

ZWAVEL IN DE RWZI



RAPPORT

2011
21

ZWAVEL IN DE RWZI

AUTOTROFE DENITRIFICATIE EN ZWAVELTERUGWINNING ALS
ZUIVERINGSTECHNIEK VOOR RWZI'S - EEN HAALBAARHEIDSTUDIE

RAPPORT

2011

21

ISBN 978.90.5773.530.1



Publicaties van de STOWA kunt u bestellen op www.stowa.nl

COLOFON

UITGAVE Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer
Postbus 2180
3800 CD Amersfoort

PROJECTUITVOERING

A. Dekker, Witteveen+Bos
H.W.H. Menkveld, Witteveen+Bos
P.G.B. Hermans Witteveen+Bos
M.A.C. Panjer, Witteveen+Bos
G.P. 't Lam, Witteveen+Bos

BEGELEIDINGSCOMMISSIE

M. Oosterhuis, Waterschap Regge en Dinkel
E. van Rekswinkel, Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden
L.D. Korving, NV Slibverwerking Noord-Brabant
M.C.M. van Loosdrecht, TU Delft
J. Huisman, Paques
J. Kappelhof, Waternet
C.A. Uijterlinde, STOWA

DRUK Kruyt Grafisch Adviesbureau

STOWA STOWA 2011-21

ISBN 978.90.5773.530.1

COPYRIGHT De informatie uit dit rapport mag worden overgenomen, mits met bronvermelding. De in het rapport ontwikkelde, dan wel verzamelde kennis is om niet verkrijgbaar. De eventuele kosten die STOWA voor publicaties in rekening brengt, zijn uitsluitend kosten voor het vormgeven, vermenigvuldigen en verzenden.

DISCLAIMER Dit rapport is gebaseerd op de meest recente inzichten in het vakgebied. Desalniettemin moeten bij toepassing ervan de resultaten te allen tijde kritisch worden beschouwd. De auteurs en STOWA kunnen niet aansprakelijk worden gesteld voor eventuele schade die ontstaat door toepassing van het gedachtegoed uit dit rapport.

SAMENVATTING

Door de Europese Kaderrichtlijn Water (KRW) zal een aantal rioolwaterzuiveringen (rwzi's) in 2015 aan strengere effluenteisen moeten voldoen onder meer voor stikstof. In sommige van deze rwzi's kan dit niet worden gehaald, bijvoorbeeld door: een lage BZV/N verhouding, verdergaande voorbezinking of een matig presterende zuivering. In die gevallen zal verdergaande stikstofverwijdering met aanvullende zuiveringstechnologie noodzakelijk zijn.

Aanvullende nitraatverwijdering vraagt om extra CZV of een efficiënter gebruik van het beschikbare CZV. De inzet van autotrofe denitrificatie maakt dit mogelijk. Bij autotrofe denitrificatie kan zwavel als elektrondonor worden gebruikt. Voor aanvullende heterotrofe denitrificatie is het gangbaar om een externe C-bron zoals methanol te doseren. De nadelen hiervan zijn veiligheidsrisico's en kosten. Voor zwavel gelden deze nadelen minder. Ook is zwavel, zeker wanneer een interne stroom kan worden gebruikt, duurzamer.

Dit onderzoek is uitgevoerd om de zwavelstromen op een rwzi in kaart te brengen en de haalbaarheid van autotrofe denitrificatie in de rwzi te verkennen. Daarnaast is onderzocht of het zwavelgehalte in slib en daarmee de aan zwavel gerelateerde slibverwerkingskosten kunnen worden verlaagd.

STOICHIOMETRIE, SNELHEID EN SLIBPRODUCTIE

Denitrificatie met gereduceerd zwavel (elementair zwavel of sulfide) heeft als eindproduct sulfaat en stikstofgas. Andere opgeloste gereduceerde zwavelvormen komen in rwzi's niet significant voor. Denitrificatie vraagt relatief minder zwavel dan methanol omdat zwavel meer gereduceerd is. Ook heeft autotrofe denitrificatie een tot 3 keer lagere slibproductie dan heterotrofe denitrificatie. Het totale CZV verbruik voor heterotrofe denitrificatie is circa 4,9 kg CZV/kg N, voor autotrofe denitrificatie met zwavel (sulfide of elementair zwavel) circa 3,9 kg CZV/kg N. Dit komt overeen met 3,2 kg methanol/kg N, 2,3 kg zwavel/kg N en 1,8 kg sulfide/kg N.

Autotrofe denitrificatie met sulfide verloopt theoretisch net zo snel als heterotrofe denitrificatie. Bij elementair zwavel is dat anders. Omdat elementair zwavel niet oplost is er in feite sprake van een biomassa op drager systeem. De reactiesnelheid met elementair zwavel wordt bepaald door de diffusie van nitraat door de biofilm om de zwavelkorrel. Kleinere zwavelkorrels hebben een groter specifiek oppervlak en geven dus bij dezelfde hoeveelheid zwavel een sneller proces dan grotere korrels.

Sulfidevorming vindt plaats onder strikt anaerobe omstandigheden. Bij de aanwezigheid van sulfaat wint sulfidevorming van methaanproductie bij de competitie om vetzuren (niet om methanol), voornamelijk door de hogere groeisnelheid van sulfaatreducerders, substraat-affiniteit en vrije-energieopbrengst. De slibopbrengst van sulfaatreductie is met 0,05 tot 0,1 kg VSS/kg BZV laag. Door deze lage slibproductie is autotrofe denitrificatie via sulfaatreductie met circa 4,1 kg CZV/kg N efficiënter dan heterotrofe denitrificatie.

ZWAVEL IN DE RWZI

De rwzi kent verschillende zones. Theoretisch wordt in een anaerobe zone voornamelijk sulfide verwacht, in de anoxische zone een combinatie van sulfide en sulfaat en in de aerobe zone hoofdzakelijk sulfaat. Uit de metingen op rwzi Hengelo blijkt dat sulfaat overal in de zuivering verreweg de belangrijkste zwavelcomponent is en dat significante sulfidevrachten nergens voorkomen. Een geschikte zwavelbron voor denitrificatie moet dus van buiten de rwzi komen danwel specifiek worden geproduceerd uit het op de rwzi aanwezige sulfaat of gebonden zwavel. Naast deze opgeloste vorm wordt ook een deel van het zwavel chemisch of organisch gebonden. Voornamelijk defosfatering in de rwzi of sulfide bestrijding in de slibgisting door middel van ijzerdosering leidt tot chemische neerslag van ijzermonosulfide. In organisch slib is zwavel met circa 1 gewichtsprocent aanwezig als celmateriaal. Verder komt H₂S vrij tijdens de slibgisting wat vervolgens in het rookgas van de gasmotor kan worden teruggevonden als SO_x. Het vastgelegde zwavel (in biomassa of met ijzer) wordt afgevoerd naar de centrale slibverwerking. In de slibverwerking wordt door verbranding vrijwel alle zwavel omgezet in SO_x, het restant blijft in het as. De SO_x in het rookgas van de slibverwerking is daar een belangrijke kostencomponent.

VOORGAANDE ONDERZOEKEN

Autotrofe denitrificatie is vanaf circa 1970 onderwerp van onderzoek. In de meeste studies is het in een nageschakeld filter met zwavelkorrels toegepast. Daarnaast is gewerkt aan de toepassing van opgelost sulfide in een wervelbed reactor of als directe dosering aan een rwzi. Op de dosering na zijn alle studies gericht op de behandeling van hoog geconcentreerde stikstofstromen met een laag debiet. De voornaamste conclusies zijn dat:

- 1 zwavelfilters een aantal operationele problemen kennen die met regelmatige spoeling en menging opgelost kunnen worden;
- 2 de hydraulische belasting van zwavelfilters aanzienlijk lager is dan die van heterotrofe zandfilters;
- 3 de dosering van een sulfiderijke afvalstroom kansrijk is.

Uit labschaalproeven en theorie blijkt dat autotrofe en heterotrofe denitrificatie in een rwzi gelijktijdig kunnen verlopen.

VERLAGING VAN ZWAVELGEHALTE IN SLIB

Een apart scenario is doorgerekend om het zwavelgehalte in slib te verlagen. Bij dit scenario wordt de sulfideproductie en afgifte naar het biogas gestimuleerd en wordt het sulfide in het biogas op de rwzi zelf behandeld. Hiermee stijgen de kosten voor biogasbehandeling maar dalen de kosten van ijzerdosering aan de slibgisting en bij de centrale slibverwerking. Uit de economische verkenning blijkt dat zwavelvrachten tot 1,5 kg S/dag voordeliger met actiefkool behandeling uit het biogas kunnen worden gehaald dan met chemische vastlegging in de slibgisting. Dit geldt ook voor zwavelvrachten vanaf 4,5 kg S/dag met biologische gasbehandeling. Deze bevindingen zijn van toepassing in het scenario waar biogasbehandeling moet worden geïnstalleerd of vervangen. En ook binnen de grenzen van de rwzi. Wanneer al een ijzerdoseerinstallatie is geïnstalleerd, die niet vervangen hoeft te worden, kunnen de investeringen in biogasbehandeling niet op redelijke termijn worden terugverdiend door de besparing op de operationele kosten van ijzerdosering en slibverwerking.

SCENARIO'S

Op basis van de proceseigenschappen, literatuur en metingen zijn 3 scenario's voor de toepassing van autotrofe denitrificatie opgesteld die verder zijn uitgewerkt. De scenario's zijn:

- 1 gecombineerde sulfaatreductie en autotrofe denitrificatie; omdat sulfaat de enige significante opgeloste zwavelform op een rwzi is en denitrificatie via sulfaatreductie efficiënter is dan heterotrofe denitrificatie;
- 2 sulfide dosering aan de anoxische zone; uitgaande van een sulfiderijke afvalwaterstroom zoals opgewerkt Spent Sulfur Caustic (SSC). Dit is een alkalische sulfideoplossing uit de petrochemische industrie;
- 3 autotrofe denitrificatie in een nageschakeld filter; dit is de enige variant waarmee elementair zwavel kan worden ingezet voor autotrofe denitrificatie in een rwzi.

De scenario's 1 en 2 zijn vergeleken met methanol dosering aan de anoxische zone, verder is scenario 3 nog vergeleken met een heterotroof denitrificerend filter.

RESULTATEN

Er is een technologisch ontwerp opgesteld, waarvan de kosten zijn berekend. Het resultaat laat zien dat de chemicaliën- en slibverwerkingskosten van de scenario's met autotrofe denitrificatie vergelijkbaar zijn met heterotrofe denitrificatie. Uit de afweging van de technische haalbaarheid en de totale kosten blijkt dat het scenario met sulfidedosering het meest kansrijk is. Een nageschakeld autotroof denitrificerend filter is een factor 2 duurder dan een heterotroof filter door het grotere benodigd oppervlak. De toepassing van het scenario met sulfaatreductie in de rwzi is complex omdat een strikt anaerobe zone noodzakelijk is, waardoor slibretentie vereist is.

CONCLUSIES

- 1 op een gangbare rwzi is onvoldoende sulfide aanwezig voor autotrofe denitrificatie, daarom moet zwavel extern worden aangevoerd of specifiek on-site worden geproduceerd;
- 2 uitgaande van een situatie waarin geïnvesteerd moet worden in nieuwe zwavelbehandelings-technologie kunnen kosten worden bespaard in de slibverwerkingsketen door het toepassen van biogasbehandeling in plaats van ijzerdosering aan de slibgisting. De zwavelvracht in het biogas is bepalend voor de haalbaarheid;
- 3 autotrofe denitrificatie kan bereikt worden door sulfide dosering in de anoxische zone of in een nageschakelde elementair zwavelbedreactor;
- 4 bij sulfidedosering of een zwavelbedreactor neemt het sulfaatgehalte in het effluent toe;
- 5 het doseren van een sulfiderijke afvalstroom zoals opgewerkt Spent Sulfur Caustic heeft de grootste potentie. Sulfidegehalte, transport van deze reststroom en opwerking bepalen de haalbaarheid bij een specifieke rwzi;
- 6 het gebruik van elementair zwavel in een filterbed is een factor 2 duurder dan een heterotroof filter.

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. Dat zijn alle waterschappen, hoogheemraadschappen en zuiveringsschappen en de provincies.

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 inventarisaties van de behoefte 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 6,5 miljoen euro.

U kunt de STOWA bereiken op telefoonnummer: 033 - 460 32 00.

Ons adres luidt: STOWA, Postbus 2180, 3800 CD Amersfoort.

Email: stowa@stowa.nl.

Website: www.stowa.nl

SUMMARY

Due to the European Water Framework Directive (WFD) many wastewater treatment plants (WWTP's) will have to comply to more stringent effluent quality demands (for, amongst others, nitrogen) by 2015. Some WWTP's will not be able to reach these new standards due to an inadequate BOD/N ratio which can be caused by advanced pre-treatment or an underperforming main treatment. In these cases nitrogen removal will have to be enhanced by interference in the main process or adding a water treatment stage.

Enhanced nitrogen removal requires additional COD or more effective use of the already available COD. For enhanced heterotrophic denitrification it is common to use an external carbon source, such as methanol. The drawbacks of using methanol are the safety risks and costs. With autotrophic denitrification sulfur can be used as an electron donor. In general sulfur does not have the disadvantages of methanol. Moreover, when an internal stream with reduced sulfur can be used this option is more sustainable.

This research is executed to explore the sulfur cycles within a WWTP and to determine the feasibility of using autotrophic denitrification. Another goal is to explore the opportunities for reduction of the sulfur content in sewage sludge and thus the sulfur related costs during sludge incineration.

STOICHIOMETRIE, RATE AND SLUDGE PRODUCTION

Denitrification with reduced sulfur (elemental sulfur or sulfide) yields sulfate and nitrogen gas as final products. The main nitrate reduction routes studied in this report make use of elemental sulfur or sulfide. Other dissolved and reduced sulfur compounds do not occur significantly in a WWTP. Denitrification with sulfur requires less electron donor than with methanol because sulfur is more reduced. Also, the autotrophic denitrification sludge yield is up to a factor 3 lower than heterotrophic denitrification. Therefore the total COD use for heterotrophic denitrification is about 4,9 kg COD/ kg N, and autotrophic denitrification with sulfur (sulfide or elemental sulfur) only 3,9 kg COD/ kg N. This equals 3,2 kg methanol/ kg N, 2,3 kg elemental sulfur/ kg N and 1,8 kg sulfide/ kg N.

The reaction rate of autotrophic denitrification with sulfide is comparable to heterotrophic denitrification. The reaction rate of autotrophic denitrification with elemental sulfur is dominated by biofilm kinetics, because elemental sulfur does not dissolve. As a consequence an active biofilm will develop on the particles' surface, therefore it can be regarded a biofilm-on-carrier process. Clearly smaller grains have a higher specific surface area and therefore a higher conversion rate compared to larger grains when the same amount of sulfur is used.

Sulfate reduction occurs under strictly anaerobic conditions. In the presence of a sufficiently high sulfate concentration this sulfide production will win the competition for fatty acids (not for methanol) from methane producing bacteria. This is predominantly caused by the higher growth rate, substrate affinity and free energy yield. The sludge production of sulfate reduction is low, 0,05-0,1 kg VSS/ kg BOD. Due to this low sludge yield combined sulfate reduction and autotrophic denitrification is, with 4,1 kg COD/ kg N, more efficient than heterotrophic denitrification.

SULFUR IN A WWTP

The WWTP consist of different zones. In the anaerobic zone one would theoretically expect the presence of sulfide, in the anoxic zone a combination of sulfide and sulfate and in the aerobic zone mainly sulfate. However; measurements at WWTP Hengelo show that sulfate is the major sulfur compound in every zone of the WWTP and that significant sulfide concentrations do not occur. Therefore, sulfide appears not to be available in sufficient loads to generate autotrophic denitrification and as a consequence sulfide has to be obtained from an external source or has to be produced on-site. Besides, not all sulfide will be available due to chemical binding by iron salts that are used for chemical P-removal. Organic sludge contains about 1 weight percent sulfur as cell material. Furthermore H₂S will be released during sludge digestion which will end up in the off-gas of the CHP as SO_x. The captured sulfur (in biomass or as iron sulfide) is transported to the central sludge treatment plant. During sludge incineration practically all sulfur will be converted to SO_x and a fraction remains in the ash. The SO_x in the off-gas of sludge incineration is an important cost factor.

PREVIOUS STUDIES

Autotrophic denitrification has been subject to studies since the 1970's. Most applications were denitrification in a packed bed reactor with sulfur grains. Also work has been done to study the potential of denitrification by sulfide application in a fluidized bed reactor or by direct dosage to a WWTP. Except for sulfide dosage, all researches focus on highly concentrated waste streams with a low flow, where WWTP's conditions are low concentrations and a high flow. De main conclusions are:

- 1 sulfur packed bed reactors have operational problems which can only be solved by frequent flushing and mixing of the filter bed;
- 2 the hydraulic load of sulfur packed bed reactors is significantly lower than that of heterotrophic sand filters;
- 3 dosage of concentrated sulfide waste stream provides opportunities.

Based on bench tests and the theory, autotrophic and heterotrophic denitrification can occur simultaneously in one reactor.

REDUCTION OF SULFUR CONTENT IN SLUDGE

A separate scenario was evaluated for reduction of the sulfur content in sludge. This scenario aims at the production of free sulfide and release to biogas, followed by biogas treatment on-site. This will increase the costs of biogas treatment on-site, but reduce costs of iron dosage and central sludge incineration. The economic evaluation shows that sulfur loads up to 1,5 kg S/day can be removed more cost effective by biogas treatment using activated carbon than by chemical fixation in the sludge digester. The same holds for sulfur loads from 4,5 kg S/day and onward using biological biogas treatment. These findings hold for scenarios where biogas treatment has to be installed or replaced. And within the borders of the WWTP. When an iron dosage installation is already present the pay-back time for biogas treatment is too long.

SCENARIOS

Based on the process properties, literature and measurements 3 scenarios for the application of autotrophic denitrification were developed and elaborated. These scenarios are:

- 1 combined sulfate reduction and autotrophic denitrification; because sulfate is the only significant dissolved sulfur compound on a WWTP and denitrification through sulfate reduction is more efficient than heterotrophic denitrification;
- 2 sulfide dosage to the anoxic zone; assuming a highly concentrated sulfide waste stream is available, such as modified Spent Sulfur Caustic (SSC). This is an alkaline sulfide solution from, amongst others, the petrochemical industry;
- 3 autotrophic denitrification in a post-treatment filter, this is the only concept through which elemental sulfur can be used for autotrophic denitrification in a WWTP.

The scenarios 1 and 2 have been compared with methanol dosage in the anoxic zone, scenario 3 has been compared with heterotrophic denitrifying sand filter.

RESULTS

The technological design and cost calculations show that the chemical and sludge treatment costs of scenarios with autotrophic denitrification are, on average, comparable to the costs of heterotrophic denitrification. Considering technical feasibility and costs, the scenario with sulfide dosage is most promising. A sulfur packed bed reactor is twice as expensive as a heterotrophic denitrifying sand filter because of the larger surface area needed. Application of the scenario with sulfate reduction in a WWTP is complex because this requires a strict anaerobic zone and therefore sludge retention methods.

CONCLUSIONS

- 1 In a regular WWTP sulfide is insufficiently available for autotrophic denitrification, therefore a sulfur source has to be imported or specifically produced on-site;
- 2 costs can be reduced in the sludge processing chain by using biogas treatment instead of iron dosage to the sludge digestion
- 3 autotrophic denitrification can be achieved by sulfide dosage or in a sulfur packed bed reactor;
- 4 the effluent sulfate concentration will increase when sulfide dosage or a sulfur packed bed reactor is applied;
- 5 dosage of a sulfide containing waste stream has the largest potential for implementation of autotrophic denitrification. Sulfide concentration, transport distance and -costs and upgrading/treatment costs determine the feasibility for a specific WWTP;
- 6 a sulfur packed bed reactor is a factor 2 more expensive than a heterotrophic denitrifying sand filter.

DE STOWA IN BRIEF

The Foundation for Applied Water Research (in short, STOWA) is a research platform for Dutch water controllers. STOWA participants are all ground and surface water managers in rural and urban areas, managers of domestic wastewater treatment installations and dam inspectors.

The water controllers avail themselves of STOWA's facilities for the realisation of all kinds of applied technological, scientific, administrative legal and social scientific research activities that may be of communal importance. Research programmes are developed based on requirement reports generated by the institute's participants. Research suggestions proposed by third parties such as knowledge institutes and consultants, are more than welcome. After having received such suggestions STOWA then consults its participants in order to verify the need for such proposed research.

STOWA does not conduct any research itself, instead it commissions specialised bodies to do the required research. All the studies are supervised by supervisory boards composed of staff from the various participating organisations and, where necessary, experts are brought in.

The money required for research, development, information and other services is raised by the various participating parties. At the moment, this amounts to an annual budget of some 6,5 million euro.

For telephone contact number is: +31 (0)30-2321199.

The postal address is: STOWA, P.O. Box 8090, 3503 RB, Utrecht.

E-mail: stowa@stowa.nl.

Website: www.stowa.nl.

