in tabel 51.

Tabel 51: Samenvatting van de investeringskosten van een ionenwisselingsinstallatie voor een rwzi van 100.000 i.e..

post	onderdeel	type kosten	investering (f)
a.1	grondkosten		PM
a.2	bouwkosten	civiele werken (C)	2.300.000
		mechanische werken (M)	1.200.000
		electrotechnische werken (E)	500.000
		automatisering (A)	500.000
		vulling ionenwisselaars ¹⁾	1.250.000
	<i>subtotaal</i>		<i>5.750.000</i>
a.3	bijkomende kosten	60% van a.2	3.450.000
	totale investering		9.200.000

¹⁾ gerekend is met een levensduur van het chabaziet van 6 jaar, per civiele levensduur van 30 jaar zijn dit 5 vullingen à f250.000,-- per vulling (188 m³).

Exploitatiekosten voor ionenwisseling

De exploitatiekosten voor ionenwisseling op jaarbasis staan uitgewerkt in tabel 52.

Tabel 52: Samenvatting van de exploitatiekosten van een ionenwisselingsinstallatie voor een rwzi van 100.000 i.e..

post	onderdeel	type kosten	exploitatiekosten (f/j)
b.1	vaste kosten	C + vulling (annuïteit 0,069)	244.260
		E+M+A (annuïteit 0,10)	219.180
b.2	energiekosten	energie (zie tabel 49)	98.715
		chemicaliën ¹⁾	-
b.3	onderhoudskosten		
	civiele werken	0,5% van a.2 civiel	11.500
	mechanische werken	2% van a.2 mechanisch	24.000
	electrotechnische werken	4% van a.2 electrotechnisch	20.000
	automatisering	4% van a.2 automatisering	20.000
	inrichting	10% van 2/60×a.4	11.500
	<i>subtotaal</i>		<i>649.155</i>
b.4	administratieve beheerskosten	10% van b.1 + b.2 + b.3	64.916
b.5	specifieke bedrijfskosten	0,5 persoon	40.000
	totale exploitatiekosten		754.071

¹⁾ De chemicaliënkosten zijn verdisconteerd in de chemicaliënkosten van de fysisch-chemische en biologische brijnbehandeling.

Investeringskosten van de fysisch-chemische brijnbehandeling (stripinstallatie)

De investeringskosten voor een strip- en scrubinstallatie worden afgeleid uit enkele praktijkvoorbeelden, weergegeven in tabel 53. De investeringskosten kunnen op basis van het debiet vergeleken worden met bestaande installaties volgens de volgende vuistregel (6/10-regel):

$$\text{kosten}_2 = \text{kosten}_1 \cdot \left(\frac{\text{afmeting}_2}{\text{afmeting}_1} \right)^{0,6} \quad [\text{Schweitzer, 1997}]$$

Het gewenste debiet is 70 m³/h. Omdat de beschouwde installaties in verschillende jaren gebouwd zijn worden de investeringskosten omgerekend naar het jaar 2000. Als indexcijfer is 1,03 aangenomen.

Tabel 53: Investeringskosten voor stripinstallaties inclusief scrubbers.

parameter ▽	installatie ▶	rwzi Ellinge (Zweden) 1)	rwzi VEAS (Noorwegen) 2)	Tahoe Truckee (USA) 3) 4)	Upper Occoquan (USA) 3) 4)
debiet	(m ³ /h)	15	35	41	164
investerings-kosten	(f)	2.500.000	2.200.000	3.500.000	4.400.000
kosten volgens vuistregel (bij 62,5 m ³ /h)	(f)	5.900.000	3.100.000	4.500.000	2.500.000
bouwjaar		1992	1997	1982	1982
prijsstijging	(%)	27	9	70	70
investeringskosten in 2000	(f)	7.500.000	3.400.000	7.700.000	4.200.000

1) [Eliasson, 1995]

2) [Sagberg *et al.*, 1999]

3) [Liberti, 1982]

4) bouwjaar onbekend, als bouwjaar is het jaar van publicatie van het artikel gekozen.

Uit tabel 53 blijkt dat een kleinere installatie niet noodzakelijkerwijs duurder hoeft te zijn. Sagberg [Sagberg *et al.*, 1999] voorspelt dat een verdubbeling van de VEAS-installatie naar 70 m³/h en 388 tonN/j ongeveer f1.600.000 gaat kosten, waarmee de totale prijs van deze installatie neerkomt op f3.800.000. De “verdubbelde” VEAS-installatie wordt hier als uitgangspunt genomen omdat het een recent gebouwde installatie is en qua grootte overeenkomt met de in dit rapport gedimensioneerde installatie (63 m³/h, 331 tonN/j).

De investeringskosten voor een stripinstallatie (+ scrubbers) worden geschat op f4,15 miljoen.

Exploitatiekosten van de fysisch-chemische brijnbehandeling (stripinstallatie)

De exploitatiekosten voor een stripinstallatie op jaarbasis staan uitgewerkt in tabel 54. Hoewel Sagberg [Sagberg *et al.*, 1999] een indicatie geeft van de operationele kosten zijn deze eigenlijk niet direct te vergelijken omdat verschillende chemicaliën worden gebruikt, de VEAS-installatie vaak moet worden gespoeld met zoutzuur i.v.m. kalkafzetting en electriciteitsprijzen in Noorwegen ongeveer de helft van die in Nederland zijn. De levensduur van een stripinstallatie is niet bekend. Omdat met extreme pH en veel mechanische/geautomatiseerde/electrotechnische onderdelen gewerkt wordt, wordt voor de levensduur van een stripinstallatie 15 jaar aangenomen.

Tabel 54: Samenvatting van de exploitatiekosten voor een stripinstallatie aansluitend op een ionenwisselingsinstallatie voor een rwzi van 100.000 i.e..

post	onderdeel	type kosten	exploitatiekosten (f)
b.1	vaste kosten	totale investering, annuïteit 0,1	415.000
b.2	energiekosten	energie (zie tabel 49)	263.983
		chemicaliën (zie tabel 50)	881.494
b.3	onderhoudskosten ¹⁾	monstername, analyse, onderhoud	120.000
	<i>subtotaal</i>		<i>1.680.477</i>
b.4	administratieve beheerskosten	10% van b.1 + b.2 + b.3	168.050
b.5	specifieke bedrijfskosten	0,5 persoon	40.000
	totale exploitatiekosten		1.888.527

¹⁾ [Sagberg *et al.*, 1999]: hfl 60.000.- voor 1 combinatie van striptoren + scrubber

Investeringskosten van de biologische brijnbehandeling (KMT-reactor)

Voor de kostenraming van het biologische brijnbehandelingssysteem wordt gebruik gemaakt van schattingen aan de hand van [STOWA, 1998] en [RWZI 2000, 1994a]. Qua bouw is de KMT-reactor een combinatie van een hoogbelast actiefslibstelsysteem (betonnen bakken, intensieve beluchting) en een slib-op-dragersysteem (dragermateriaal). Tabel 55 geeft een overzicht van de investeringskosten van de biologische brijnbehandeling inclusief effluentfilter.

Tabel 55: Samenvatting van de investeringskosten voor een KMT-reactor.

onderdeel		type kosten	eenheden	eenheidsprijs ¹⁾ (f)	investering (f)
KMT-reactor	• buffertank	C+E+M	400 m ³	450	180.000
	• nitrificatiereactor	C	2300 m ³	450	1.035.000
		E+M	2300 m ³	300	690.000
	• denitrificatiereactor	C	907 m ³	450	408.150
		E+M	907 m ³	300	272.100
	• vulmateriaal totaal		2245 m ³	800	1.796.000
	<i>subtotaal KMT-reactor</i>				
effluentfilter	• filter	C	4,8 m ²	8.500	40.800
		E+M	4,8 m ²	8.000	38.400
	<i>subtotaal effluentfilter</i>				
totale investering					4.460.450

¹⁾ Eenheidsprijzen zijn inclusief bijkomende kosten.

De kosten voor civiele werken (C) bedragen 35% van het totaal, die van electrotechnische en mechanische werken (E+M) bedragen 25% en het drager materiaal staat voor 40% van de totale investeringskosten.

De exploitatiekosten van een biologisch brijnbehandelingssysteem op jaarbasis staan in tabel 56. De levensduur van het dragermateriaal wordt ingeschat op 15 jaar. De energie- en chemicaliënkosten zijn afgeleid uit tabellen 49 en 50.

Tabel 56: Samenvatting van de exploitatiekosten van een KMT-reactor aansluitend op een ionenwisselingsinstallatie voor een rwzi van 100.000 i.e..

voor een PWZ van 100.000 L/s				
post	onderdeel		type kosten	kosten (hfl)
b.1	vaste kosten	KMT-reactor	C (annuïteit 0,069)	105.500
			E+M (annuïteit 0,10)	104.820
			dragermateriaal (annuïteit 0,10)	178.930
		effluentfilter	C (annuïteit 0,069)	2.810
			E+M (annuïteit 0,10)	3.825
b.2	energiekosten	KMT-reactor	energie (zie tabel 49)	152.025
			chemicaliën (zie tabel 50)	630.420
		effluentfilter	2×2=4 spoelingen/dag @ f1,50	2.190
b.3	onderhoudskosten	KMT-reactor	0,5% van C	7.670
			1,5% van E+M	15.780
			1,5% van vulmateriaal	26.940
		effluentfilter	1,0% van C + 2,0% van E+M	1.180
		subtotaal		
b.4	administratieve beheerskosten		10% van b.1 + b.2 + b.3	123.209
b.5	specifieke bedrijfskosten		0,5 persoon	40.000
totale exploitatiekosten per jaar				1.395.299

Tabel 57 geeft een totaal overzicht van de investerings- en exploitatiekosten voor elke combinatie van ionenwisseling en brijnbehandeling.

Tabel 57: Totaal overzicht van investerings- en exploitatiekosten.

ionenwisseling met:			fysisch-chemische brijnbehandeling	biologische brijnbehandeling
investerings- kosten	ionenwisselaar	(f)	9.200.000	9.200.000
	brijnbehandeling	(f)	4.150.000	4.460.450
	totaal	(f)	13.350.000	13.660.450
exploitatie- kosten	ionenwisselaar	(f/j)	754.071	754.071
	brijnbehandeling	(f/j)	1.888.527	1.395.299
		(f/j)	2.642.598	2.149.370
	totaal	(f/m ³)	0,37	0,30
		(f/kgN)	8,00	6,50

Voor wat betreft de investeringskosten ontlopen beide alternatieven elkaar niet veel. De jaarlijkse exploitatiekosten liggen voor het alternatief met biologische brijnbehandeling echter zo'n 20% lager.