ZWAVEL IN DE RWZI

INHOUD

	TEN GELEIDE	
	SAMENVATTING	
	STOWA IN HET KORT	
	SUMMARY	
	STOWA IN BRIEF	
1	INTRODUCTIE	1
	1.1 Aanleiding	1
	1.2 Doelstelling	1
	1.3 Leeswijzer	2
2	THEORIE	3
	2.1 Biologische processen	3
	2.1.1 Autotrofe denitrificatie	3
	2.1.2 Sulfaat reductie	8
	2.1.3 Heterotrofe denitrificatie	9
	2.2 Zwavelvormen	9
	2.3 Zwavel in de rwzi	11
	2.3.1 Riolen	12
	2.3.2 Anaerobe zone	12
	2.3.3 Anoxische zone	13
	2.3.4 Aeroob	13
	2.3.5 Slibontwatering, gisting en verwerking	13
	2.3.6 IJzertzout dosering	14
	2.3.7 Selectie voorbeeld rwzi	14
3	ONDERZOCHE TOEPASSINGEN	15
	3.1 Praktijksysteem Montferland	15
	3.1.1 Filter bedrijf	15
	3.1.2 Operationele aandachtspunten	16
	3.1.3 Aanbevelingen	16

3.2	Filters en wervelbedreactoren op labschaal	17
3.3	Dosering van elementair zwavel of sulfide	17
3.3.1	Elementair zwavel	17
3.3.2	Sulfide	21
3.3.3	Het SANI proces	21
4	MEETRESULTATEN	22
4.1	rwzi Hengelo	22
4.1.1	Kenmerken	22
4.1.2	Hydraulische- en zwavelbalans	23
4.1.3	Meetresultaten zwavelbalans	24
4.1.4	Interpretatie gegevens rwzi Hengelo	27
4.2	Labonderzoek	27
5	VERLAGEN VAN ZWAVELGEHALTE IN UITGEGIST SLIB	29
5.1	Inleiding	29
5.2	Kostenberekening biogasbehandeling	29
5.3	Resultaten kosten en baten analyse	30
5.3.1	Aanpassing aan zwavelbehandeling nodig, scenario 1	30
5.3.2	Aanpassing aan zwavelbehandeling niet nodig, scenario 2	32
5.3.3	Besparen op de ijzerdosering	33
5.4	Conclusie	34
6	SCENARIO'S	35
6.1	Vervallen scenario's	35
6.2	Scenario's	35
6.2.1	Gecombineerde sulfaatreductie en autotrofe denitrificatie	35
6.2.2	Doseren van sulfide in de anoxische zone	36
6.2.3	Autotrofe denitrificatie in een nageschakeld filter	36
6.2.4	Heterotrofe denitrificatie door C-bron dosering	37
6.3	Technologische en economische uitgangsparameters	37
6.3.1	Toelichting financiële uitgangspunten	40
6.4	Technologisch ontwerp en kosten	40
6.4.1	Gecombineerde sulfaatreductie en autotrofe denitrificatie	40
6.4.2	Sulfide dosering aan de anoxische zone	40
6.4.3	Autotrofe denitrificatie in een nageschakeld filter	41
6.4.4	Heterotrofe denitrificatie	42
6.5	Kostenvergelijking	42
6.5.1	Chemicaliën- en slibverwerkingskosten	43
6.5.2	Totale kosten	43
7	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	44
7.1	Conclusie	44
7.2	Aanbevelingen	44
8	REFERENTIES	45
	BIJLAGEN	
I	REGELGEVING SULFAATLOZINGEN	51
II	STAPPENSHEMA'S LOZINGSTOETS	55
III	TOELICHTING BIJ DE UITGANGSPARAMETERS	59
IV	EXPERIMENTEN AUTOTROFE DENITRIFICATIE EN SULFAATREDUCTIE	63
V	BATCHEXPERIMENT AUTOTROFE DENITRIFICATIE MET SULFIDE	67
VI	KOSTENBEREKENINGEN ZWAVELBEHANDELING	79

1

INTRODUCTIE

1.1 AANLEIDING

Door de Europese Kaderrichtlijn Water (KRW) zal een aantal rioolwaterzuiveringen (rwzi's) in 2015 aan strengere effluenteisen moeten voldoen. Bij een lage CZV/N verhouding, verdergaande voorbezinking of een matig presterende zuivering kan de nieuwe effluenteis vaak niet worden gehaald. Daarom zal verdergaande stikstofverwijdering met een extra zuiveringsmethode in veel gevallen noodzakelijk zijn. Als gekozen wordt voor de conventionele verbetering van de stikstofverwijdering volgens de heterotrofe route, dan is het nodig om een externe koolstofbron (C-bron) te doseren aan het proces. In dat geval wordt meestal uitgegaan van methanol of van alternatieven als azijnzuur.

Het gebruik van een externe C-bron leidt niet alleen tot extra kosten, ook scoort het negatief bij de beoordeling op duurzaamheidsaspecten (onder andere: energie, CO₂ balans, chemicaliëngebruik, etc.). Ook zijn veiligheidsmaatregelen noodzakelijk. Methanol is brandgevaarlijk, toxisch en vormt bij kamertemperatuur onder alle omstandigheden een explosief mengsel. Bij een methanolconcentratie groter dan 9 % moeten strenge veiligheidsmaatregelen worden genomen zoals veiligheidszones en explosievrije apparatuur. Vanwege deze risico's en mitigerende maatregelen heeft deze toepassing van methanol een slecht imago. Ook leidt het gebruik van een externe C-bron tot extra biomassa productie, bij autotrofe denitrificatie is de biomassa productie relatief laag, ook ten opzichte van methanol.

Een alternatief voor heterotrofe denitrificatie is autotrofe denitrificatie op basis van zwavel. Deze techniek wordt nog niet toegepast bij communale afvalwaterbehandeling. Voor deze denitrificatieroute is geen C-bron nodig. In plaats daarvan worden gereduceerde zwavelvormen zoals sulfide en elementair zwavel als elektrondonor gebruikt. Deze technologie kan kostenbesparingen opleveren als de benodigde zwavelvorm uit de zwavelkringloop van de bestaande rwzi kan worden gewonnen of zwavel als restproduct kan worden toegepast. Zwavel heeft lagere veiligheidsrisico's en ook heeft autotrofe denitrificatie, zeker bij gebruik van een interne stroom, een gunstigere Ausgangssituatie voor de evaluatie van de duurzaamheidsaspecten. De daadwerkelijke duurzaamheid is geen onderwerp van dit onderzoek; in deze studie wordt de technische en economische haalbaarheid verkend.

1.2 DOELSTELLING

Deze studie heeft de volgende doelstellingen, te weten:

- het in kaart brengen van de zwavelstromen in een rwzi;
- het verkennen van de haalbaarheid en toepassingsvorm van autotrofe denitrificatie als zuiveringstechniek voor rwzi's;
- het verkennen van mogelijkheden en concepten om het zwavelgehalte in zuiveringsslib te verlagen.

1.3 LEESWIJZER

In hoofdstuk 2 wordt een inleiding gegeven op de processen door de stoichiometrie, slibproductie, slibbelasting en kinetiek toe te lichten. In hetzelfde hoofdstuk wordt ook een theoretische beschouwing gegeven over zwavelvormen en stromen in een rwzi. Vervolgens komen in hoofdstuk 3 de eerder onderzochte toepassingen aan bod en daaruit worden de lessen gedestilleerd die van toepassing zijn op deze studie. Om de zwavelvormen en zwavelstromen in een rwzi te bepalen en om vast te stellen of deze interessant zijn voor autotrofe denitrificatie wordt in hoofdstuk 4 het resultaat van de zwavelanalyse op een rwzi gepresenteerd. In hoofdstuk 5 wordt de mogelijkheid om het zwavelgehalte in zuiveringsslib te verlagen toegelicht. De kennis uit de hoofdstukken 2, 3 en 4 wordt in hoofdstuk 6 gecombineerd voor het opstellen en het doorrekenen van concepten voor de toepassing van autotrofe denitrificatie in de rwzi. Tot slot worden in hoofdstuk 7 de conclusies getrokken en aanbevelingen gedaan.

2

THEORIE

Nitraatverwijdering kan plaatsvinden via een heterotroof of autotroof proces. Bij heterotrofe denitrificatie wordt organisch koolstof geoxideerd met nitraat waardoor micro-organismen voorzien worden van energie voor celonderhoud en -opbouw. Bij autotrofe denitrificatie met zwavel wordt geen koolstof maar een gereduceerde anorganische verbinding gebruikt (sulfide of elementair zwavel).

2.1 BIOLOGISCHE PROCESSEN

De relevante biologische processen voor deze studie naar de toepassing van autotrofe denitrificatie in de communale waterzuivering zijn autotrofe denitrificatie en sulfaatreductie. Deze processen worden toegelicht in paragraaf 2.1.1 en 2.1.2. Het belang om autotrofe denitrificatie toe te lichten spreekt voor zich. Omdat door sulfaatreductie in de anaerobe zones van een rwzi en in het rioolstelsel sulfide wordt gevormd is ook dit proces toegelicht. De haalbaarheid van autotrofe denitrificatie wordt getoetst aan heterotrofe denitrificatie. Daarom wordt dit proces in paragraaf 2.1.3 kort toegelicht.

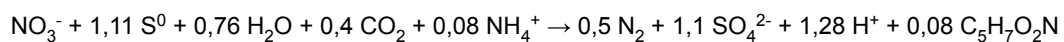
2.1.1 AUTOTROFE DENITRIFICATIE

Onder anoxische omstandigheden kan nitraat worden gereduceerd tot stikstof met als elektronen-donor gereduceerd zwavel. Bekende vormen van gereduceerd zwavel zijn (waterstof) sulfide, elementair zwavel en thiosulfaat. Een organisme dat autotroof kan denitrificeren is *Thiobacillus Denitrificans* [1] die in principe goed kan gedijen in een rwzi.

REACTIEVERGELIJKINGEN

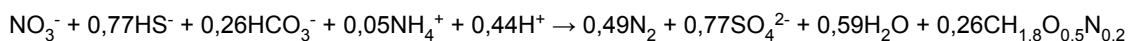
In de literatuur worden twee vergelijkingen beschreven voor nitraatreductie op basis van elementair zwavel. De meest gebruikte vergelijking bevat ammonium voor celgroei, vergelijking 2.1 [1], de andere bevat nitraat (niet weergegeven). Omdat de stoichiometrische verhoudingen in deze vergelijkingen gelijk zijn en ammonium in een communale waterzuivering (rwzi) altijd aanwezig is wordt in deze rapportage vergelijking 2.1 aangenomen wanneer elementair zwavel als elektronen-donor dient.

VERGELIJKING 2.1



Wanneer in plaats van elementair zwavel sulfide als elektronen-donor wordt gebruikt geldt vergelijking 2.2 [2].

VERGELIJKING 2.2



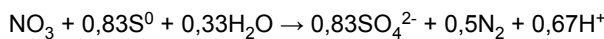
Het grootste verschil tussen beide vergelijkingen is:

- autotrofe denitrificatie op basis van elementair zwavel resulteert in de productie van protonen en werkt dus verzurend;
- bij het gebruik van sulfide worden protonen juist geconsumeerd;
- per mol verwijderd nitraat is minder sulfide nodig (0,77 mol) dan zwavel (1,11 mol), denitrificatie met sulfide leidt dan ook tot een lagere sulfaatproductie.

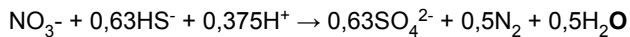
Hoewel de bovenstaande vergelijkingen geen fosfaat bevatten is dit nodig voor slibgroei. In rwzi's is voldoende fosfaat voorhanden. Dit geldt ook voor micronutriënten. Deze aspecten worden daarom verder buiten beschouwing gelaten.

Als biomassa productie buiten beschouwing blijft geldt vergelijking 2.3 en vergelijking 2.4, opgesteld op basis van [2]. Stoichiometrische berekening in dit rapport zijn aan de hand van deze verkorte reacties gedaan. Slibproductie wordt bepaald aan de hand van de in theorie gevonden specifieke slibopbrengsten. Met de vergelijkingen kan het zwavelverbruik, de sulfaatproductie en de zuurproductie of -consumptie worden bepaald per gram verwijderd nitraatstikstof. Deze getallen zijn opgenomen in tabel 2.1

VERGELIJKING 2.3



VERGELIJKING 2.4



TABEL 2.1

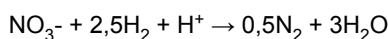
STOICHIOMETRISCHE MASSABALANS AUTOTROFE DENITRIFICATIE

elektron donor	g NO ₃ -N	g S	g SO ₄	g of mol H ⁺
Elementair zwavel	-1	-1,90	+5,69	+0,048
Sulfide	-1	-1,44	+4,32	-0,027

Zoals weergegeven in tabel 2.1 neemt het sulfaatgehalte in het effluent toe als gereduceerde zwavelvormen worden ingezet voor denitrificatie die niet al in de waterlijn aanwezig zijn zoals zwavel uit biogas, slib, afgas of van een externe bron. Of sulfaat in het effluent een probleem is hangt af van het ontvangende water. Wanneer effluent direct wordt geloosd op sulfaatrijk water, bijvoorbeeld zeewater waar sulfaat met gemiddeld 2,7 g/l aanwezig is, zal dit geen probleem vormen. In bijlage I is uitgewerkt hoe een extra sulfaatlozing van een rwzi zich verhoudt tot de vigerende regelgeving en welke sulfaat effluentconcentratie in de praktijk toelaatbaar is.

Naast gereduceerd zwavel kan ook waterstof in een autotroof denitrificerend proces als elektron donor dienen. Deze omzetting is weergegeven in vergelijking 2.5 [3].

VERGELIJKING 2.5



Voor toepassing op een rwzi is dit geen optie; ten eerste komen bruikbare concentraties en hoeveelheden waterstof niet voor op een rwzi. Ten tweede is waterstof zeer explosief, waardoor het niet veiliger is dan methanol. Om die redenen wordt autotrofe denitrificatie op basis van waterstof in deze studie buiten beschouwing gelaten.

SLIBPRODUCTIE

Autotrofe denitrificatie biedt naar verwachting voordelen ten opzichte van heterotrofe denitrificatie met methanoldosering. Zwavel is veiliger dan methanol en het verbruik ligt ook zonder slibgroei lager. Daarbij heeft autotrofe denitrificatie een lagere slibproductie. De range van gerapporteerde slibproducties bij autotrofe denitrificatie is 0,2-0,5 g VSS/g $\text{NO}_3\text{-N}$ [4,5]. Bij heterotrofe denitrificatie ligt de slibproductie een factor 2-3 hoger [2].

REACTIESNELHEID MET SULFIDE

Sulfide is goed beschikbaar voor biologische processen omdat het een opgeloste zwavelvorm is. Bij sulfide kan daarom de snelheid worden omgerekend naar een slibbelasting. Omzettingssnelheden bij het gebruik van elementair zwavel kunnen met biofilmkinetiek worden berekend. Dit wordt verderop toegelicht.

Vrijwel alle beschreven reactiesnelheden zijn onderzocht bij industriële afvalwaterstromen. Hiervoor geldt vaak een kleiner debiet met een hoog nitraat- en sulfidegehalte en een hogere temperatuur ten opzichte van communaal afvalwater. De haalbare nitraatreductiesnelheden bij autotrofe denitrificatie zijn, net zoals bij elk ander biologisch proces, afhankelijk van de samenstelling van het medium en omgevingsfactoren. Daarom zijn de resultaten niet direct te vertalen naar snelheden die kunnen worden bereikt in een rwzi. Voor deze studie worden de hieronder beschreven snelheden gehanteerd als bovengrens.

Bij een onderzoek naar de toepassing van autotrofe denitrificatie met sulfide bij Gist-Brocades te Delft¹ [6] is bij een fluidized bed reactor een maximale denitrificatiecapaciteit vastgesteld van circa 0,2 kg $\text{NO}_3\text{-N/kg VSS.dag}^{-1}$. Zonder fluidized bed groei was dit 0,08 kg $\text{NO}_3\text{-N/kg VSS.dag}^{-1}$. Het organisch stofgehalte van de reactor was 25 g/l. In een andere studie werd een maximale snelheid voor denitrificatie met sulfide bepaald op circa 0,4 g $\text{NO}_3\text{-N/g VSS.dag}$ [7]. Bijbehorende maximale slibbelasting ligt op circa 0,6 g S/g VSS.dag.

Een studie uit 2010 naar industriële toepassing van autotrofe denitrificatie is uitgevoerd vanuit het perspectief van sulfide verwijdering in plaats van nitraatverwijdering [8]. Vanuit dat perspectief is het gunstiger om elementair zwavel te vormen dan sulfaat omdat dit minder nitraat vergt. In deze studie werden sulfide verwijderingsrendementen van hoger dan 90 % behaald bij sulfide belastingen tot 0,8 kg S/kg VSS.dag⁻¹ en een sulfideconcentratie van 160 mg/l. De maximaal gehanteerde nitraatbelasting, waarbij vrijwel volledige nitraatverwijdering werd bereikt, was 0,12 kg $\text{NO}_3\text{-N/kg VSS.dag}^{-1}$ bij een organisch stofgehalte van 2,5 g/l. Vergelijkbaar onderzoek met afvalwater uit de petrochemische industrie hanteerde eenzelfde maximale nitraatbelasting, maar omdat sulfide werd geoxideerd tot sulfaat was de sulfide belasting een factor 4 lager [9].

Samenvattend ligt de maximale slibbelasting bij denitrificatie met sulfide op basis van deze studies tussen de 0,1 tot 0,4 g $\text{NO}_3\text{-N/g VSS.dag}^{-1}$. Deze waarden liggen aanzienlijk hoger dan de slibbelasting waarmee een rwzi op basis van heterotrofe denitrificatie wordt gedimensioneerd. In het algemeen geldt dat de snelheden van autotrofe denitrificatie met sulfide de toepassing niet in de weg staan [2]. Bij de dimensionering en kostenberekening in hoofdstuk 6 is de slibbelasting dus gelijk gesteld aan heterotrofe denitrificatie in een ultra laag belast systeem voor verdergaande nitraatverwijdering. Dit is een voorzichtige aanname. Bij het gebruik van elementair zwavel ligt dat anders aangezien deze zwavelvorm slechter beschikbaar is.

¹ Tussen 1977 en 1986 zijn daar verregaande proeven gedaan om een full-scale autotrofe denitrificatie installatie te bouwen. Vanwege de kosten en het feit dat er geen eis was gesteld aan nitraat in het effluent is de bouw van de full-scale installatie uiteindelijk niet doorgezet.

REACTIESNELHEID MET ELEMENTAIR ZWAVEL

Autotrofe denitrificatie met elementair zwavel verloopt doorgaans langzamer dan met sulfide. Het is daarom aannemelijk dat de stofoverdracht van elementair zwavel in zwavelkorrels limiterend is omdat elementair zwavel niet oplost en het proces dus plaatsvindt in de biofilm om de zwavelkorrel. Uit een studie waar nitraatprofielen en nitraatdoorslag worden gemodelleerd aan de hand van stroomsnelheid door een filter en zwavelkorrelgrootte blijkt dat een kleinere zwavelkorrel leidt tot een sneller proces [10, 11]. Dit komt omdat bij kleinere korrels het specifiek oppervlak toeneemt. Deze conclusies worden onderbouwd door de bevindingen van [12] waarbij met elementair zwavel vergelijkbare snelheden zijn gerapporteerd als met sulfide, 0,4 g NO₃-N/g VSS.d. Hierbij wordt in hetzelfde artikel de kanttekening geplaatst dat voldoende menging (fluidized bed) en het gebruik van zeer fijn gemalen zwavelpoeder, met een gemiddelde diameter van 75 micron, voorwaarden zijn voor een dergelijk hoge snelheid.

Met elementair zwavel wordt in deze studie chemisch gevormd "Claus zwavel" bedoeld. Een andere elementair zwavelbron is biologisch gevormd. Deze wordt ten tijde van deze studie met circa 1,5 ton/dag geproduceerd verspreid over 15 locaties in Nederland (Paques). Daarmee is deze bron nog niet interessant voor grootschalige toepassing. De conclusies die gelden voor "Claus zwavel" kunnen wel worden doorvertaald naar bio zwavel.

Autotrofe denitrificatie met elementair zwavel is in feite een biofilm proces omdat de biomassa op drager (elementair zwavel) groeit. Het proces kan daarom gemodelleerd worden met biofilm kinetiek. Om de reactie orde en de bijbehorende constanten vast te stellen zijn verscheidene studies uitgevoerd [10, 11, 13, 14]. Hieruit blijkt dat de omzettingssnelheid het best wordt beschreven door halfde orde kinetiek. Bij hoge nitraatconcentraties kan de reactiesnelheid via de nulde orde kinetiek worden beschreven. In de literatuur is de aanname gemaakt dat de nitraatconcentratie in de biofilm de enige limiterende factor is [10]. In een rwzi zijn de nitraatconcentraties zo laag, dat de reactiesnelheid via halfde orde kinetiek kan worden beschreven.

De onderstaande vergelijkingen beschrijven de omzettingssnelheden met elementair zwavel in een gemengd systeem of in een filterbed [10]. Met vergelijking 2.6 kan berekend worden welk biofilm- of zwaveloppervlak in een gemengd systeem nodig is om een hoeveelheid nitraat te verwijderen. Een rekenvoorbeeld staat bij vergelijking 2.8. Vanaf vergelijking 2.9 wordt een filterbed gedimensioneerd.

VERGELIJKING 2.6

$$R_a = K_{(1/2)a} \cdot C^{1/2}$$

- R_a : oppervlaktespecifieke omzettingssnelheid (mg N/dm².h)
- $K_{(1/2)a}$: halfde orde reactiesnelheidsconstante (0,0419 mg^{1/2}/dm^{1/2}.h) bij 20 tot 25 °C
- C : nitraat stikstof bulkconcentratie (mg N/l)²

Uitgaande van bolvormige zwavelkorrels kan het specifieke oppervlak worden bepaald zoals weergegeven in vergelijking 2.7.

2 De gemiddelde nitraatstikstofconcentratie in de bulk onder halfde orde reactiekinetiek kan worden benaderd door $C = (C_{uit} + C_{in})/2$. De fout blijft kleiner dan 5% wanneer de concentratieafname in de bulk kleiner is dan 10 mg N/l.

VERGELIJKING 2.7

$$\omega = \frac{6}{D}, V_{bol} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot \left(\frac{1}{2} \cdot D\right)^3$$

- ω : specifiek oppervlak (dm²/dm³)
- D : diameter van zwavelkorrel
- V_{bol} : volume van een bol

VERGELIJKING 2.8. REKENVOORBEELD GEMENGD SYSTEEM 100.000 V.E. ZUIVERING

- gemiddeld dagdebiet = 25.000 m³/dag
- = 1.041 m³/uur
- C_{in} = 8 mg NO₃-N/l,
- C_{uit} = 1 mg NO₃-N/l
- zwavelkorrel = 50 micron
- specifiek oppervlak zwavelkorrel = 120.000 m²/m³
- anoxische zone = 50 % van volledige AT

$$R_a = K_{(1/2)a} \cdot C^{1/2} = 0,0419 \times \sqrt{\frac{8+1}{2}} = 0,0889 \text{ (mg N/dm}^2 \cdot \text{h}^{-1})$$

$$\text{Nitratvracht} = 1.041 \times \frac{(8-1)}{1.000} = 7,3 \text{ kg N/uur}$$

$$\text{Benodigd oppervlak} = \frac{7,3 \times 10.000}{0,089} = 820.000 \text{ m}^2$$

$$\text{Benodigde zwavel} = \frac{820.000}{120.000} = 14 \text{ m}^3 \text{ /}(50\%) = 28 \text{ m}^3 = 58 \text{ ton.}$$

De in het voorbeeld berekende 58 ton is de hoeveelheid zwavel om het benodigde biofilm oppervlak te creëren. Dit is dus niet het zwavelverbruik: dat is vele malen lager namelijk 332,5 kg S/dag.

Wanneer elementair zwavel wordt ingezet in de vorm van een filterbed kan met vergelijking 2.9 de snelheid worden berekend en met vergelijking 2.10 de dimensie worden vastgesteld.

VERGELIJKING 2.9

$$R_v = R_a \cdot \omega \cdot W \quad K_{(1/2)v} = K_{(1/2)a} \cdot \omega \cdot W$$

- R_v : volumespecifieke omzettingssnelheid (mg N/dm³·h)
- W : volumetrisch zwavelgehalte (dm³/dm³)
- $K_{(1/2)v}$: volume specifieke halfde orde reactiesnelheidsconstante (mg^{1/2}/L^{1/2}·h)

VERGELIJKING 2.10

$$C_{uit}^{1/2} = C_{in}^{1/2} - \frac{1}{2} \cdot K_{(1/2)v} \cdot \frac{H}{s}$$

- H : hoogte (dm)
- s : hydraulische belasting (dm/h)

Een rekenvoorbeeld staat bij vergelijking 2.11. Het volumetrisch zwavelgehalte kan in filterbedden zeer hoog zijn, bijvoorbeeld 60 procent (40 % porievolume). Maar hoe kleiner het porievolume hoe groter de hydraulische weerstand.

VERGELIJKING 2.11. REKENVOORBEELD FILTERBED 100.000 V.E. ZUIVERING

- gemiddeld dagdebiet	= 1.041 m ³ /uur
- C _{in}	= 8 mg NO ₃ -N/l,
- C _{uit}	= 1 mg NO ₃ -N/l
- diameter korrels:	= 2 mm
- poriëngrootte:	= 40%
- specifiek oppervlak:	= 300 dm ² /dm ³
- maximale hoogte filterbed:	= 2,5 m

Afleiding vergelijking 2.10:
$$A = \frac{(C_{in}^{1/2} - C_{uit}^{1/2}) \times Q}{\frac{1}{2} \times K_{(1/2)v} \times H}$$

$$K_{(1/2)v} = 0,0419 \times 300 \times (1-0,4) = 7,5 \text{ mg N/dm}^3/\text{h}$$

$$\frac{(8^{1/2} - 1^{1/2}) \times 1.041}{\frac{1}{2} \times 7,5 \times 2,5} = 202 \text{ m}^2$$

- A : oppervlak (m²)

2.1.2 SULFAAT REDUCTIE

Sulfaat is met 60-110 mg/l in rwzi effluent [15] de belangrijkste zwavelcomponent in de rioolwaterzuivering en het ontvangend oppervlaktewater. Sulfaat is de meest geoxideerde vorm van zwavel en kan dus niet als elektrondonor dienen bij autotrofe denitrificatie.

Wel zijn er verschillende publicaties waarin sulfaat onder strikt anaerobe omstandigheden wordt gereduceerd tot sulfide met organisch CZV en vervolgens wordt gebruikt voor autotrofe denitrificatie in een anoxische reactor [16,17,18]. Dit is het SANI proces. Deze technologie wordt toegepast op zout houdend afvalwater met een hoog sulfaatgehalte, 600 mg/l. Hiermee kan 400 milligram CZV worden verwijderd zonder de inzet van beluchting. Hier ligt, samen met de lage slibgroei van sulfaatreductie, de winst van het proces. Voor een toepassing in de rwzi heeft de CZV verwijdering geen meerwaarde omdat met sulfaatreductie voornamelijk het makkelijk afbreekbare CZV zal worden omgezet (BZV).

VERGELIJKING 2.12



Uit vergelijking 2.12 [15] blijkt dat voor de reductie van 1 gram SO₄-S 2 gram CZV nodig is. De slibgroei van sulfaatreducerende bacteriën is circa 0,05-0,1 g VSS/g CZV [17, 19, 20] dit komt overeen met 0,1-0,2 g VSS/g SO₄-S³.

Ook blijkt dat sulfaatreducerende bacteriën een hogere activiteit, hogere substraat affiniteit en meer energie kunnen verkrijgen uit CZV dan methanogene bacteriën [17]. Hierdoor zal bij voldoende aanwezigheid van sulfaat de methanogene activiteit sterk worden beperkt [19]. Behalve wanneer methanol de elektrondonor is. De stap van methanol naar methaan is energetisch te klein waardoor de sulfaatreducerende de competitie zullen verliezen. Een andere elektrondonor zoals acetaat is dan noodzakelijk.

3 Uit vergelijking 2.1 kan worden afgeleid dat het stoichiometrisch CZV verbruik 2 g CZV/g SO₄-S is. Dit geeft een slibgroei op basis van sulfaat van 0,1 g VSS/ g CZV * 2 g CZV/ g SO₄-S = 0,2 g VSS/ g SO₄-S.

REACTIESNELHEID

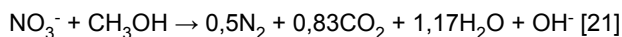
Bij het proefonderzoek van Gist-Brocades te Delft (1977-1986) zijn in een anaerobe verzuuringsreactor sulfaatreductiesnelheden van 0,11 tot 0,22 g SO₄-S/g VSS.dag⁻¹ vastgesteld bij een organisch stofgehalte van 25 g/l en een temperatuur van 37°C [6]. Daarnaast is bij onderzoek naar het SANI proces gebleken dat in een UASB reactor bij een droge stofgehalte van 6 g/l een sulfaatreductiesnelheid van circa 0,15 g SO₄-S/g VSS.dag⁻¹ werd gerealiseerd [17]. Beide onderzoeken hebben gemeen dat slibretentie is toegepast om de sulfaatreducerders onder strikt anaerobe omstandigheden te houden. In een rwzi passeert het slib afwisselend anaerobe, anoxische en beluchte zones. Hierdoor zal sulfaatreductie beperkt blijven dan wel helemaal niet optreden (zie ook paragraaf 4.1.3).

Samenvattend: de maximale sulfaatreductiesnelheid ligt bij goede condities tussen de 0,1 en 0,25 g SO₄-S/g VSS.dag⁻¹. Slibretentie is daarvoor een vereiste. Bij de dimensionering in hoofdstuk 6 is deze omzettingssnelheid, met het oog op de omstandigheden in een rwzi, gehalveerd.

2.1.3 HETEROTROFE DENITRIFICATIE

Als referentie voor autotrofe denitrificatie wordt nitraatverwijdering via heterotrofe denitrificatie op basis van methanol gebruikt. De stoichiometrische reactieverhoudingen van dit proces zijn weergegeven in vergelijking 2.13.

VERGELIJKING 2.13



De slibgroei van heterotrofe denitrificatie is circa 0,3 gram VSS/gram CZV en het stoichiometrisch CZV verbruik voor denitrificatie is circa 3 gram CZV/gram NO₃-N, dit geeft 0,3*3 = 0,9 g VSS/g NO₃-N. De voor rwzi's gebruikelijke ontwerp slibbelasting voor laagbelaste systemen voor verdergaand nitraatverwijdering ligt tussen circa 0,1 en 0,2 gram CZV/gramVSS.dag⁻¹. Bij een CZV/N verhouding van 7 komt dit overeen met een slibbelasting op basis van stikstof tussen de 0,015 en 0,025 gram N/gramVSS.dag⁻¹. Het stoichiometrische methanolverbruik exclusief slibgroei is weergegeven in tabel 2.2.

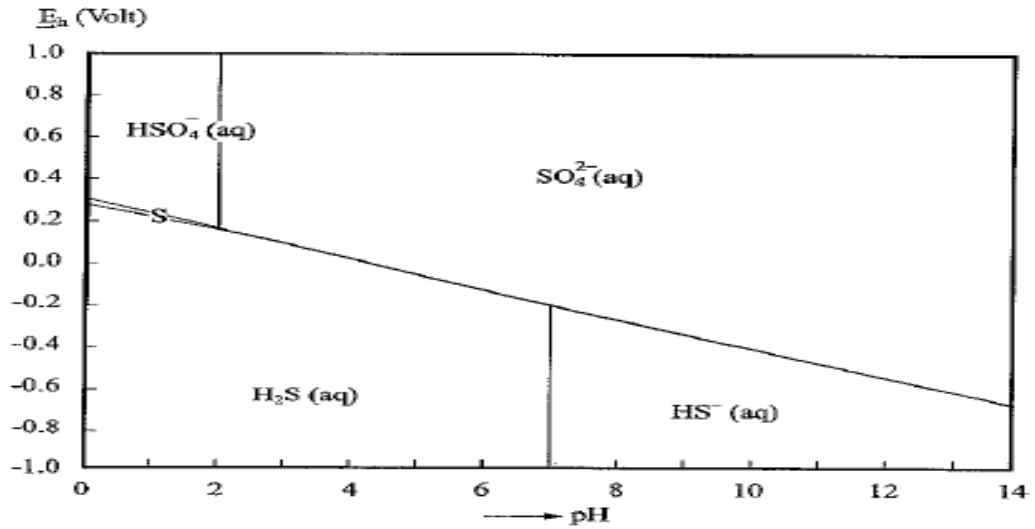
TABEL 2.2

STOICHIOMETRISCHE MASSABALANS HETEROTROFE DENITRIFICATIE

elektron donor	g NO ₃ -N	g Methanol	g OH ⁻
Methanol	-1	-2,29	1,21

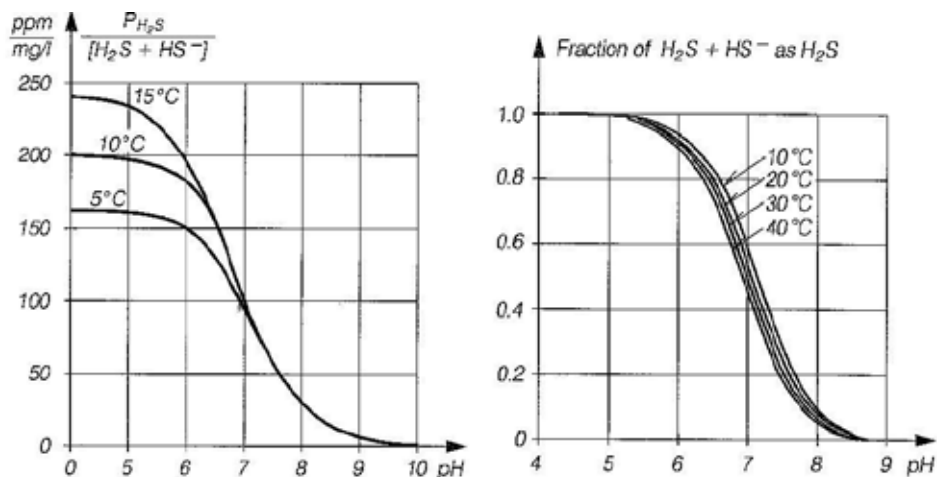
2.2 ZWAVELVORMEN

De vorm waarin zwavel in de rwzi voorkomt is afhankelijk van de redoxpotentiaal, pH en van de omstandigheden die bepalen of een biologische of chemische omzetting daadwerkelijk kan verlopen. Deze omstandigheden zijn bijvoorbeeld verblijftijd, substraat, ijzerdosering en zelfs of de juiste bacteriën in voldoende mate aanwezig zijn. Een overzicht van de belangrijkste zwavelvormen in een zwavel zuurstof systeem in evenwicht als functie van pH en redoxpotentiaal staat bij afbeelding 2.1. Organisch of metaalgebonden zwavel zijn hier niet in opgenomen.

AFBEELDING 2.1 POURBAIX DIAGRAM VAN ZWAVEL ZUURSTOF SYSTEEM IN WATER BIJ 25°C, 1,013 BAR EN EEN SOM VAN 0,1MM VOOR ALLE IONEN⁴

In de praktijk van een rwzi verloopt niet elke omzetting volledig of zelfs beperkt en wordt de redoxpotentiala door meerdere factoren beïnvloed. Daarom biedt het meten ervan in combinatie met de pH geen uitsluitsel over de daadwerkelijk aanwezige zwavelvorm. De aanduidingen anaerob, anoxisch en aerob bieden dezelfde nauwkeurigheid. Alleen een echte meting aan de rwzi zoals in hoofdstuk 4 biedt betrouwbare informatie.

Het aandeel H_2S dat uit communaal afvalwater naar de gasfase vervluchtigt is pH en temperatuur afhankelijk. De relatie tussen opgelost H_2S , de partiaal dampspanning en de pH is weergegeven in afbeelding 2.2. Met deze figuren kan worden afgelezen bij welk sulfidegehalte in de gasfase welk sulfidegehalte in de waterfase kan worden verwacht en vice versa. In dezelfde figuur staat het pH en temperatuur evenwicht van opgelost H_2S en HS^- . De vorm S^{2-} wordt pas relevant bij een pH dit niet in de rwzi voorkomt.

AFBEELDING 2.2 SULFIDE EVENWICHT GAS EN WATERFASE⁵

4 Reprinted from Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution Principles and Engineering, Edited by P.Lens and L.H.Pol ISBN: 9781900222099 with permission from the copyright holders, IWA Publishing

5 Reprinted from Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution Principles and Engineering, Edited by P.Lens and L.H.Pol ISBN: 9781900222099 with permission from the copyright holders, IWA Publishing

Samenvattend: aan de hand van de verschillende condities in een rwzi (anaeroob, anoxische en aerob) kan theoretisch worden beschouwd welke zwavelform kan worden verwacht op welke plek in de zuivering. De kenmerken zijn weergegeven in tabel 2.3.

TABEL 2.3 BELANGRIJKSTE CONDITIES BINNEN EEN RWZI

condities	kenmerken	theoretische zwavel verschijningsvorm
Anaeroob	laag redoxpotentiaal, geen zuurstof en geen nitraat	sulfide
Anoxisch	hoger redoxpotentiaal, geen zuurstof en wel nitraat	sulfide (verdwijnt) en sulfaat
Aerob	hoogst redoxpotentiaal, wel zuurstof en wel nitraat	sulfaat

2.3 ZWAVEL IN DE RWZI

Om inzicht te krijgen waar in de rwzi welke zwavelform voorkomt is een theoretische beschouwing opgezet. Om te kunnen beoordelen of er in communaal afvalwater voldoende gereduceerd zwavel zit is vervolgens een rwzi doorgemeten (hoofdstuk 4).

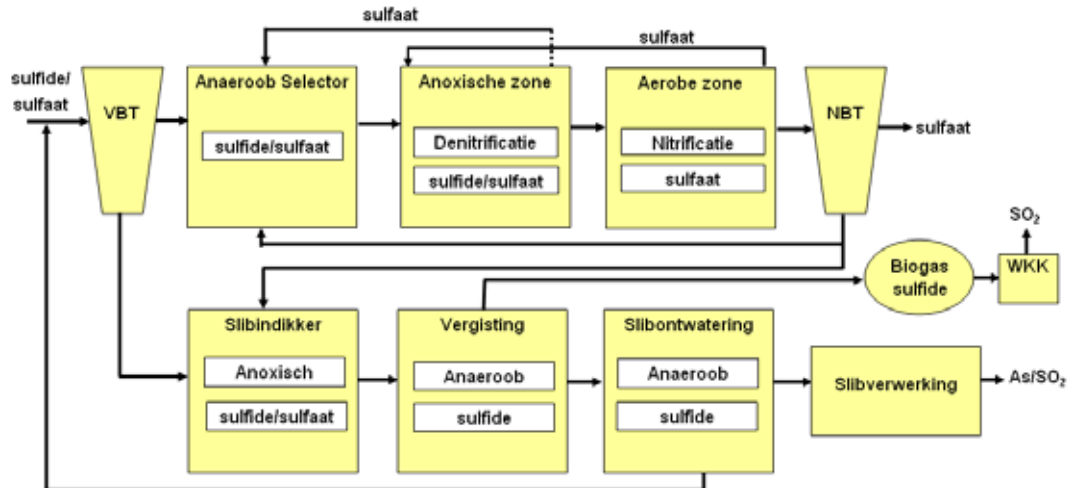
Voor een rwzi zijn elementair zwavel en sulfide relevante gereduceerde zwavelformen. Overige gereduceerde vormen, zoals thiosulfaat, spelen in de rwzi geen significante rol en worden daarom buiten beschouwing gelaten.

Uit effluentmetingen op de rwzi's Etten, Ede, Driebergen, Hoogvliet en Tilburg blijken gemiddelde sulfaatconcentraties van 20-35 mg $\text{SO}_4\text{-S/l}$ met het minimum op 10 en het maximum op 60 mg $\text{SO}_4\text{-S/l}$ [15]. Hieruit kunnen zwavel influentconcentraties van tenminste 20 mg S/l worden afgeleid wanneer er geen ijzersulfaat dosering wordt toegepast.

De meest voorkomende geoxideerde vorm is sulfaat. Naast de gereduceerde en de geoxideerde vorm wordt ook een deel van het zwavel chemisch of organisch gebonden. Voornamelijk defosfatering door middel van ijzerdosering leidt tot neerslag van ijzermonosulfide. In organisch slib is zwavel met circa 1 % aanwezig als celmateriaal. Verder kan zwavel als H_2S vrijkomen tijdens de slibverwerking en vervolgens in het rookgas worden teruggevonden als SO_2 . Zwavel dat de slibverwerking in opgeloste vorm verlaat, voornamelijk als sulfide, komt via het rejectiewater weer terug in de rwzi. Het vastgelegde zwavel wordt afgevoerd naar de centrale slibverwerking. In de slibverwerking wordt door verbranding vrijwel alle zwavel omgezet in SO_2 en is het een belangrijk kostencomponent van de rookgasbehandeling [22].

In riolen wordt sulfaat gereduceerd, maar niet volledig. Dit proces en de gevolgen ervan zijn uitgebreid onderzocht. Deze onderzoeken zijn vooral gericht op bestrijding van geuroverlast en corrosie. Het precipiteren van sulfide met ijzer, of verhinderen van sulfaatreductie door nitraatdosering is daarbij toegepast om deze problemen te bestrijden [23, 24]. Onder andere door deze studies is meer inzicht verkregen in de zwavelgerelateerde processen die kunnen plaatsvinden onder verschillende condities. De informatie uit tabel 2.3 en de voorgaande beschrijving van de zwavelstromen in een rwzi zijn samengevat in afbeelding 2.3.

AFBEELDING 2.3 OVERZICHT RWZI MET BIO-P VERWIJDERING VOLGENS UCT PRINCIPE



2.3.1 RIOLEN

Sulfaat zit vaak met enkele tientallen milligrammen S per liter in drinkwater en het is daarom een belangrijke zwavelform in afvalwater. In het riool kan door biologische omzetting sulfide worden gevormd. Een laag sulfaat gehalte in een riool duidt daarom op sulfaat reducerende bacteriën. Het sulfidegehalte in riolen en rioolwater is sterk afhankelijk van locatie door:

- het type riool (vrij verval of persleiding);
- samenstelling van het afvalwater;
- neerslag.

Persleidingen met voldoende verblijftijd hebben naar verwachting de juiste omstandigheden voor sulfaatreductie. Daarom hebben rwzi's waar deze op uitkomen een hogere sulfidebelasting. In literatuur zijn sulfideconcentraties in rioolstelsels gerapporteerd van 1 tot 30 mg S/l. Bijvoorbeeld metingen in Noorwegen gaven concentraties tussen 3 en 5 mg S/l [25] en metingen in het rioolnetwerk van Corfu rapporteerden waarden tussen 3 en 27 mg S/l [26]. De studie van sulfidevorming in riolen is van belang omdat corrosie van het rioolstelsel al optreedt bij sulfideconcentraties in het water vanaf 0,5 mg/l [23]. De corrosie wordt veroorzaakt door de vorming van zwavelzuur wanneer sulfide uit de waterfase vervluchtigt en in de biofilm op de rioolwand in aanraking komt met zuurstof. In industriële afvalwaterstromen kunnen hogere concentraties voorkomen van 100 mg S/l [27, 28] tot 20 g S/l.

2.3.2 ANAEROBE ZONE

De anaerobe zones in een rwzi zijn: het influentgemaal, de voorbezinktank, selector, vergisting en slibontwatering. In deze zone kan de aanwezigheid van sulfide worden verwacht. Dit wordt maar zeer beperkt gemeten. Wanneer sulfide wordt gemeten gebeurt dit alleen in de gasfase; in de ventilatielucht van het ontvangstwerk en de voorbezinktank en in het biogas. De aanleiding voor deze metingen is geuroverlast of het voorkomen van schade aan de WKK in geval van vergisting.

Uit metingen in de ventilatielucht van het ontvangstwerk van de rwzi's Dokhaven (maximaal 10 ppm) en Deventer (maximaal 200 ppm) blijkt, uitgaande van een evenwicht tussen de gas en waterfase, een sulfidegehalte van respectievelijk maximaal 0,1 en 2 mg S/l. Dit kan worden afgeleid uit afbeelding 2.2. Het effluent sulfaatgehalte van deze zuiveringen komt overeen met het landelijk gemiddelde. Wanneer deze afleiding van het opgelost sulfidegehalte klopt,

betekent het dat slechts een fractie van het zwavel in het rioolstelsel wordt aangevoerd als sulfide en de rest als sulfaat en organisch gebonden zwavel.

2.3.3 ANOXISCHE ZONE

Het anoxische deel van de hoofdzuivering is gelet op autotrofe denitrificatie het meest interessant. Hier komt namelijk de retourstroom met nitraat samen met sulfide uit het influent en het rejectiewater. Naar alle waarschijnlijkheid leidt de aanvoer van sulfide in bestaande rwzi's al tot autotrofe denitrificatie in de voordenitrificatie of anoxische ruimte van een rwzi. Ook zwavel van een externe bron of van een andere plek in de zuivering kan in deze zone worden gebruikt voor denitrificatie. Heterotrofe denitrificatie en autotrofe denitrificatie zijn processen die gelijktijdig kunnen verlopen [7, 29, 30]. De voorwaarden voor het verkrijgen van autotrofe denitrificatie in de anoxische zone zijn: een significant gereduceerd zwavelgehalte, geen ijzerzoutdosering (verder toegelicht in paragraaf 2.3.6) en autotroof slib. Bij een zeer laag nitraatgehalte kan in de anoxische zone elementair zwavel worden gevormd. Bacteriën proberen dan met de schaarse elektronacceptor het schadelijke sulfide om te zetten in onschadelijk elementair zwavel. Dit is ook aangetoond in de voor deze studie uitgevoerde batchtesten, de resultaten hiervan zijn opgenomen in bijlage V.

2.3.4 AEROOB

In het beluchte deel van de hoofdzuivering vindt nitrificatie en CZV oxidatie plaats. Door de hoge zuurstofconcentratie zijn in deze zuiveringsstap de oxidatiereacties van belang. Sulfide en andere zwavelvormen zullen biologisch oxideren tot sulfaat. De aanwezigheid van sulfide in het nitrificatie proces is ongewenst omdat concentraties van 5 mg/l het nitrificatieproces volledig kunnen inhiberen [6]. Een ander nadeel van de aanwezigheid van sulfide in de aerobe zone is het feit dat sulfide oxidatie met zuurstof tot sulfaat gebeurt onder andere door de draadvormer Thiotrix. De groei van deze bacterie in het slib resulteert in lichtslib en dus een slechtere bezinking in de nabezinktank. Deze problemen zullen zich alleen voordoen bij een te hoge dosering van sulfide uit externe bronnen omdat significante sulfidegehalten in een rwzi niet voorkomen.

In de nabezinktank heersen aerobe tot anoxische omstandigheden waardoor sulfidevorming niet op zal treden, dit geldt ook voor de sliblijn tot aan de slibindikking. Daarna worden de condities anaeroob en kan sulfidevorming plaatsvinden zoals beschreven in paragraaf 2.3.2. Verder is alle zwavel door de voorliggende aerobe stap omgezet tot sulfaat waardoor het aanwezige nitraat niet verder omgezet kan worden met zwavel.

2.3.5 SLIBONTWATERING, GISTING EN VERWERKING

Slibverwerking gebeurt veelal in de volgende stappen: indikking, gisting, ontwatering en afvoer naar de slibverbrander. Het water dat vrijkomt bij de slibontwatering zal sulfide bevatten, evenals het biogas dat wordt gevormd bij de slibgisting. Het sulfide in biogas worden op rwzi's niet ingezet voor de verwijdering van nitraat. Er zijn studies waarbij dit is toegepast in nageschakelde reactoren [2, 31] op industriële afvalwaterstromen.

Uit een studie naar de zwavelbalans over full-scale slibgistingen blijkt dat bij anaerobe vergisting voornamelijk onoplosbare ijzersulfide en slechts een fractie H_2S wordt geproduceerd. Dit komt omdat bij deze gistingen in ijzer overmaat aanwezig was [32]. Het gebruik van ijzer op een rwzi beperkt de mogelijkheden voor het gebruik van sulfide als elektrondonor voor autotrofe denitrificatie door de vorming van het onoplosbare ijzersulfide, paragraaf 2.3.6.

In studie [32] is het zwavelgehalte gemeten over full-scale slibbinders, gistingen en ontwateringen [32]. De resultaten laten zien dat de dosering van ijzer in het zuiveringsproces en de slibgisting de retentie van sulfide in het slib sterk bevordert. Bijvoorbeeld: in uitgestist slib waar geen ijzer is gedoseerd wordt ongeveer 8 g S/kg DS aangetroffen (0,8 %) met ijzerzout dosering was dit 11,5 tot 15,5 g S/ kg DS (1,1-1,6 %). In het water van de slibindiker werden sulfaatgehalten rond de 20 mg S/l aangetroffen en in het rejectiewater van de slibontwatering sulfidegehalten rond de 10 mg S/l. Bij een overmaat aan ijzer lag dit lager, zo rond de 1 mg S/l.

In de praktijk blijkt dat de hoeveelheden zwavel in biogas en in de ventilatielucht zo laag is in verhouding tot de te denitrificeren nitraatvrucht, dat toepassing van deze stromen voor autotrofe denitrificatie in de rwzi niet interessant is. Dit wordt verder toegelicht in paragraaf 4.1.3.

2.3.6 IJZERZOUT DOSERING

Autotrofe denitrificatie heeft de beste kansen op rwzi's waar geen ijzer wordt gedoseerd voor fosfaatbinding. Ijzer vormt een zeer slecht oplosbare sulfideneerslag (pyriet), waardoor de beschikbaarheid van sulfide voor denitrificatie sterk afneemt. Dit komt omdat nitraatreductie met pyriet in de rwzi maar beperkt voorkomt. Voor deze reactie is namelijk vrij ijzer(III) nodig als katalysator. Bij neutrale pH en de aanwezigheid van fosfaat komt vrij ijzer(III) maar weinig voor.

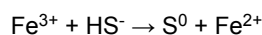
In de praktijk wordt ijzer gedoseerd:

- in de waterlijn voor fosfaatbinding;
- in de gisting voor fosfaat en sulfide binding.

Pyriet komt bij de slibverwerking vrij als SO₂ of als sulfide in een zuur milieu. Aluminium vormt geen neerslag met sulfide en heeft daarom naar verwachting geen beperking voor autotrofe denitrificatie. De locatie van ijzerdosering en daarmee de mate waarin vrij ijzer in de anaerobe of anoxische ruimte komt is in belangrijke mate bepalend voor de mate van ijzersulfide neerslag.

De vorm waarin ijzerzout wordt gedoseerd aan een rwzi is ijzer(III), deze vorm kan neerslaan met fosfaat of zoals weergegeven in vergelijking 2.14. reageren met sulfide naar ijzer(II) en elementair zwavel. Dit is een belangrijke en snel verlopende reactie en kan de effectiviteit van ijzerzout dosering ten behoeve van fosfaatverwijdering dus beïnvloeden.

VERGELIJKING 2.14



2.3.7 SELECTIE VOORBEELD RWZI

Een geschikte proeflocatie voor het meten aan en het testen van autotrofe denitrificatie in de hoofdzuivering voldoet aan de volgende eigenschappen:

- 1 verhoogde sulfide influentconcentratie (aanvoer in lange persleidingen);
- 2 biologische defosfatering, in ieder geval geen ijzerdosering in zuivering of slibgisting;
- 3 slechte CZV/N ratio met toch goed functionerende denitrificatie; dit is een indicatie voor autotrofe denitrificatie op basis van zwavel uit interne rejectiestromen.

Om onder andere deze redenen is rwzi Hengelo uitgekozen voor het verrichten van metingen, hoofdstuk 4.

3

ONDERZOCHE TOEPASSINGEN

Het meeste onderzoek naar en ervaring met autotrofe denitrificatie is in de vorm van een filterbed met zwavelkorrels. Hiervan heeft ook één grootschalig praktijksysteem bestaan. Verder zijn er nog enkele onderzoeksoopstellingen waarbij sulfide werd gebruikt.

3.1 PRAKTIJKSYSTEEM MONTFERLAND

Eén van de weinige autotroof denitrificerende praktijksystemen was het zwavelkalksteenbed van het drinkwater pompstation Dr. van Heek. Dit proces is enkele jaren in bedrijf geweest maar door te hoge sulfaatconcentraties in het drinkwater stilgelegd. Een overzicht van dit proces is weergegeven in tabel 3.1. Vervolgens worden de ervaringen met dit systeem kort beschreven.

TABEL 3.1 PROCESPARAMETERS POMPSTATION DR. VAN HEEK [33]

procesparameter	eenheid	Schoonenberg [33]
Looptijd	jaar	10
Bedrijf	op- of neerstroom	opstroom
Leegbedvolume	m ³	320
Bedhoogte	m	2,5
Hydraulische belasting	m/h	0,8-1
Zwavel:kalksteen	kg:kg	1:2,7
Zwavelbron		S ⁰
Alkaliniteit bron		kalksteen
Korrelgrootte	mm	3-6
Nitraatconcentratie	mg N/l	22,5
Nitraatbelasting ⁶	kgN/(m ³ .d)	0,22
Denitrificatiesnelheid ⁷	kgN/(m ³ .d)	0,12
Nitraatverwijdering	%	55

3.1.1 FILTER BEDRIJF

ONTGASSING

Vacuüm ontgassing van influent was bij dit systeem noodzakelijk om gasvorming te voorkomen en om het zwavelverbruik door oxidatie met zuurstof te minimaliseren. Door de vorming van stikstofgas kunnen verstoppingen en kortsluitstromingen ontstaan. Dit kan vervolgens leiden tot een toename van nitraatdoorslag [34]. Deze problemen zullen voornamelijk spelen bij hogere nitraatgehalten zoals bij dit systeem (circa 100 mg N/l). Bij een rwzi met nitraatconcentraties niet hoger dan 10 mg N/l zal ontgassing niet nodig zijn.

6 Nitraatbelasting ter voorkoming sulfidevorming per kubieke meter bedvolume.

7 Jaargemiddelde operationele omzettingssnelheid per kubieke meter bedvolume.

OPSTROOM

Naast ontgassing is het bedienen van het filterbed als opstroom reactor voordelig om de in-slag van zuurstof- en stikstofgas tegen te gaan en om gevormde gasbelletjes met de stroom mee te kunnen voeren [34].

ALKALINITEIT

Door de verzuring werd het bed aangevuld met een buffer. De keuze voor het buffermateriaal hangt af van procesomstandigheden, reactorconfiguratie, kosten en duurzaamheidsaspecten. Om die redenen blijkt dat in de praktijk vaak voor kalkzandsteen wordt gekozen. Door de lage nitraatgehalten in rwzi effluent zal aanvullende alkaliniteit in deze toepassing naar verwachting overbodig zijn.

3.1.2 OPERATIONELE AANDACHTSPUNTEN

KORTSLUITSTROMINGEN EN DODE ZONES

Kortsluitstromen veroorzaken een verhoogde nitraatdoorslag terwijl dode zones resulteren in plaatselijk anaerobe condities met sulfidevorming. Ook bij een te lage hydraulische belasting ontstaat boven in de opstroom reactor een anaerobe zone. Door het filterbedmateriaal periodiek te verpompen (externe reiniging) en gelijktijdig te spoelen kunnen kortsluitstromingen, dode zones en nitraat-, sulfide-, en nitrietdoorslag tijdelijk worden verholpen [35]. Bij dit filter werd een periodieke externe spoeling van 1 keer per 100 dagen gehanteerd. Een alternatief voor externe spoeling is de filterinstallatie zo uitrusten dat het met expansie kan worden gespoeld.

Het gehanteerde spoelprogramma (niet extern) was een wekelijkse spoeling, 10 minuten met lucht (20 m/h) 3 minuten spoelen met water (6 m/h) en 10 minuten naspoelen met water (19 m/h). Dit was niet voldoende om kortsluitstromen voor een langere periode weg te nemen. Het krachtig spoelen met een spuitlans had geen effect op het oplossen van kortsluitstromen.

SULFIDEVORMING

Methodes om sulfidevorming tegen te gaan zijn een voldoende hoge nitraatbelasting (een doorslag van 1 tot 3,5 mg $\text{NO}_3\text{-N/l}$ werd nagestreefd) regelmatige spoeling, expansie en menging van het filterbed.

NITRIETDOORSLAG

Daarnaast kan nitrietdoorslag optreden door een te laag fosfaatgehalte en/of een te lage behoefte. Bij toepassing in de afvalwaterbehandeling is een fosfaatlimitering onwaarschijnlijk. Bij opstart wordt een fosfaat dosering van 0,08 mg/l PO_4 geadviseerd [34], een concentratie meestal aanwezig is in rwzi effluent. Ook kan door de aanwezigheid van de anammox bacterie nitriet als eindproduct worden gevormd. In het proces bij Gist-Brocades [6] was dit het geval.

3.1.3 AANBEVELINGEN

De aangegeven aandachtspunten moeten worden opgelost in het ontwerp van een autotroof denitrificerend vastbedfilter voor de behandeling van rwzi effluent. In het filterontwerp voor rwzi effluentbehandeling hoeft naar verwachting geen rekening gehouden te worden met ontgassing en het toevoegen van alkaliniteit. Dit kan aan de hand van de effluentgegevens worden vastgesteld.

3.2 FILTERS EN WERVELBEDREACTOREN OP LABSCHAAL

De mogelijkheden van autotrofe denitrificatie zijn sinds circa 1970 onderwerp van onderzoek. Tabel 3.2 geeft een overzicht van een aantal van deze onderzoeken, de proefopstellingen en de resultaten. Alle resultaten hebben betrekking op het gebruik van autotrofe denitrificatie in de vorm van een filter. Het merendeel bestaat uit volledig gepakte zwavelkolommen met elementair zwavel. Daarnaast een aantal wervelbedreactoren met sulfide [36, 29, 37] en een biofilmreactor met sulfide uit biogas [2]. Conclusies uit tabel 3.2 worden samengevat en toegepast op de rwzi in tabel 3.3.

3.3 DOSERING VAN ELEMENTAIR ZWAVEL OF SULFIDE

Filters en wervelbedsystemen vragen hoge investeringskosten. Gezien de kosten zou het daarom aantrekkelijk zijn om door zwaveldosering aan de bestaande zuivering te zorgen voor aanvullende denitrificatie. Mogelijke zwavelbronnen zijn sulfiderijke reststromen en elementair biologisch of chemisch zwavel. Sulfiderijke reststromen kunnen intern mogelijk worden gevonden in bijvoorbeeld rejectiewater en extern in de vorm van bijvoorbeeld “Spent Sulfur Caustic” SSC; een reststroom van de petrochemische industrie die ontstaat bij ontzwaveling. Biologisch zwavel wordt gevormd bij biologische gasreinigingstechnieken maar is met 1,5 ton/dag verdeeld over 15 locaties (Paques) maar een beperkte stroom. Elementair zwavel wordt gevormd bij raffinage processen en bij de terugwinning van elementair zwavel uit SSC stromen.

3.3.1 ELEMENTAIR ZWAVEL

Er is geen literatuur of informatie beschikbaar over de dosering van elementair zwavel aan een rwzi op laboratoriumschaal of groter. Wel is de snelheid van autotrofe denitrificatie met elementair zwavel in een CSTR bepaald voor verschillende procesomstandigheden [12]. Bij toetsing van de resultaten bleek dat de gevonden omzettingssnelheden overeenkwamen met de berekende snelheden op basis van zwavelkorrelgrootte en halfde orde reactiekinetiek. De in paragraaf 2.1.1 gepresenteerde berekening kunnen dus worden gebruikt om omzettingssnelheden in een CSTR te berekenen. Uit de berekeningen blijkt dat elementair zwaveldosering aan een rwzi niet haalbaar is.

TABEL 3.2. ONDERZOEKOPSTELLINGEN

procesparameter	eenheid	[2]	[3]	[35]	[39]	[38]	[40]	[41] ⁸	[42]	[43] ⁹	[44]	[45]	[36]	[29]	[37]
Looptijd	dagen	60	500	250	140	NB	40			250	160	300	40	>40	12
Bedrijf		op	op	op	op	op	neer	neer	op	neer	op	neer	op	op	up
Totaal volume	dm ³		1,8	177	1,4		2	1,4	10	3,1		3180		3,78	2,25
Hydraulische belasting	m/h	5 ¹⁰	0,25	1,05	0,20	0,11	0,17	1,6	1,4	0,04	0,43	0,17	5 ⁸	30 ⁸	1,8
Zwavel:kalksteen	kg:kg			1:1	1:10	3:1	nvt	1:3				3:1			
Zwavelbron		S ²⁻	S ⁰	S ⁰	S ⁰	S ⁰	S ⁰	S ⁰	S ⁰	S ⁰	S ⁰	S ⁰	S ²⁻	S ²⁻	S ²⁻
Alkaliniteit bron		soda	electr.	kalk	kalk	kalk	NaHCO ₃	kalk	NaHCO ₃		NaHCO ₃	CaCO ₃	HCl ¹¹		
Korrelgrootte	mm			2-5	5-20	2-5	3-6	3-5	3-6	1,5-5		2-5		0,5 (zand)	
Nitraatconcentratie	mg N/l	-	30	80 - 90	18 +/- 7	30	175	85	60	25 - 100	100	139	175	21	500
Nitraatbelasting	kg N/ m ³ .dag ⁻¹		0,4	0,2	0,05 - 0,3	0,27	2,5	1,3	0,5	0,2 - 0,3	0,24	0,16	0,84		2,6
Denitrificatiesnelheid	kg N/ m ³ .dag ⁻¹	<1	0,38	0,2	0 - 0,3	0,23	2,3	0,55	0,5	0,2 - 0,3	0,2		>1	5	2,35
Nitraatverwijdering	%		>90	>95	>90	85	>99	37	>95	>90	85	>90	90		92
Extra verwijdering		H ₂ S						90 %ZS 70-80 % CZV		P0 ₄ -P bij pH>7,5 (MAP)			CZV		
Bijzonderheden								nitricatie		defosfatering (MAP)			nitricatie		
Vergelijkbare resultaten		[31]						[7]							

8 Gecombineerd nitrificatie/denitrificatie filter waar ook zwevende stof en COD efficiënt wordt verwijderd. Tabel 3.3 Samenvatting en toepassing conclusies uit onderzoek

9 Samengestelde korrels met 25.6% zwavel, 25.6% CaCO₃, 23% Mg(OH)₂ en 25.8% perliet

10 Recycle

11 Gecombineerd heterotroofautotroof, base overschot

TABEL 3.3 SAMENVATTING EN TOEPASSING CONCLUSIES UIT ONDERZOEK

parameter	conclusie	toepassing op rwzi
Maximale hydraulische belasting	1,5 m/h zonder recycle > 5 m/h met recycle	Geldt voor hoge nitraatgehalten en stikstofbelastingen, maximale hydraulische belasting voor rwzi filter onduidelijk
Volumetrische stikstofbelasting van filterbedden met elementair zwavel	0,2 tot 0,5 kg NO ₃ -N/m ³ .dag ⁻¹ (12)	Komt overeen met kinetiek berekening uit paragraaf 2.1.1 voor de gebruikte zwavelkorrelgroottes
Volumetrische stikstofbelasting van filterbedden met sulfide	1 tot 5 kg NO ₃ -N/m ³ .dag ⁻¹	Sulfide denitrificatie systeem wordt gedimensioneerd met slibbelasting
Gebruik van H ₂ S voor denitrificatie [2, 31]	Gerapporteerde snelheden van 1 kg/m ³ .dag ⁻¹ en 0,3 kg N/m ³ .dag ⁻¹	Sulfide in gasstromen op rwzi te klein om bij te kunnen dragen aan denitrificatie
Nitraatgebrek [6]	Nitraattekort leidt tot vergiftiging van biomassa door sulfide	Bij een rwzi zal een nitraattekort niet ontstaan
Nitraatdoorslag	Ontstaat door kortsluitstroming	Verhelpen met adequate bedmenging
Sulfidevorming	Ontstaat door anaerobe (dode) zones	Menging van het filterbed en een voldoende hoge nitraatbelasting kunnen dit verhelpen
Distikstofoxide [40]	Broeikasgasemissie die niet hoeft te worden verwacht bij nitraatbelastingen kleiner dan 1,0 kg NO ₃ -N/m ³ .dag ⁻¹ en nitraatconcentraties lager dan 350 mg N/l	Vindt alleen plaats onder omstandigheden die naar verwachting geen rol spelen bij toepassing op een rwzi
Sulfaat effluentconcentratie [39]	Kan lager zijn dan stoichiometrisch vastgesteld, oorzaak wordt gezocht in gipsvorming	Neerslag van gips onwaarschijnlijk gezien de oplosbaarheid van >1 g/l bij 25°C
Zuurstof [39]	Zuurstofconcentraties van 2-5 mg/l hadden geen invloed op de nitraatverwijdering. Wel op extra biomassa productie	Zuurstof niet gewenst maar aanvullende maatregelen om het te verwijderen zijn niet nodig
Alkaliniteit [11]	Meestal toegevoegd door kalkzandsteen met verschillende mengratio's	Aanvullende alkaliniteit voor behandeling communaal afvalwater naar verwachting niet nodig

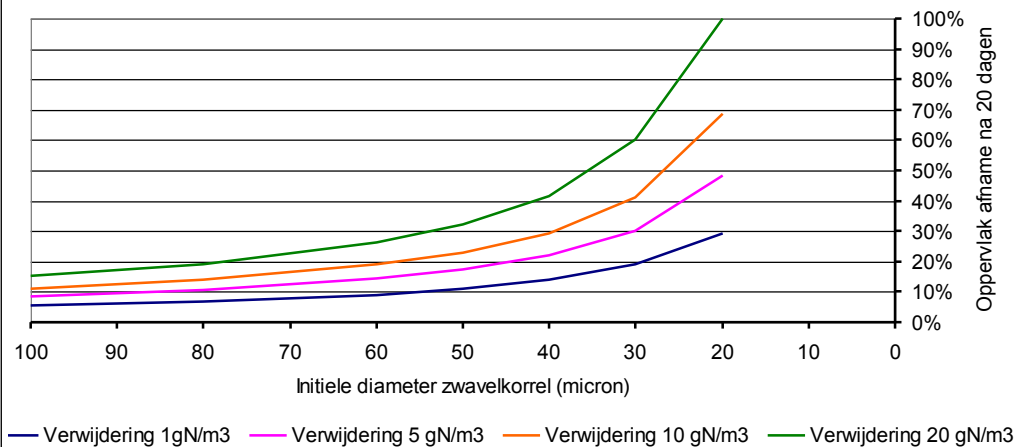
Kenmerkend voor alle onderzoeken is een hoge nitraat influentconcentratie met een lage hydraulische belasting. Ook wordt vaak beschreven dat een lage influentconcentratie bij een gelijke stikstofbelasting (oftewel een hogere hydraulische belasting) een betere nitraatverwijdering kent. Het valt echter uit de beschikbare literatuur niet op te maken of met een zwavel-filter vergelijkbare hydraulische belastingen kunnen worden behaald (>10 m/h), zonder dat er operationele problemen optreden, als met bijvoorbeeld een heterotroof zandfilter.

12 Uitzonderingen daarop [40,42] waren filterbed systemen zonder alkaliniteit bron in het bed zelf. De alkaliniteit van het influent werd bij deze opstellingen verhoogd. Het verschil tussen beide opstellingen 2,3 en 0,5 kg NO₃-N/(m³.d) ligt mogelijk in de hogere belasting en hogere temperatuur (35 en 20 °C) van het beter presterende filter.

HAALBAARHEID ELEMENTAIR ZWAVELDOSERING

Bij elementair zwavel denitrificatie is de snelheid afhankelijk van biofilm kinetiek. De benodigde snelheid en daarmee het benodigde oppervlak kan worden berekend. Het oppervlak wat moet worden toegevoegd neemt stoichiometrisch af met het zwavelverbruik voor nitraatverwijdering (2,45 kg S/ kg N inclusief slibgroei). Wanneer die stoichiometrische afname van het zwaveloppervlak door denitrificatie na 20 dagen wordt uitgezet tegen de initiële diameter (en daarmee specifiek oppervlak) van de zwavelkorrel voor verschillende nitraatverwijderingen ontstaat afbeelding 3.1. Hierbij is een bolvormige korrel aangenomen en zwaveloxidatie door zuurstof in de aerobe zone is buiten beschouwing gelaten.

AFBEELDING 3.1 OPPERVLAK AFNAME ZWAVELKORREL NA 20 DAGEN ALS FUNCTIE VAN INITIËLE DIAMETER



De oppervlak afname na 20 dagen bij de verwijdering van 1, 5, 10 en 20 mg NO₃-N/l tot een eindconcentratie van 1 mg/l in een rwzi wordt bepaald door de initiële zwavelkorrelgrootte. Een zwavelkorrel met een initiële diameter van 20 micron wordt theoretisch na 20 dagen bij een zwavelverwijdering van 20 g NO₃-N/m³ volledig geoxideerd.

In de praktijk zijn zwavelkorrels tot circa 45 micron verkrijgbaar (CS Additive). Als deze worden ingezet voor de verwijdering van 5-10 mg NO₃-N/l, wat gangbaar is op een rwzi, dan is na 20 dagen hiervan 20 tot 25% geoxideerd. Dit heeft als gevolg dat de oxidatie van elementair zwavel door autotrofe denitrificatie aanzienlijk kleiner is dan het zwavelverlies in het spuislib en de aerobe oxidatie van zwavel.

Een kleinere korrel betekent een relatief groter specifiek oppervlak en dus een lagere initiële dosering, een lager verlies in de sliblijn en aan aerobe oxidatie en dus lagere bijdosering dan wanneer een grotere zwavelkorrel wordt gebruikt.

Omdat niet al het elementair wordt afgebroken door denitrificatie zal bij het doseren van zwavelkorrels twee processen geheel of gedeeltelijk plaatsvinden:

- de zwavelkorrels die uit de anaerobe zone komen worden aeroob omgezet tot sulfaat waardoor onder de geschetste omstandigheden het sulfaatgehalte in het effluent een factor 4-5 hoger ligt dan stoichiometrisch noodzakelijk;
- de zwavelkorrels eindigen in de sliblijn en in het uitgestig slib waardoor de zwavelafvoer aanzienlijk stijgt. Dit zorgt voor extra operationele kosten bij de centrale slibverwerking van ongeveer €10/ kg N.

Om deze redenen is zwavelpoeder dosering in een rwzi onwenselijk.

3.3.2 SULFIDE

De mogelijkheden van het gebruik van sulfiderijke (industriële) reststromen is in paragraaf 2.1.1 en 3.2 al aan bod gekomen. Deze stromen werden daarbij niet ingezet in de vorm van dosering aan de hoofdzuivering hoewel dit wel mogelijk is. Voor SSC zijn wel lab- en pilotschaal experimenten uitgevoerd om deze sulfiderijke stroom aan de hoofdzuivering te doseren en daarmee door een combinatie van heterotrofe en autotrofe denitrificatie extra nitraatverwijdering te bewerkstelligen [46, 47, 48, 50, 49]. Door de oorsprong van SSC bevat deze stroom veel vervuilingen zoals benzeen, toluen, xyleen, mercaptanen, phenolen en ook zware metalen. Door middel van opwerking kunnen deze vervuilingen worden verwijderd tot niet meetbare concentraties. Het product is "Modified Spent Caustic (MSC). Dit MSC heeft nog steeds een hoge pH >13 en een hoge alkaliniteit 40.000-90.000 mg CaCO₃/l [49]. Om deze reststroom te kunnen doseren aan de hoofdzuivering kan een pH aanpassing dus nodig zijn. Dit is afhankelijk van de benodigde hoeveelheid extra denitrificatie en het sulfidegehalte van de MSC oplossing. Het sulfide gehalte van een dergelijk stroom zit in de range van 7-17 g/l [49] met uitschieters tot 30-40 g/l (Merichem).

De resultaten op pilotschaal van MSC dosering wijzen op een 35-45 % hogere stikstofverwijdering in een rwzi zonder aantasting van de heterotrofe denitrificatie [46, 50]. Uit een vergelijkende studie tussen het effect van methanol, SSC en thiosulfaat dosering blijkt dat het effect van deze elektronendonoren op de nitraatverwijdering vergelijkbaar is [49].

Voor zover bekend zijn dergelijke sulfiderijke stromen in Nederland maar weinig beschikbaar, omdat de opwerking naar elementair zwavel gebruikelijker is. Daar waar deze stroom toch vrijkomt, bijvoorbeeld bij de petrochemische industrie, wordt het reeds gedoseerd aan de bestaande biologische zuiveringsprocessen voor nitraatverwijdering en pH controle.

3.3.3 HET SANI PROCES

Het SANI proces (Sulfate reduction, Autotrophic denitrification and Nitrification Integrated process), combineert autotrofe denitrificatie met nitrificatie en anaerobe vergisting op zoutig afvalwater [17]. De anaerobe reactor wordt gebruikt voor sulfaatreductie en CZV verwijdering. Dit wordt gevolgd door een denitrificerende reactor waar het sulfiderijke water uit de anaerobe reactor wordt gecombineerd met een retourstroom uit de nitrificerende reactor. Het geheel zorgt voor een efficiënte waterzuiveringstechnologie met een lage slibproductie.

Een nitraatverwijdering van >95 % werd bereikt met een belasting van 0,31 kg NO₃-N/kg VSS. dag⁻¹ en een opwaartse stroomsnelheid van ruim 0,4 m/h. Deze prestaties waren vergelijkbaar met Donker et. al. [35]. Zoals eerder vermeld geven lagere nitraat influentconcentraties (<30 mg/l) betere verwijderingsrendementen [17, 42].

4

MEETRESULTATEN

In hoofdstuk 2 is de belangrijkste theorie toegelicht en in hoofdstuk 3 zijn de voorgaande onderzoeken samengevat. Op basis van deze hoofdstukken zijn een aantal concepten opgesteld. Om te verkennen of hiervoor interessante gereduceerde zwavelstromen op een rwzi beschikbaar zijn, en om de zwavelstromen in een rwzi in kaart te brengen, zijn metingen uitgevoerd. Deze worden gepresenteerd in paragraaf 4.1.

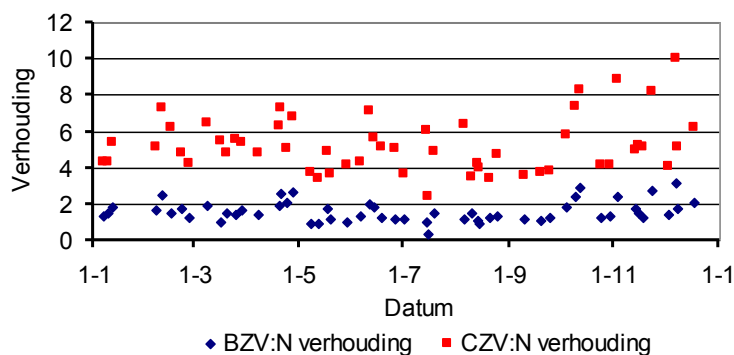
Daarnaast is door middel van batch experimenten geprobeerd om autotrofe denitrificatie met rwzi slib uit te voeren en om een snelheid vast te stellen. De resultaten daarvan zijn gepresenteerd in paragraaf 4.2.

4.1 RWZI HENGELO

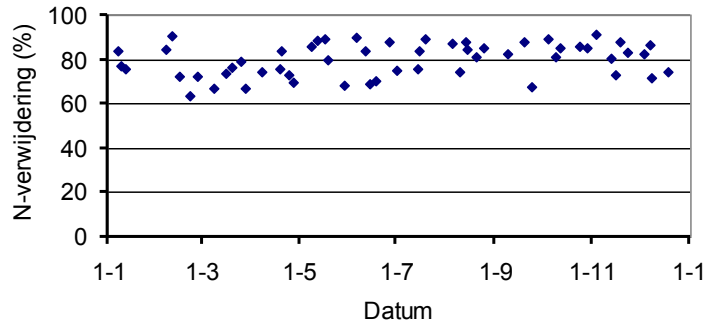
4.1.1 KENMERKEN

De aanvoer van rwzi Hengelo bestaat voor ongeveer een derde uit persleidingen, daarom valt een verhoogd sulfidegehalte in het influent te verwachten. Ook is het een zuivering met biologische fosfaatverwijdering en een zeer beperkte ijzerdosering aan de slibgisting. De CZV/N verhouding is met 5,2 kritisch, afbeelding 4.1, zeker bij een CZV/BZV verhouding van circa 3,3. Toch is het gemiddelde stikstofverwijderingsrendement 80 %, afbeelding 4.2. Daarmee voldoet rwzi Hengelo naast punt 1 en 2 ook aan punt 3 van de opsomming in paragraaf 2.3.7.

AFBEELDING 4.1 BZV/N EN CZV/N VERHOUDING RWZI HENGELO 2009



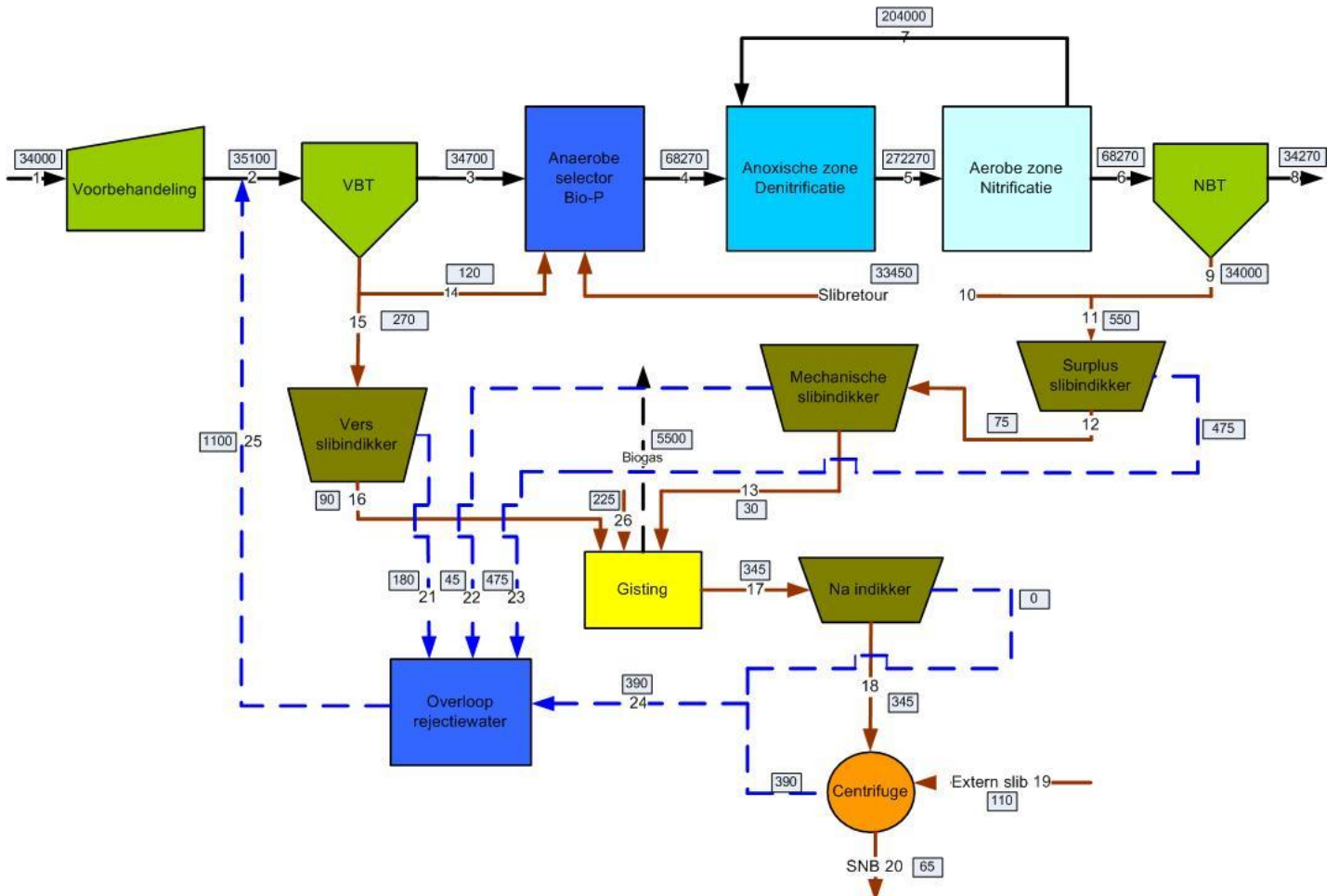
AFBEELDING 4.2 STIKSTOFVERWIJDERINGSRENDEMENT RWZI HENGELO 2009



4.1.2 HYDRAULISCHE- EN ZWAVELBALANS

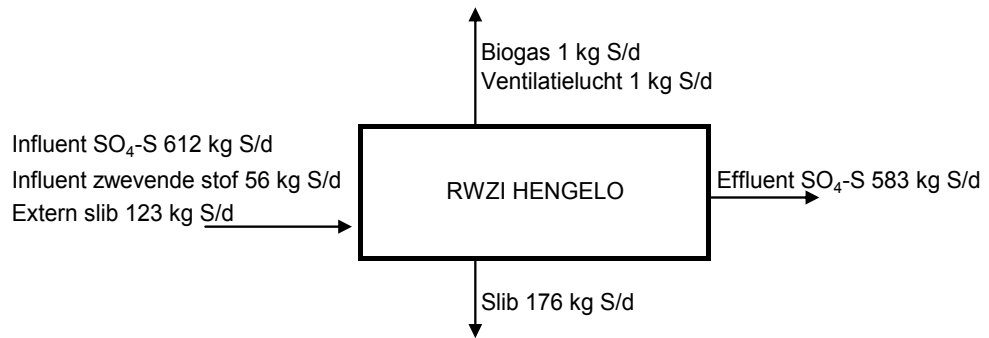
Rwzi Hengelo verwerkt afvalwater vanuit Hengelo en omstreken. De zuivering is momenteel onderbelast maar zal in de nabije toekomst hoger belast worden door de centralisering van afvalwaterzuiveringen. De eerste stap in het opstellen van een zwavelbalans is het definiëren van de jaargemiddelde debieten door deze zuivering. Vervolgens kan met analyses in de verschillende deelstromen inzicht worden verkregen in de omvang en samenstelling van de zwavelvrachten. Afbeelding 4.3 geeft de jaargemiddelde dagdebieten van de rwzi in 2009 weer. Hierin zijn de retourstromen meegenomen. Om deze reden is op enkele punten het retourdebiet vele malen hoger dan het influentdebiet.

AFBEELDING 4.3 HYDRAULISCHE BALANS RWZI HENGELO IN M³ PER DAG



Een zwavelbalans over de rwzi Hengelo in het geheel is opgesteld op basis van metingen uit 2009. Influent en effluent zwavel is vastgesteld op basis van sulfaatmetingen. Voor het zwavelgehalte in slib zijn enkele steekmonsters van aangevoerd en afgevoerd slib gebruikt aangevuld met twee metingen van het zwavelgehalte in slib die zijn uitgevoerd voor dit project. Deze metingen geven alleen een resultaat in de goede orde grootte. Het meest betrouwbare resultaat is de sulfaatbalans; deze is gebaseerd op 55 metingen over heel 2009. Het resultaat is weergegeven in afbeelding 4.4.

AFBEELDING 4.4 ZWAVELBALANS RWZI HENGELO 2009



Uit afbeelding 4.4 blijkt dat:

- zwavel in de biogas- en ventilatieluchtstroom verwaarloosbaar klein is;
- sulfaat verreweg de grootste zwavelbron in het influent en effluent is;
- per dag circa 30 kg $\text{SO}_4\text{-S}$ wordt vastgelegd;
- er een gat zit van 32 kg S in de gebonden zwavelbalans, waarschijnlijk veroorzaakt door de beperkte data waarop dit is gebaseerd.

De aanwezigheid van sulfide is in deze zwavelbalans verwaarloosd. De resultaten van de metingen verricht voor deze studie laten zien dat deze aanname geldig is, overeenkomstig paragraaf 4.1.3.

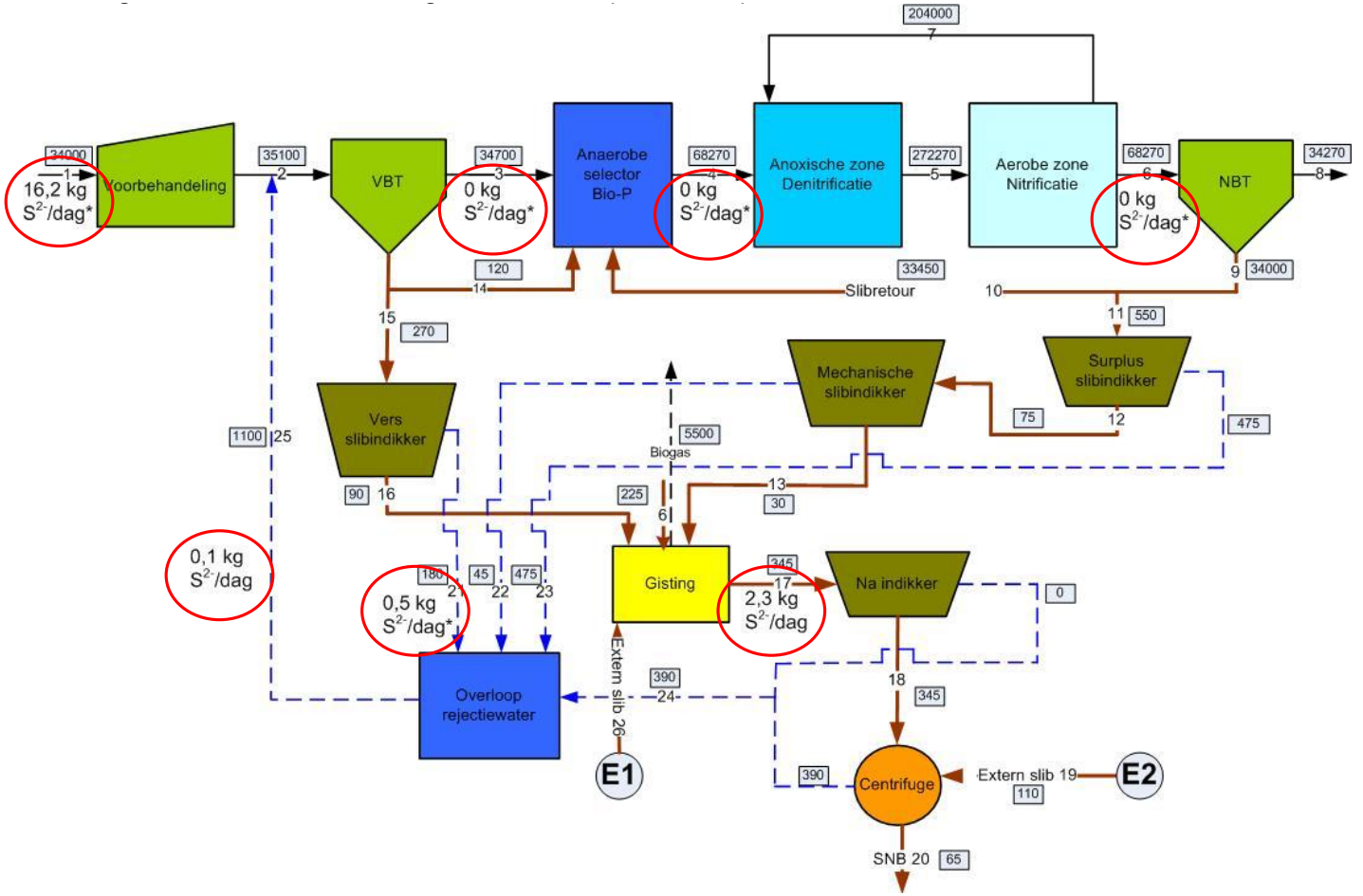
Rwzi Hengelo produceert circa 15,5 ton DS uitgestigt slib per dag, inclusief de slibaanvoer van andere zuiveringen. Het zwavelgehalte van het slib dat de gisting ingaat ligt in de range van 0,7 tot 1,1% (gemiddeld 0,9%) het slib dat de gisting verlaat heeft een zwavelgehalte van 1,1 tot 1,2%. Dit wordt veroorzaakt door de afbraak van droge stof en de chemische vastlegging van het daarbij vrijkomende sulfide. Het zwavelgehalte neemt daardoor in de gisting 20 tot 30% toe. De zwavelvracht in het uitgestigte slib van de rwzi Hengelo is daarmee 170 tot 190 kilo S/dag. Daarvan is 35 tot 60 kg S/dag chemisch gebonden.

Uit het influent van de rwzi Hengelo wordt circa 85 kg ijzer/dag opgenomen. Dit is voldoende voor de vastlegging van ongeveer 49 kg S/dag. Dit komt overeen met de range van chemisch gebonden zwavel in het uitgestigte slib. Fosfaatbinding is hierbij buiten beschouwing gelaten.

4.1.3 MEETRESULTATEN ZWAVELBALANS

De resultaten van de metingen van de zwavelvrachten op rwzi Hengelo zijn opgenomen in tabel 4.1. De metingen zijn uitgevoerd op 15 december 2010 en 9 maart 2011 onder DWA omstandigheden. De watertemperatuur bedroeg ten tijde van de metingen circa 8 en 10 graden.

AFBEELDING 4.5 SULFIDEVRACHTEN RWZI HENGELO, MEETRONDE 2 (9 MAART 2011)



TABEL 4.1 RESULTATEN ZWAVELMETING RWZI HENGLO (GEMIDDELTE 15 DECEMBER 2010 EN 9 MAART 2011)

Naam	Nummer	Nitraat (mg N/l)	Sulfide (mg S/l) ¹³	Sulfaat (mg S/l)	S opgelost (mg S/l)	S gebonden (mg S/l)	S totaal (mg S/l)
Persleiding	1		(1,2)	16	17	4	21
Riool	1		(0,2)	20	20	2	22
afloop VBT	3		(0,4)	19	21	2	23
afloop ANT	4		(1,5)	19	19	39	59
afloop DEN	5		0,0	25		38	59
afloop NIT	6	8,4	0,0	21	20	38	58
versslib	15			92		154	
afloop versslibdikker	21		3,4	4	6	4	10
ingedikt versslib	16					352	
afloop surplusbindik	23		0,0	17	18	0	18
mech ingedikt slib	13					400	
uitgegist slib	17		7,9			338	
centraat centrifuge	20		0,2	1	7	3	10
rejectiewater totaal	25		0,1	9	10	1	11
effluent	8	8,4	0,0	18	17	0	17

TABEL 4.2. BEREKENDE ZWAVELVRACHTEN BIJ DWA OP RWZI HENGLO (GEMIDDELTE 15 DECEMBER 2010 EN 9 MAART 2011)

Naam	Nummer	Nitraat (kg N/d)	Sulfide (kg S/d)	Sulfaat (kg S/d)	S opgelost (kg S/d)	S gebonden (kg S/d)	S totaal (kg S/d)	Debiet (m ³ /dag)
Persleiding	1		(12,1)	164	169	38	211	11.220
Riool	1		(4,1)	408	406	41	449	22.780
afloop VBT	3		(12)	593	632	48	685	34.700
versslib	15			21		36		270
afloop versslibdikker	21		0,5	1	1	1	2	180
ingedikt versslib	16					27		90
afloop surplusbindik	23		0,0	7	8	0	8	475
mech ingedikt slib	13					10		30
uitgegist slib	17		2,3			100		345
centraat centrifuge	20		0,0	0	0	0	1	65
rejectiewater totaal	25		0,1	9	10	1	11	1.100
effluent	8	288	0,0	542	521	1	522	34.270

¹³ De sulfidemetingen van 15 december 2010 zijn tussen haakjes weergegeven omdat dit metaalgebonden sulfide betreft en geen vrij sulfide.

Uit tabel 4.2 en afbeelding 4.5 blijkt dat de rwzi ten opzichte van de nitraatvracht geen significante sulfiderijke stromen kent. De sulfidevrachten zijn gebaseerd op de resultaten van de tweede meetronde omdat bij de eerste meetronde ook metaalgebonden sulfide was bepaald¹⁴

Verder blijkt uit de resultaten van de meetronde dat:

- sulfaat vrijwel onveranderd door de zuivering gaat, er dus nauwelijks sulfaatreductie in anaerobe zone plaatsvindt;
- in het effluent 30 kg S/dag minder zit dan in het influent, dit betekent dat S in het slib wordt opgenomen;
- sulfide niet in een beschikbare vorm aanwezig is in de waterlijn;
- totaal opgelost zwavel in influent en effluent vrijwel volledig uit sulfaat bestaat;
- sulfaat en sulfide opgeteld overeenkomt met het totaal opgelost zwavelgehalte en er dus geen significante andere opgeloste zwavelvorm aanwezig is.

De range van zwavelgehalten in het slib is weergegeven in tabel 4.3.

TABEL 4.3 ZWAVELGEHALTE VAN SLIB RWZI HENGELO

parameter	waarde	eenheid
versslib	7,1 - 8,6	g/ kg DS
surplusslib	6,9 - 10,5	g/ kg DS
uitgegist slib	11 - 11,6	g/ kg DS

4.1.4 INTERPRETATIE GEGEVENS RWZI HENGELO

De zwavelbalans uit afbeelding 4.4 kan als volgt in perspectief worden geplaatst: rwzi Hengelo loost in 2009 gemiddeld 288 kg NO₃-N/dag. Om dit via autotrofe denitrificatie te verwijderen is 414 kg sulfide of 547 kg elementair zwavel per dag nodig. Een dergelijke gereduceerde zwavelstroom is op de rwzi intern niet beschikbaar. Sulfaat is daarentegen met circa 612 kg S/dag in het influent voldoende voorhanden. Deze interne stroom kan alleen worden benut door voorgaande sulfaatreductie.

4.2 LABONDERZOEK

Voorafgaand aan dit onderzoek zijn kortdurende bekerglasproeven uitgevoerd. Daaruit blijkt dat door het toevoegen van zwavelrijk slurry uit een biologische zwavelscrubber aan anoxisch (denitrificerend) slib resulteert in een hogere denitrificatiesnelheid. In deze proef ontbreekt echter de blanco om te kunnen corrigeren voor “achtergrond” heterotrofe denitrificatie.

Daarop zijn aanvullende bekerglasproeven met zwavelslurry uitgevoerd. De proefomschrijving en de uitgebreide resultaten daarvan zijn opgenomen in bijlage IV. De gevonden denitrificatiesnelheden, weergegeven in tabel 4.4, zijn zeer laag vergeleken met waarden uit literatuur en praktijk. Dit is waarschijnlijk veroorzaakt door het gebrek aan CZV bij heterotrofe denitrificatie. Bij de heterotrofe batch is wel nitraat toegevoegd maar geen elektrondonor. Bij de autotrofe batch is alleen een zwavelslurry toegevoegd.

¹⁴ Het sulfidegehalte gemeten in de eerste meetronde is tussen haakjes weergegeven in tabel 4.1 en tabel 4.2. Het metaal, voornamelijk ijzer (circa 3 mg/l), komt bij de aanvoer naar de rwzi Hengelo uit het inlekkende grondwater en drinkwater. Het influent ijzergehalte is voldoende voor de binding van 1,7 mg sulfide/l. Het gemeten sulfidegehalte blijft daaronder. Metaalgebonden sulfide is niet beschikbaar voor autotrofe denitrificatie en daarom voor dit onderzoek niet relevant. Door het verhogen van de pH en coagulatie met aluminiumchloride [-] is deze vorm in de tweede meetronde uitgesloten.

TABEL 4.4 DENITRIFICATIESNELHEID MET ZWAVELSLURRY

	Blanco	1ml Bio-S	2ml Bio-S
Snelheid g N/kg VSS.dag ⁻¹	6	13,9	10,8

Omdat deze bekeerglasproeven autotrofe denitrificatie tonen die niet kon worden gekwantificeerd en omdat de zwavel-slurry maar in beperkte mate beschikbaar bleek te zijn, is een vervolggexperiment gestart. Daarin is een sulfide oplossing toegediend als gereduceerd zwavelbron. Een uitgebreide beschrijving van de proef is opgenomen in bijlage V. De looptijd van de proef was 3 weken waarbij 1 week als acclimatisatieperiode voor het slib was gebruikt. Vervolgens zijn verschillende snelheidsmetingen uitgevoerd waarvan de resultaten in tabel 4.5 de meest interessante zijn omdat daar voldoende nitraat is toegevoegd om het al aanwezige CZV te oxideren (meting 13 december bijlage V).

TABEL 4.5 DENITRIFICATIESNELHEID MET SULFIDE OVER EEN TERMIJN VAN 6 UUR

	Blanco	Autotroof 1	Autotroof 2
Snelheid g N/kg VSS.dag ⁻¹	72	140	130

De gevonden snelheden liggen, ook voor de blanco, aanzienlijk hoger dan bij het voorgaande experiment. Dit is waarschijnlijk veroorzaakt door de hoge initiële nitraatconcentratie die bij deze snelheidsmeting op alle bekeerglazen is toegediend (200 mg N/l).

Het feit dat de blanco ook na een periode van ruim 2 weken zonder externe CZV bron nog goed denitrificeert ten opzichte van de autotrofe proeven ligt waarschijnlijk aan de langere looptijd van het experiment. Door deze looptijd en de relatief lage nitraatbelasting heeft veel slib kunnen hydrolyseren. Hierdoor liep in de batches het CZV gehalte zelfs op. De constante aanwezigheid van een aanzienlijke hoeveelheid totaal-CZV in alle batches maakte het vaststellen van het aandeel autotrofe en heterotrofe denitrificatie lastig.

Het gedoseerde nitraat kon in veel gevallen door het aanwezige CZV, uit de hydrolyse van slib, al verwijderd worden waardoor het vaststellen van de bijdrage van sulfide slecht viel vast te stellen. Pas bij de dosering van 200 mg NO₃-N/l in alle bekeerglazen en 50 mg S/l bij de autotrofe batches bleek dat door de dosering van sulfide de denitrificatie verder ging dan aan de hand van het organisch CZV gehalte kon worden verwacht. Betrouwbare getalsmatige conclusies vallen uit de resultaten niet op te maken.

Uit de proef kwam naar voren dat:

- actief slib van een communale zuivering autotroof kan denitrificeren;
- gecombineerde autotrofe en heterotrofe denitrificatie mogelijk is.

5

VERLAGEN VAN ZWAVELGEHALTE IN UITGEGIST SLIB

5.1 INLEIDING

Zwavel is met circa 15 procent van de operationele en 20 procent van de vaste kosten een grote kostenpost bij slibverwerking [22]. Het verlagen van het zwavelgehalte in uitgelist slib biedt daarom kansen voor kostenbesparing in de slibverwerking.

Bij veel slibgistingen wordt ijzer gedoseerd, in de vorm van ijzerchloride of drinkwaterslib, om de afgifte van sulfide naar het biogas te beperken. Ijzerdosering in de slibgisting of rwzi zorgt voor een toename van de zwavelbinding in slib met circa 40-100 % [32], van 0,8 tot maximaal 1,6 massaprocent, en een evenredige stijging van de aan zwavel gerelateerde operationele kosten bij de slibverwerking. Uit dezelfde bron en de resultaten blijkt dat bij rwzi's waar geen ijzer wordt gedoseerd het zwavelgehalte in slib circa 0,7-1,1% bedraagt. Dit is de organisch gebonden fractie. Dit betekent dat zwavelgehalten van meer dan 1 % worden veroorzaakt door chemische zwavelbinding met bijvoorbeeld ijzer.

In de gisting wordt organische stof afgebroken waarbij vrij sulfide wordt gevormd. Dit vrije sulfide zal bij de aanwezigheid van ijzer weer worden gebonden als chemisch slib. Over de gisting neemt het droge stofgehalte af maar blijft de totale zwavelhoeveelheid min of meer gelijk. Daarom neemt het zwavelgehalte in het uitgeliste slib toe. Slechts een fractie van de sulfide wordt dus afgegeven aan het biogas. Wanneer sulfideafgifte naar het biogas in de gisting niet wordt verhinderd door het doseren van of de aanwezigheid van ijzer, of zelfs zou worden verbeterd¹⁵, zullen de aan zwavel gerelateerde slibverwerkingskosten dalen. Daar bovenop komt de kostenbesparing van het niet doseren van ijzer aan de slibgisting (kosten van ijzer, chemisch slibproductie en investeringskosten). Anderzijds moeten er extra kosten op de rwzi gemaakt worden om het biogas te behandelen voordat het gebruikt kan worden in een WKK¹⁶.

5.2 KOSTENBEREKENING BIOGASBEHANDELING

Om te bepalen of de extra kosten voor biogasbehandeling opwegen tegen de baten bij de slibverwerking en het niet toepassen van ijzerdosering, is een economische haalbaarheidsverkenning uitgevoerd. Hierbij zijn de kosten van de zwavelbehandeling per techniek uitgerekend (biogasbehandeling met aktiefkool en biologisch, ijzerchloride dosering en zwavelbehandelingskosten bij de centrale slibverwerking). Het rekenblad is opgenomen in bijlage VI. De specifieke kosten zijn afhankelijk van de behandelde vracht; daarom zijn de kosten uitgezet tegen de zwavelvracht. De haalbaarheid is vastgesteld voor twee scenario's:

¹⁵ De kosten en technische mogelijkheden voor het verhogen van het sulfidegehalte in biogas zijn buiten beschouwing gelaten.

¹⁶ Maximaal toelaatbare sulfidegehalten in biogas voor toepassing in een WKK liggen doorgaans tussen de 150 en 200 ppm.

1. Aanpassing aan zwavelbehandeling nodig: er is nog geen vorm van zwavelbehandeling bij de gisting; noch ijzerdosering noch biogasbehandeling en dit wordt door stijgende H_2S gehalten in het biogas wel noodzakelijk **of** de ijzer doseerinstallatie is afgeschreven en moet vervangen worden.
2. Geen aanpassing aan zwavelbehandeling nodig: er is een ijzer doseerinstallatie operationeel en deze hoeft (nog) niet vervangen te worden **of** het zwavelgehalte in het biogas is zonder behandeling laag genoeg om direct verstoekt te kunnen worden.

Alle economische en technologische uitgangspunten zijn opgenomen in de kostenberekening in bijlage VI. De meest bepalende zijn:

- de investeringskosten van een ijzerdoseerinstallatie zijn minimaal €62.000 en lopen op tot 93.000 voor de grootste installatie in deze kostenberekening, dit is vastgesteld op basis van telefonische opgave door Colasit;
- de minimale investeringskosten van een actiefkoolfilter zijn vastgesteld op €31.000 met een toename in de investeringskosten van €6.355 per 1000 m³/dag op basis van opgave Norit;
- de minimale investeringskosten van biologische gasbehandeling zijn gesteld op een vast bedrag van €110.000 voor de kleinste installatie welke een zwavelvracht kan verwerken tot 20 kg S/dag.

Ijzer bindt bij dosering aan slibgisting of rwzi naast sulfide ook fosfaat. In de kostenberekening van ijzerdosering wordt echter alleen het aandeel ijzer dat nodig is voor sulfidebinding meegenomen, fosfaatbinding wordt dus buiten beschouwing gelaten. Er wordt dus specifiek gekeken naar de behandelingskosten van 1 kg S bij zowel ijzerdosering als bij biogasbehandeling.

5.3 RESULTATEN KOSTEN EN BATEN ANALYSE

5.3.1 AANPASSING AAN ZWAVELBEHANDELING NODIG, SCENARIO 1

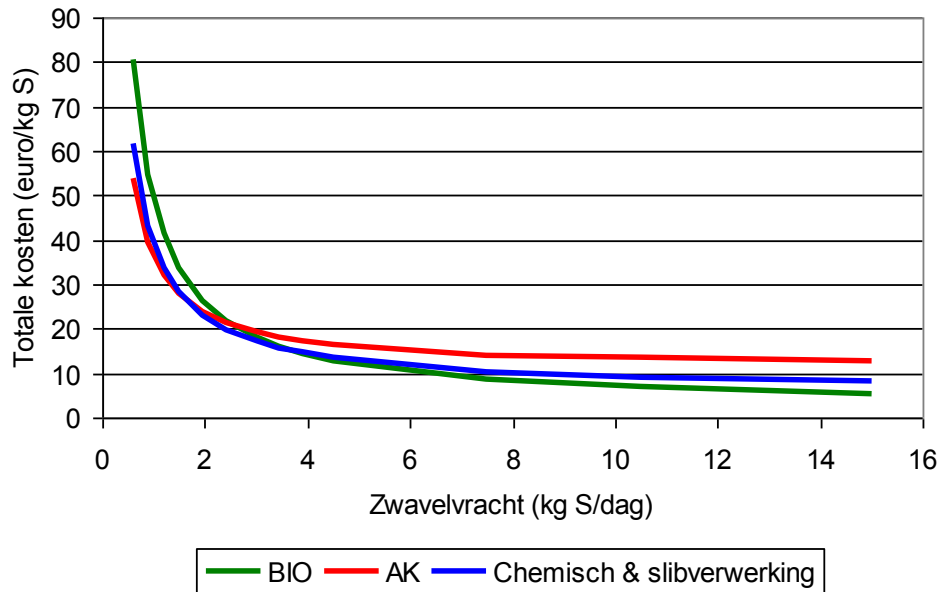
In dit scenario zijn voor de totale kosten van zwavelbehandeling door chemische binding en centrale slibverwerking de volgende posten meegenomen: operationele en vaste kosten van de ijzerdoseerinstallatie (bij zowel ijzerchloride als drinkwaterslib dosering) en de operationele kosten bij de slibverwerking. De vaste kosten van de centrale slibverwerking zijn buiten beschouwing gelaten omdat zwavelbehandeling in de centrale slibverwerking noodzakelijk blijft voor het overige, organisch gebonden, zwavel. Bij biogasbehandeling zijn de totale kosten opgemaakt uit de vaste en operationele kosten, afbeelding 5.1.

Uit deze afbeelding blijkt dat in een deze situatie (de ijzerdoseerinstallatie moet vervangen of nog gebouwd worden) het vanaf 4,5 kg S/dag voordeliger is om biogas decentraal te ontzavelen met biogasbehandeling dan om het chemisch vast te leggen en vervolgens centraal in de slibverwerking te behandelen. De werkelijke operationele kosten van ijzerdosering zullen in de praktijk hoger liggen omdat ook fosfaat wordt gebonden. Bij vrachten tot 1,5 kg S/dag is biogasbehandeling met actiefkool kosteneffectiever.

De zwavelvracht in het biogas kan worden bepaald met onderstaande vergelijking:

$$S(\text{kg} / \text{dag}) = \frac{\text{gasdebiet}(\text{m}^3 / \text{dag}) \times H_2S(\text{ppm}) \times 1,5}{1 \times 10^6}$$

AFBEELDING 5.1 ZWAVELBEHANDELINGSKOSTEN IN SCENARIO 1

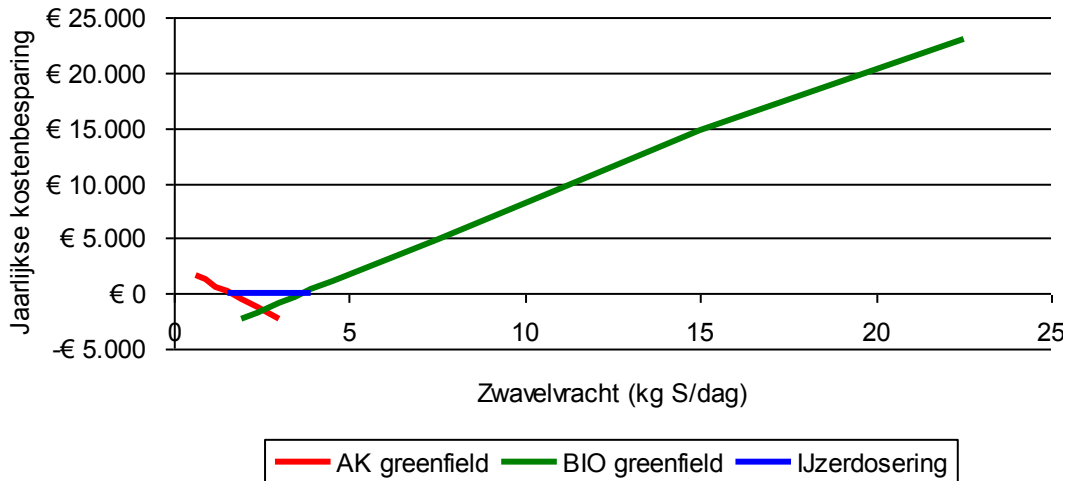


De biogasproductie van een 100.000 v.e. zuivering is circa 2.000 - 3.000 m³/dag. Het sulfidegehalte in dit biogas is afhankelijk van de omstandigheden maar gemiddeld niet hoger dan circa 150 ppm bij ijzerdosering aan de gisting. Dit komt neer op een zwavelvracht van 0,45 tot 0,68 kg S/dag. Dit is dus zeer laag in de range van bovenstaande afbeeldingen. Zonder ijzerdosering komen in de praktijk maximale sulfidegehalten tot 1.500 ppm voor, dit zijn pieken, geen gemiddelde.

Ervan uitgaande dat een zwavelgehalte in het biogas zonder ijzerdosering van 1.000 ppm bedraagt geeft dit een zwavelvracht voor een 100.000 v.e. zuivering van 3 tot 4,5 kg S/dag. Juist in deze range is de winst van biogasbehandelingstechnieken ten opzichte van ijzerdosering beperkt. Bij vrachten tot circa 1,5 kg S/dag is gasbehandeling met actiefkool kosteneffectiever dan ijzerdosering; bij vrachten hoger dan circa 4,5 kg S/dag geldt dit voor biologische gasbehandeling (afbeelding 5.2).

Wanneer ijzer kan worden gedoseerd door het doseren van goedkoop drinkwaterslib (water-ijzer) in de slibbuffer is een actiefkoolfilter niet meer concurrerend. Maar uitgaande van een greenfield situatie wordt vanaf een biogas zwavelvracht van 7,5 kg S/dag biologische gasbehandeling voordeliger dan het doseren van drinkwaterslib. De investering kan dus bij een hogere zwavelvracht eenvoudig worden terugverdiend.

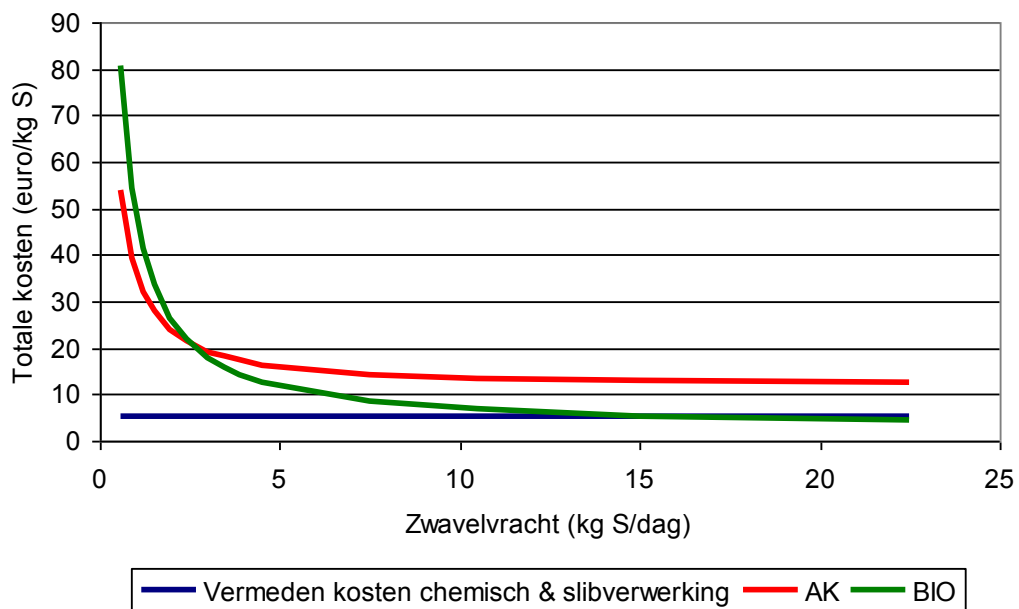
AFBEELDING 5.2 JAARLIJKSE KOSTENBESPARING IN DE SLIBVERWERKINGSKETEN TEN OPZICHTE VAN IJZERDOSERING AAN DE SLIBGISTING, SCENARIO 1



5.3.2 AANPASSING AAN ZWAVELBEHANDELING NIET NODIG, SCENARIO 2

De kosten voor biogasbehandeling zijn op dezelfde manier berekend als in scenario 1. Het verschil is dat in dit scenario een ijzer doseerinstallatie actief is welke niet vervangen hoeft te worden. De aanleg en het gebruik van de biogasbehandelingsinstallatie moet terugverdiend worden door een besparing op de operationele kosten van ijzerchloride dosering en van de centrale slibverwerking. Het resultaat wordt weergegeven in afbeelding 5.3. Hieruit blijkt dat deze optie niet kosteneffectief is.

AFBEELDING 5.3 ZWAVELBEHANDELINGSKOSTEN IN SCENARIO 2



De operationele kosten voor alle scenario's bestaan uit de kosten van onder andere actiefkool, loog, kalk en energie.

TABEL 5.1

OPERATIONELE KOSTEN ZWAVELBEHANDELING

Behandelingstechniek	operationele kosten	Eenheid
Centrale behandeling + chemische binding met FeCl_3	5,60	€/kg S
Centrale behandeling + chemische binding met drinkwaterslib	4,40	€/kg S
Biologische behandeling	2,30	€/kg S
Aktiefkool behandeling	10,60	€/kg S

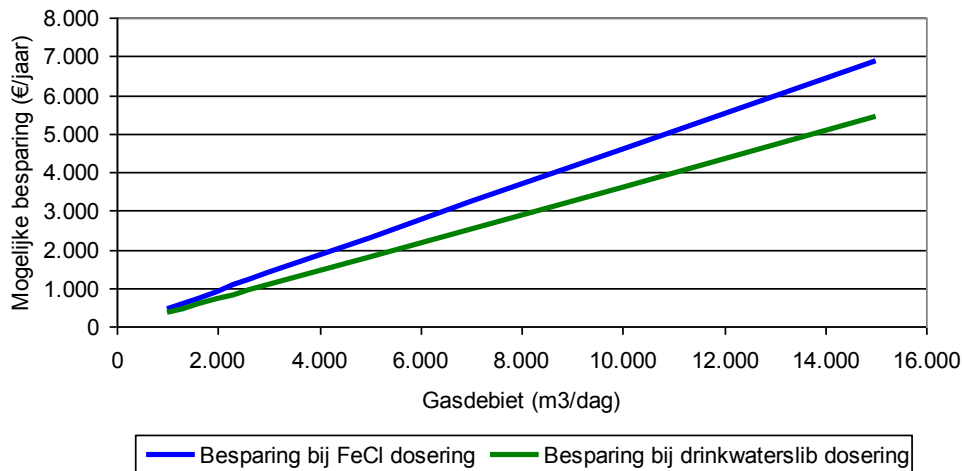
5.3.3 BESPAREN OP DE IJZERDOSERING

Een andere mogelijkheid om op behandelingskosten van zwavelverwijdering in de slibgisting te besparen is het beperken van de ijzerdosering zonder dat het zwavelgehalte in het biogas zo hoog wordt dat biogasbehandeling nodig is. De minimale besparing op de slibverwerkingskosten is weergegeven in afbeelding 5.4, hierbij is de volgende aanname gehanteerd:

- het huidige zwavelgehalte in biogas is 50 ppm door overdosering van ijzer, dit mag stijgen tot maximaal 200 ppm.

De werkelijke besparing door het beperken van een eventuele overdosering van ijzer wordt pas bij grote gasdebieten interessant. Bijvoorbeeld bij een 100.000 v.e. zuivering met een biogasproductie van 3.000 m³/dag is de besparing maar maximaal 1.500 euro op jaarbasis, waarvan ruim 300 euro op de centrale slibverwerking wordt bespaard. Dit is marginaal.

AFBEELDING 5.4 SLIBVERWERKINGSKOSTEN ALS FUNCTIE VAN AFNAME ZWAVELGEHALTE



5.4 CONCLUSIE

Het is mogelijk om kosten te besparen in de slibverwerkingsketen door geen ijzerchloridedosering toe te passen wanneer een aanpassing aan de zwavelbehandeling nodig is. Het blijkt zelfs dat ijzerchloride dosering maar in een beperkte vrachtrange voordeliger is dan biogasbehandeling. Bij vrachten tot circa 1,5 kg S/dag is het kosteneffectiever om biogasbehandeling met actiefkool te installeren. Vanaf vrachten van circa 4,5 kg S/dag is biologische biogasbehandeling goedkoper dan ijzerdosering. De absolute besparing wordt groter naarmate de zwavelvracht toeneemt.

Bij dosering van drinkwaterslib kan een actiefkoolfilter niet concurrerend zijn. Dit komt doordat investeringen bij drinkwaterslib dosering niet nodig zijn. Uitgaande van die methode van ijzerdosering wordt pas bij zwavelvrachten van meer dan 7,5 kg S/dag in het biogas biologische gasbehandeling interessant

Wanneer al ijzerchloride wordt gedoseerd met een niet afgeschreven installatie is deze methode goedkoper dan investering in biogasbehandeling. Maar door het beperken van overdosering bij een bestaande installatie is het wel mogelijk om zonder bouwkundige aanpassingen operationele kosten te besparen bij zowel de rwzi als bij de centrale slibverwerking.

6

SCENARIO'S

Op grond van de theorie, literatuur en metingen zijn scenario's opgesteld waarmee autotrofe denitrificatie kan worden ingezet in de rwzi. Een aantal (theoretische) scenario's is op voorhand afgeschreven (paragraaf 6.1). Andere scenario's zijn technologisch en financieel doorgerekend (paragraaf 6.2 en verder).

6.1 VERVALLEN SCENARIO'S

De volgende scenario's zijn op voorhand afgevalen:

- denitrificatie met zwavel uit biogas of ventilatielucht, wegens de verwaarloosbaar kleine zwavelvracht;
- het gebruik van een andere interne gereduceerde zwavelstroom omdat deze niet significant aanwezig is;
- elementair zwaveldosering wegens een te groot zwavelverlies in de sliblijn, wat zorgt voor hoge kosten bij de slibverwerking.

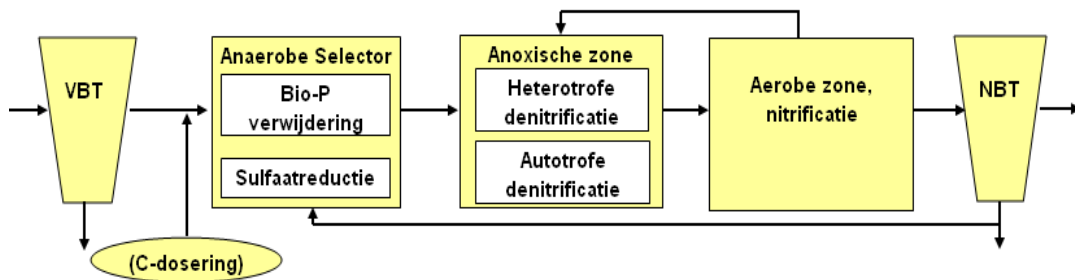
6.2 SCENARIO'S

De volgende scenario's lijken haalbaar en zijn daarom technologisch en financieel gemodelleerd.

6.2.1 GECOMBINEERDE SULFAATREDUCTIE EN AUTOTROFE DENITRIFICATIE

Gemiddeld bevat het influent van een rwzi ruim 20 mg $\text{SO}_4\text{-S/l}$ (paragraaf 2.3.2). Als dit sulfaat volledig wordt gereduceerd is er in communale rwzi's voldoende zwavel beschikbaar om in de anoxische zone via autotrofe denitrificatie vergaand stikstof te verwijderen. In afbeelding 6.1 is het scenario schematisch weergegeven. Daarin is de mogelijkheid van externe C-bron dosering opgenomen. Stoichiometrisch is de CZV-behoefte bij gecombineerde sulfaatreductie en autotrofe denitrificatie gelijk aan heterotrofe denitrificatie. De CZV-behoefte voor celsynthese via de route sulfaatreductie en autotrofe denitrificatie is lager dan bij heterotrofe denitrificatie. Daardoor is het totale CZV verbruik voor denitrificatie via deze route lager en dus efficiënter. Slibretentie in de anaerobe zone is hiervoor een vereiste. Dit maakt implementatie in een rwzi complex. Ook in de kostenberekening is aangenomen dat een externe CZV bron noodzakelijk is om voldoende sulfaat te reduceren. Een groot voordeel van dit concept is dat het effluent sulfaatgehalte niet zal stijgen.

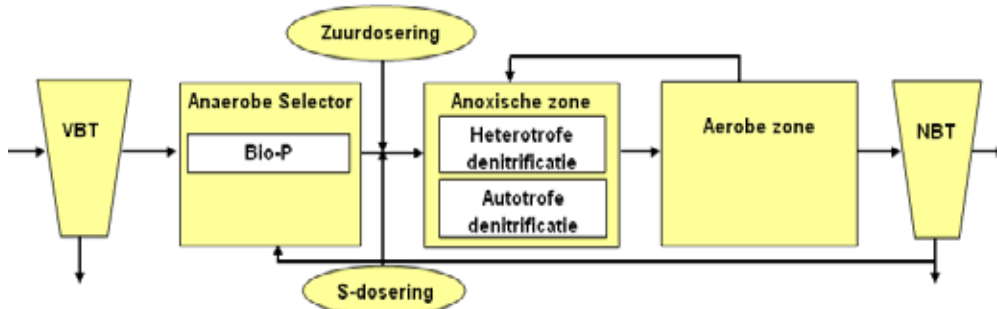
AFBEELDING 6.1 STROOMSCHEMA SULFAATREDUCTIE EN AUTOTROFE DENITRIFICATIE



6.2.2 DOSEREN VAN SULFIDE IN DE ANOXISCHE ZONE

Het doseren van zwavel in de vorm van sulfide biedt kansen om eenvoudig autotrofe denitrificatie te introduceren in een communale rwzi. Het concept wordt weergegeven in afbeelding 6.2. Afhankelijk van de bufferende capaciteit van het influent en de gedoseerde hoeveelheid sulfideoplossing moet een externe zuurbron worden gedoseerd. Hiermee is in de kostenberekening geen rekening gehouden omdat onduidelijk is of dit in de praktijk nodig zal zijn. Door dosering van sulfide zal het sulfaatgehalte in het effluent stijgen. Bij een aantal rwzi's is dat, afhankelijk van de lokale lozingssituatie, acceptabel. Wel moet evenals bij C-bron dosering worden gewaakt voor overdosering omdat dit in de aerobe zone kan leiden tot een hoger energieverbruik van de beluchting.

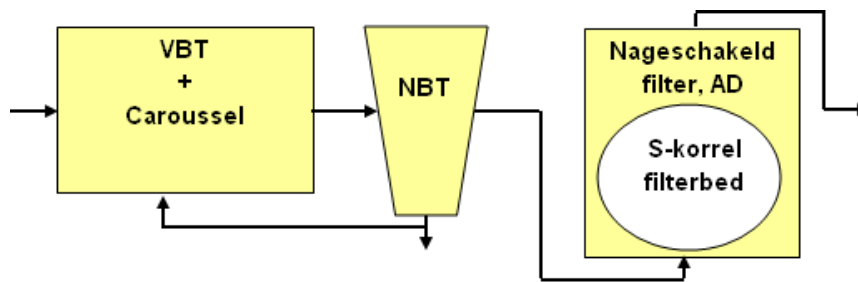
AFBEELDING 6.2 STROOMSCHEMA SULFIDE DOSERING



6.2.3 AUTOTROFE DENITRIFICATIE IN EEN NAGESCHAKELD FILTER

Omdat elementair zwavel niet oplost in water, kan het worden ingezet in de vorm van een nageschakeld filter (een gepakt bed met elementair zwavel). Op de zwavelkorrels zal een biofilm ontwikkelen waarin autotrofe denitrificatie plaatsvindt. Het stroomschema van dit concept is weergegeven in afbeelding 6.3. De hoofdzuivering blijft bij dit scenario onveranderd. In dit stroomschema is het filter als een opwaarts doorstromend filter weergegeven. Labschaalonderzoek zal uitwijzen of het filter op- of neerstream bedreven moet worden. Dit wordt onder andere bepaald door hydraulische belasting, uitspoeling van zwavelkorrels en vorming van voorkeursstromen.

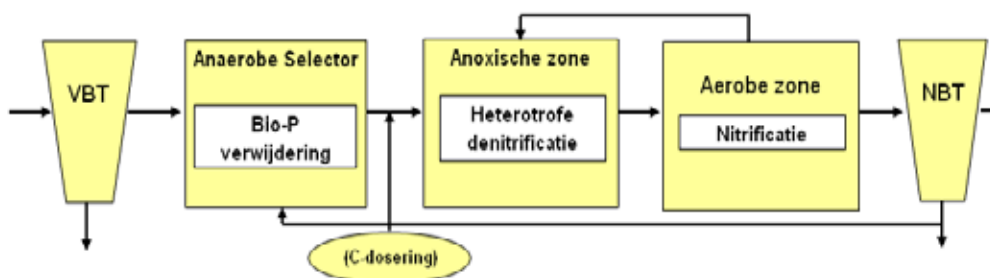
AFBEELDING 6.3 STROOMSCHEMA NAGESCHAKELDE FILTRATIEHETEROTROFE DENITRIFICATIE DOOR C-BRON DOSERING



6.2.4 HETEROTROFE DENITRIFICATIE DOOR C-BRON DOSERING

Als referentiescenario is methanoldosering aan de anoxische zone gehanteerd (afbeelding 6.4).

AFBEELDING 6.4 STROOMSCHEMA METHANOLDOSERING



6.3 TECHNOLOGISCHE EN ECONOMISCHE UITGANGSPARAMETERS

De scenario's zijn voor een voorbeeldzuivering van 100.000 i.e. doorgerekend. Het gehanteerde debiet en de aanvullende nitraatverwijdering is weergegeven in tabel 6.1.

TABEL 6.1 ONTWERPDEBIET EN NITRAATVERWIJDERING

Parameter	Eenheid	Waarde
Ontwerpdebiet	m ³ /dag	25.000
DWA	m ³ /uur	875
RWA	m ³ /uur	4.000
Huidig effluent nitraatgehalte	mg N/l	8
Streef effluent nitraatgehalte	mg N/l	1

De procesparameters die voor de berekeningen zijn gebruikt worden in tabel 6.2 samengevat. Deze zijn deels in paragraaf 2.1 onderbouwd en wanneer dat niet het geval is zijn ze stoichiometrisch afgeleid. Deze afleiding is vervolgens opgenomen in zie bijlage III.

TABEL 6.2 TECHNOLOGISCHE UITGANGSPARAMETERS

Parameter	Waarde	Eenheid	Afgeleid
bruto cel ($\text{CH}_{1,8}\text{O}_{0,5}\text{N}_{0,2}$) CZV waarde	1,37	gram CZV/gram VSS	
<i>Heterotrofe denitrificatie parameters</i>			
slibbelasting ¹⁷	0,015-0,025	gram $\text{NO}_3\text{-N}$ /gram VSS.dag ⁻¹	
	0,125-0,188	gram CZV/gram VSS.dag ⁻¹	
slibgroei	0,3	gram VSS/gram BZV	
CZV verbruik excl. slibgroei	2,86	gram CZV/gram $\text{NO}_3\text{-N}$	bijlage III
methanolverbruik excl. slibgroei	1,90	gram CH_3OH /gram $\text{NO}_3\text{-N}$	bijlage III
<i>Sulfaatreductie parameters</i>			
slibbelasting	0,05-0,25	gram CZV/gram VSS.dag ⁻¹	
slibgroei	0,05-0,1	gram VSS/gram BZV	
CZV verbruik sulfaatreductie ex. slibgroei	2,0	gram CZV/gram $\text{SO}_4\text{-S}$	bijlage III
<i>Autotrofe denitrificatie parameters</i>			
slibbelasting	0,015-0,025	gram $\text{NO}_3\text{-N}$ /gram VSS.dag ⁻¹	
slibgroei	0,2-0,5	gram VSS/gram $\text{NO}_3\text{-N}$	
halfde orde reactiesnelheidsconstante	0,0419	$\text{mg}^{1/2}/\text{dm}^{1/2}.\text{h}^{-1}$	
aanvullende sulfaatreductie voor slibgroei	0,34	gram $\text{SO}_4\text{-S}$ /gram $\text{NO}_3\text{-N}$	bijlage III
elementair S^0 behoefte voor slibgroei	0,43	gram S^0 /gram $\text{NO}_3\text{-N}$	bijlage III
stoichiometrische HS^- behoefte AD	0,625	mol HS^- /mol NO_3	bijlage III
	1,47	gram HS^- /gram $\text{NO}_3\text{-N}$	bijlage III
	1,43	gram S^{2-} /gram $\text{NO}_3\text{-N}$	bijlage III
stoichiometrische S^0 behoefte AD	0,83	mol S^0 /mol NO_3	bijlage III
	1,90	gram S^0 /gram $\text{NO}_3\text{-N}$	bijlage III
H+ productie bij S^0 verbruik	0,048	mol H^+ /gram $\text{NO}_3\text{-N}$	bijlage III
H+ consumptie bij HS^- verbruik	0,027	mol H^+ /gram $\text{NO}_3\text{-N}$	bijlage III

Aan het technologisch ontwerp kunnen kosten worden verbonden met behulp van de financiële uitgangspunten uit tabel 6.3.

17 Heterotrofe laagbelaste actiefslibsystemen voor verdergaand nitraatverwijdering kennen een belasting van 0,05-0,075 kg BZV/kg VSS.dag-1. Bijbehorende CZV en stikstofbelasting is circa 0,125-0,188 kg CZV/kg VSS.dag-1 en 0,015-0,025 kg N/kgVSS/dag-1.

TABEL 6.3 FINANCIËLE UITGANGSPUNTEN

Parameter	Waarde	Eenheid	Bron
inkoopprijs zwavelkorrels	300-350	€/ton S	CS additive
inkoopprijs methanol ^{1 18}	250-400	€/ton (100%)	Caldic
inkoopprijs natriumsulfide	1.400-1.600	€/ton S	Brenntag
inkoopprijs MSC	400-1200	€/ton S	opgebouwd uit (1) en (2)
inkoopprijs brenntaplus CL16 ^{1 19}	400-500	€/ton	Brenntag
(1) S gehalte MSC	1-3	%	Merichem/Jacobs
(2) inkoopprijs MSC ^{1 20}	12	€/m ³	Transport & opwerkkosten
Operationele kosten (OPEX)			
Energieverbruik nageschakeld neerstromend zandfilter	0,034	kWh/m ³	[56]
Kosten energie	0,125	€/kWh	
Kosten slibverwerking	300	€/ton DS	
Bouwkosten (CAPEX)			
Anoxische tank	250	€/m ³ reactorvolume	
Nageschakeld filter	25.000	€/m ² filteroppervlak	
Doseerinstallatie+opslagtank (methanol)	200.000	€/ unit	
Doseerinstallatie+opslagtank (SSC)	200.000	€/ unit	
Omrekening bouwkosten naar investeringskosten			
Algemene kosten	5 %		
Vorbereiding en planvorming	15 %		
inrichting	2 %		
verzekering, vergunning en leges	2 %		
financiering	2 %		
onvoorzien	25 %		
BTW	19 %		
Omrekeningsfactor bouwkosten naar investeringskosten	1,7		
Afschrijftermijn civiel	30	jaar	
Afschrijftermijn wtb	15	jaar	
Rente	5 %		
Annuïteit	0,08		50% civiel en 50% wtb

Bij het berekenen van de kosten zijn de volgende overwegingen gehanteerd:

- voor slibgroei is de maximale waarde gebruikt, voor kosten van de CZV bron en de slibbelasting de weergegeven range;
- de huidige zuivering is maximaal belast, aanvullende nitraatverwijdering vereist aanvullend volume;
- het aanvullend volume is gedimensioneerd op een slibgehalte van 4 g DS/l;
- de kosten van slibretentie in het scenario sulfaatreductie en autotrofe denitrificatie is buiten beschouwing gelaten;
- onderhoud en personeelkosten zijn buiten beschouwing gelaten, vanwege de beperkte meerwaarde bij het vergelijken van de scenario's;
- om dezelfde reden zijn energiekosten buiten beschouwing gelaten met uitzondering van nageschakelde filtratie.

18 Inkoopprijs methanol fluctueert sterk en is afhankelijk van de olieprijs, daarom is een brede range met een hoog maximum genomen.

19 Omdat acetaat als elektrondonor voor sulfaatreductie duur is en sterk in prijs fluctueert is Brenntaplus CL16 gekozen als CZV bron. Dit is een combinatie van acetaat en suikerverbindingen.

20 Spent Sulfur Caustic (SSC) is een afvalstof, kosten bestaan enkel uit transport en opwerking.

6.3.1 TOELICHTING FINANCIËLE UITGANGSPUNTEN

INKOOPPRIJS SULFIDE ALS SSC

SSC is een afvalproduct uit de petrochemische industrie. Volgens Merichem Process Technologies (Texas, USA) is het maximale sulfidegehalte 3 % maar gemiddeld 1 tot 2 %. Omdat het een afvalstroom betreft is het tegen transportkosten beschikbaar. De eenheidsprijs voor het transport van vloeistoffen in Nederland is circa 8,00/m³ voor 100 km. Daarbij komen opwerkingskosten die zijn geschat op 4,00/m³ voor de verwijdering van toxische stoffen.

NAGESCHAKELD FILTER

De bouw- en energiekosten van een nageschakeld filter zijn gerelateerd aan die van het one-step filter. Het is aannemelijk dat een nageschakeld autotroof denitrificerend filter in de praktijk veel overeenkomsten vertoont met dit filter.

6.4 TECHNOLOGISCH ONTWERP EN KOSTEN

6.4.1 GECOMBINEERDE SULFAATREDUCTIE EN AUTOTROFE DENITRIFICATIE

In tabel 6.4 staan de technologische specificaties van het scenario waarbij sulfaatreductie wordt gecombineerd met autotrofe denitrificatie. De gehanteerde slibbelastingen zijn weergegeven in dezelfde tabel de slibproductie is berekend met de maximale slibproducties weergegeven in tabel 6.2.

TABEL 6.4 TECHNOLOGISCH ONTWERP COMBINATIE VAN SULFAATREDUCTIE EN AUTOTROFE DENITRIFICATIE

Parameter	min.	gem.	max.	eenheid
Benodigd CZV	766	766	766	kg CZV/dag
Benodigd sulfaat	331	331	331	kg S04-S/dag
Gehanteerde SRB slibbelasting	0,25	0,125	0,05	g CZV/ g VSS.dag⁻¹
Benodigd SRB slib	3050	6150	15300	kg VSS
Extra volume anaerobe zone	750	1550	3850	m ³
Slibproductie SRB	77	77	77	kg DS/dag
Gehanteerde AD slibbelasting	0,025	0,02	0,015	g NO₃-N/ g VSS.dag⁻¹
Benodigd AD slib	7000	8750	11650	kg VSS
Extra volume anoxische zone	1750	2200	2900	m ³
Slibproductie AD	88	88	88	kg DS/dag
Brenntapplus CL16	350	350	350	ton/jaar
Surpluslib productie	60	60	60	ton DS/jaar
Operationele kosten	€ 3,80	€ 2,30	€ 1,70	€/kg N
Totale kosten	€ 6,25	€ 5,00	€ 4,70	€/kg N

6.4.2 SULFIDE DOSERING AAN DE ANOXISCHE ZONE

De technologische gegevens van vergaande stikstofverwijdering door sulfide dosering aan de anoxische zone staan weergegeven in tabel 6.5.

TABEL 6.5 TECHNOLOGISCH ONTWERP SULFIDE DOSERING

Parameter	min.	gem.	max.	eenheid
Gehanteerde AD slibbelasting	0,025	0,02	0,015	g NO₃-N/ g VSS.dag⁻¹
Zwavelgehalte sulfideoplossing	3	2	1	%
Benodigd AD slib	7000	8750	11650	kg VSS
Extra volume anoxische zone	1750	2200	2900	m ³
Benodigd sulfideoplossing	11	17	33	ton/dag
Surplus slibproductie	88	88	88	kg VSS/dag
Operationele kosten	€ 0,90	€ 1,30	€ 2,40	€/kg N
Totale kosten	€ 2,20	€ 2,80	€ 4,30	€/kg N

6.4.3 AUTOTROFE DENITRIFICATIE IN EEN NAGESCHAKELD FILTER

In tabel 6.6 staat het aan de hand van de halfde orde reactiekinetiek berekende filteroppervlak, hydraulische belasting, denitrificatiesnelheid en contacttijd. Zowel de hydraulische belasting als de denitrificatiesnelheid zit in de range van de in literatuur gerapporteerde waarden. Het zwavelverbruik is vastgesteld op basis van stoichiometrie en slibgroei.

TABEL 6.6 TECHNOLOGISCH ONTWERP AD IN EEN NAGESCHAKELD FILTER

Parameter	min.	gem.	max.	eenheid
Zwavelkorreldiameter filterbed	2	3,5	5	mm
Filterhoogte	2,5	2,5	2,5	m
Benodigd filteroppervlak	200	350	500	m ²
Contacttijd	12	20	29	minuten
Hydraulische belasting (gemodelleerd)	5	3	2	m/h
Denitrificatiesnelheid (gemodelleerd)	0,35	0,20	0,14	kg N/m ³ .dag ⁻¹
Zwavel verbruik	13	13	13	ton/maand
Operationele kosten	€ 1,35	€ 1,40	€ 1,50	€/kg N
Totale kosten	€ 11,00	€ 19,00	€ 27,00	€/kg N

6.4.4 HETEROTROFE DENITRIFICATIE

In tabel 6.7 is het beknopte technologisch ontwerp voor aanvullende heterotrofe denitrificatie door middel van methanoldosering opgenomen.

TABEL 6.7 TECHNOLOGISCH ONTWERP METHANOLDOSERING ANOXISCHE ZONE

Parameter	min	gem.	max.	eenheid
Benodigd CZV	850	850	850	kg/dag
Gehanteerde slibbelasting	0,1875	0,155	0,125	g CZV/ g VSS.dag⁻¹
Benodigd HD slib	4.550	5.500	6.800	kg
Aanvullend volume	1.150	1.400	1.700	m ³
Methanol verbruik	207	207	207	ton/jaar
Surpluslib productie	93	93	93	ton DS/jaar
Operationele kosten	1,75	1,50	1,25	€/kg N
Totale kosten	2,50	2,60	2,70	€/kg N

6.5 KOSTENVERGELIJKING

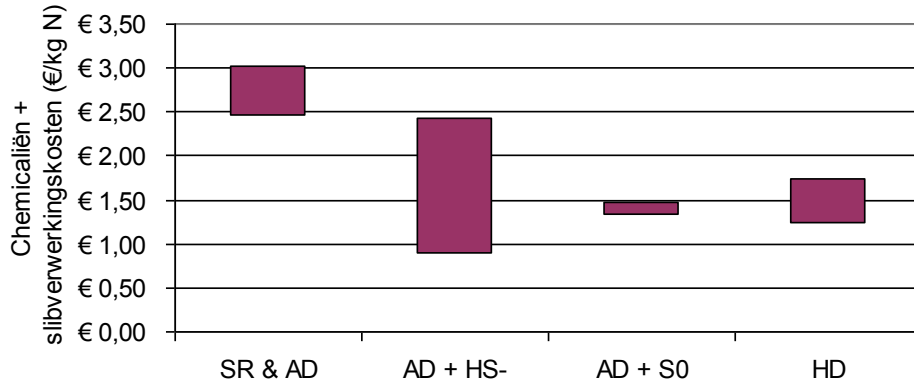
De kosten van een scenario is de belangrijkste factor voor de praktische haalbaarheid. In de volgende paragrafen worden de verschillende scenario's als volgt aangeduid:

- 1 gecombineerde sulfaatreductie en autotrofe denitrificatie (SR & AD);
- 2 sulfide dosering aan de anoxische zone (AD + HS-);
- 3 autotrofe denitrificatie in een nageschakeld filter (AD + S0);
- 4 heterotrofe denitrificatie (HD).

6.5.1 CHEMICALIËN- EN SLIBVERWERKINGSKOSTEN

De in afbeelding 6.5 weergegeven kosten zijn de grafische weergave van de kosten uit paragraaf 6.4.

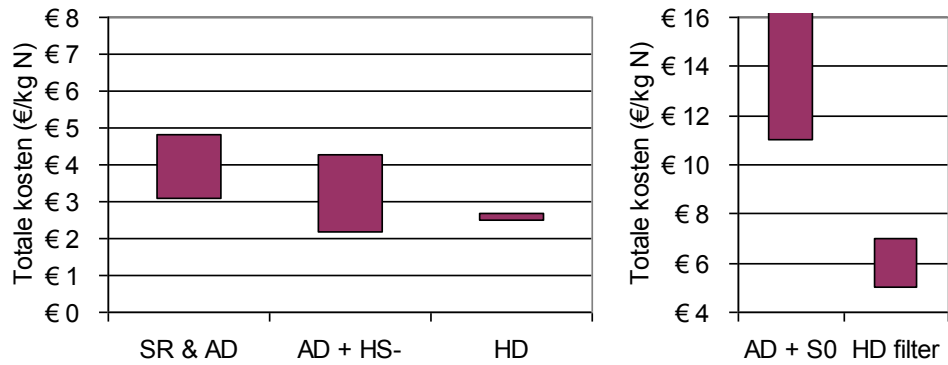
AFBEELDING 6.5 CHEMICALIËN EN SLIBVERWERKINGSKOSTEN PER KG N



6.5.2 TOTALE KOSTEN

De totale kosten in afbeelding 6.6 bestaan uit de chemicaliën en slibverwerkingskosten en de kapitaallasten. De kosten van een heterotroof nageschakeld filter exclusief personeel onderhoud en chemicaliën t.b.v. P verwijdering liggen op circa €5 tot €7 per kilo nitraatstikstof [56]. Deze kosten zijn opgenomen om het filterscenario.

AFBEELDING 6.6 TOTALE KOSTEN PER KG N



7

CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

7.1 CONCLUSIE

- 1 Op een gangbare rwzi is onvoldoende 'natuurlijk' sulfide aanwezig om tot significante autotrofe denitrificatie te komen. Waar vrij sulfide en nitraat aanwezig is kan autotrofe denitrificatie in de bestaande rwzi al voorkomen. In de anaerobe zone wordt maar beperkt sulfaat gereduceerd tot sulfide:
 - sulfide in biogas heeft geen potentie voor autotrofe denitrificatie in een rwzi, wel kan het bijdragen aan het verlagen van het zwavelgehalte in slib;
- 2 in een situatie waar investeringen in nieuwe zwavelbehandelingstechnologie noodzakelijk zijn kunnen kosten worden bespaard in de slibverwerkingsketen door het biogas te behandelen in plaats van ijzerchloride te doseren aan de slibgisting;
- 3 om toch autotroof te denitrificeren moet sulfide worden gedoseerd of een elementair zwavelreactor worden geplaatst. Elementair zwavel kan niet in de hoofdzuivering worden ingezet door het zwavelverlies in de sliblijn of een hoog sulfaatgehalte in het effluent;
- 4 het doseren van sulfide of het gebruik van een zwavelbedreactor leidt tot verhoogde sulfaatgehalten in het effluent;
- 5 vanuit het oogpunt van kosten heeft alleen het doseren van sulfide in de vorm van een sulfiderijke afvalstroom potentie in vergelijking met methanoldosering. Sulfidegehalte, transport en kosten van opwerking bepalen of dit concept daadwerkelijk goedkoper is dan methanol dosering bij een specifieke rwzi;
- 6 het gebruik van elementair zwavel in een filterbed is duurder (factor 2) dan een heterotroof denitrificerend filter door de grootte van de zwavelkorrel. Alleen wanneer zwavelkorrels van 1 mm of kleiner gehandhaafd kunnen worden in een filter wordt deze technologie concurrerend met een heterotroof filter. Het operationeel houden en binnenhouden van de kleine zwavelkorrels zal aanvullende technieken vereisen die bij een heterotroof filter niet nodig zijn.

7.2 AANBEVELINGEN

Uit de gehele studie blijken er geen directe kansen te liggen voor het toepassen van autotrofe denitrificatie op een communale rwzi. Niettemin zijn er tijdens deze studie punten naar voren gekomen die extra aandacht verdienen. Het betreft:

- 1 autotroof denitrificerende filterbedden zijn niet interessant voor de behandeling van effluent uit een communale zuivering, met name door het lage nitraatgehalte gecombineerd met een hoog debiet. Bij hoge nitraatgehalten en een laag debiet (bijvoorbeeld bij specifieke industriële stromen) kan het wel interessant zijn. Dit is ook het type afvalwater waar veel onderzoeken zich op richten;
- 2 zwavelverwijdering door biogasbehandeling is in veel gevallen voordeliger dan zwavelverwijdering door ijzerchloride dosering. Benaderd vanuit de hele slibverwerkingsketen kan het in veel gevallen lonend zijn om de sulfideproductie in de slibgisting te optimaliseren;

8

REFERENTIES

1. Batchelor, B and Lawrence A.W, Autotrophic Denitrification Using Elemental Sulfur, *Journal Water Pollution Control Federation* Vol. 50, No. 8 (Aug., 1978), pp. 1986-2001;
2. Kleerebezem R., Mendez R., Autotrophic denitrification for combined hydrogen sulfide removal from biogas and post/denitrification, *Water Science and Technology*, Vol. 45, No. 10, pp. 349-356 (2002);
3. Wang H., Qu J., Combined bioelectrochemical and sulfur autotrophic denitrification for drinking water treatment, *Water research* 37, pp. 3767-3775 (2003);
4. S.-E. Oh, K.-S. Kim, H.-C. Choi, J. Cho, I.S. Kim, Kinetics and physiological characteristics of autotrophic denitrification by denitrifying sulfur bacteria, *Water Science and Technology*, Vol. 42, No. 3-4, pp. 59-68 (2000);
5. G.N. Lau, K.R. Sharma, G.H. Chen, M.C.M. van Loosdrecht, Integration of sulfate reduction, autotrophic denitrification and nitrification to achieve low cost excess sludge minimisation for Hong Kong sewage, *Water Science and Technology*, Vol. 53, No. 3, pp 227-235 (2006);
6. VROM, *Biologische anaerobe-aerobe afvalwaterzuivering bij Gist brocades*, ISBN 90 346 1686 X, 1986;
7. Reyes-Avila J., Razo-Flores E., Gomes J., Simultaneous biological removal of nitrogen, carbon and sulfur by denitrification, *Water research* 38, pp.3313-3321 (2004);
8. Esra Can-Dogan, Mustafa Turker, Levent Dagananm, Ayla Arslan, Sulfide removal from industrial wastewaters by lithotrophic denitrification using nitrate as an electron acceptor, *Water Science & Technology* 2286, 62-10 (2010).
9. Eleni Vaiopoulou, Paris Melidis, Alexander Aivasidis, Sulfide removal in wastewater from petrochemical industries by autotrophic denitrification, *Water Research* 39, pp 4101-4109 (2005);
10. Koenig A., Liu L.H., Kinetic model of autotrophic denitrification in sulfur packed-bed reactors, *Water research*, Vol. 35, NO.8, pp. 1969-1978 (2001);
11. Moon H.S., Chang S.W., Nam Kl, Choe J., Kim J.Y., Effect of reactive media composition and co-contaminants on sulfur-based autotrophic denitrification, *Environmental Pollution* 144, pp. 802-807, (2006);
12. Susumu Hashimoto, Kenji Furkawa and Masahiko Shioyama, Autotrophic denitrification using elemental sulfur, *Journal of Fermentation Technology*, Vol. 65, No. 6, pp 683-692 (1987);
13. Zeng H., Zhang T.C., Evaluation of kinetic parameters of a sulfur-limestone autotrophic denitrification biofilm proces, *Water research*, Vol.39, pp. 4941-4952, (2005);
14. Batchelor B., Lawrence A.W., A kinetic model for autotrophic denitrification using elemental sulfur, *Water research*, Vol. 12, pp. 1075-1084 (1978);
15. STOWA, *Compendium rwzi-effluent als bron*, 2001;
16. Kees Roest, Damir Brdjanovic, Guang-Hao Chen, Mark van Loosdrecht, Zee- en brakwater voor gebruik als tweede kwaliteit water, H20, nr. 11 (2010);

17. Jin Wang, Hui Lu, Guang-Hao Chen, G. Ngai Laua, W.L. Tsang, Mark C.M. van Loosdrecht, A novel sulfate reduction, autotrophic denitrification, nitrification integrated (SANI) process for saline wastewater treatment, *Water research*, Vol 43, pp 2363 – 2372 (2009);
18. Hui Lu, Jin Wang, Shen Li, Guang-Hao Chen, Mark C.M. van Loosdrecht, George A. Ekama, Steady-state model-based evaluation of sulfate reduction, autotrophic denitrification and nitrification integrated (SANI) proces, *Water research*, Vol 43, pp 3613 – 3621 (2009);
19. F. Omil, P. Lens, A. Visser, L.W. Hulshoff Pol, G. Letinga, Long-term competition between sulfate reducing and methanogenic bacteria in UASB reactors treating volatile fatty acids, *Biotechnology and bioengineering*, Vol. 57, nr. 6, pp. 676-685 (1998);
20. H.A. Greben, J.P. Maree, S. Mnqanqani, Comparison between sucrose, ethanol and methanol as carbon source and energy sources for biological sulfate reduction, *Water Science and Technology*, Vol 41, No 12, pp 247–253 (2000);
21. Metcalf & Eddy, *Wastewater Engineering treatment and reuse*, Fourth edition;
22. Korving L.D., *Zuiveringsslib: kostenpost, energiedrager of grondstof? Slibverwerking Noord Brabant, WT-Afvalwater* (2010);
23. Dan Firer, Eran Friedler , Ori Lahav ,Control of sulfide in sewer systems by dosage of iron salts: Comparison between theoretical and experimental results and practical implications. 2007 , Elsevier;
24. American society of civil engineers, *Sulfide in wastewater collection and treatment systems*, ACSE-Manuals and reports on engineering practice 69, (1989);
25. Hvitved Jacobson, aerobic and anaerobic transformations of sulfide in sewer a sewer system - field study and modul simulations, (2008);
26. Mathioudakis V.L., Addition of nitrate for odor control in sewer networks: laboratory and field experiments, *Global NEST Journal*, Vol 8, No 1, pp 37-42, 2006;
27. Kerry I Sublette, Technological aspects of the microbial treatment of sulfide-rich wastewaters: A case study, *Biodegradation* 9: 259–271, (1998.);
28. Eleni Vaiopoulou Sulfide removal in wastewater from petrochemical industries by autotrophic denitrification, *Water Research* 39 (2005) 4101–4109 Elsevier;
29. Peter J.F. Gommers, Willem Bijleveld, J Gijs Kuenen. Simultaneous Sulfide and acetate oxidation in a denitrifying fluidized bed reactor-I, (1988);
30. Wei Li, Qing-kiang Zhao, Hao Liu, Sulfide removal by simultaneous autotrophic and heterotrophic desulfurization-denitrification process, 2008 *Journal of hazardous materials*;
31. Deng L., Chen H., Chen Z., Liu Y., Pu X., Song L., Process of simultaneous hydrogen sulfide removal from biogas and nitrogen removal from swine wastewater, *Bioresource technology* 100, pp. 5600-5608 (2009);
32. Dewil, R. Baeyens, J. Roels, J. van de Steene, B. Evolution of the Total sulfur content in full-scale wastewater sludge treatment. *Env. Eng. Sc.* 26(4), (2008);
33. Schoonenberg B.J., Mijnaerends B.J., van der Hoek J.P, van Bennekom C.A, Twee jaar praktijkervaring met kalksteen/zwavel denitrificatie, *Vakblad H2O* (1994);
34. Kappelhof J.W.N.M., *Biologische nitraatverwijdering*, KIWA (1996);
35. Donker F.L.M., Jong R.C.M., Jaartsveld J., Galjaard G., Onderzoek naar optimalisatie van het zwavel/kalksteen denitrificatie proces door het toepassen van een variabele belasting, KIWA, SWE 91.025, Nieuwegein (1991);

36. Wang A., Liu C., Ren N., Han H., Lee D., Simultaneous removal of sulfide, nitrate and acetate: Kinetic modelling, *Journal of Hazardous Materials* 178, pp 35-41 (2010);
37. Chuan Chen, Aijie Wang, Nanqi Ren, High rate denitrifying sulfide removal process in expanded granular sludge bed reactor, *Bioresource Technology* 100 pp. 2316–2319, (2009);
38. Lampe D.G., Zhang T.C., Evaluation of sulfur-based autotrophic denitrification. Department of Civil Engineering, University of Nebraska-Lincoln at Omaha Campus, Omaha;
39. Kuaj L., Verstraete W., Autotrophic Denitrification with Elemental Sulfur in Small-Scale Wastewater Treatment Facilities. *Environmental Technology* (1999) 20: 201-209;
40. Park J.H., Shin H.S., Lee I.S., Bae J.H., Denitrification of high NO₃--N containing wastewater using elemental sulfur; nitrogen loading rate and N₂O production, Department of Environmental Engineering, Inha University (2001);
41. Kim J.S., Hwang Y.W., Kim C.G., Bae J.H., Nitrification and denitrification using a single biofilter packed with granular sulfur, *Water Science and Technology* vol 47 No 11 pp153-156 (2003);
42. Koenig A., Liu L.H., Autotrophic denitrification of landfill leachate using elemental sulfur, *Water science and technology*, Vol. 34, No. 5-6, pp. 469-476 (1996);
43. Tanaka Y., Yatagai A., Masujima H., Waki M., Yokoyama H., Autotrophic denitrification and chemical phosphate removal of agro-industrial wastewater by filtration with granular medium, *Bioresource Technology* 98, pp. 787-791 (2007);
44. Soares M.I.M., Denitrification of groundwater with elemental sulfur, *Water Research* 36, pp. 1392-1395 (2002);
45. Jang,am, Minsu Bum, Sungyoun Kom, P Bishop, Assessment of characteristics of biofilm formed on autotrophic denitrification, *Journal of microbiology and biotechnology* (2005);
46. Park S., Lee J., Park J., Byun I., Park T., Lee T., Characteristics of nitrogen removal and microbial distribution by application of spent sulfidic caustic in pilot scale wastewater treatment plant, *Water Science & Technology*, pp. 1440-1447 (2010);
47. Im-Gyu BYun, Ju-Hyun Ko, Young-Rok Jung, Tae-Ho Lee, Chang-Wong Kim, Tae-Joo Park, The feasibility of using spent sulfidic caustic as alternative sulfur and alkalinity sources in autotrophic denitrification, *Korean J. Chem. Eng.* 22(6), pp. 910-916 (2005);
48. Im-Gyu BYun, Jeung-Jin Park, Tae-Joo Park, A new method of autotrophic denitrification with spent sulfidic caustic as substrate and alkalinity source, *Biotechnology and Bioprocess engineering* 13, pp. 89-95 (2008);
49. Sora Park, Ji-Yun Seon, Im-Gyu Byun, Sun-Ja Cho, Tae-Joo Park, Tae-Ho Lee, Comparison of nitrogen removal and microbial distribution in wastewater treatment processes under different electron donor conditions, *Bioresource Technology* 101, pp. 2988-2995 (2010);
50. Jeung-Jin Park, Im-Gyu BYun, So-Ra Park, Jae-Ho Lee, Seung-Han Park, Tae-Joo Park, Tae-Ho Lee, Use of spent sulfidic caustic for autotrophic denitrification in the biological nitrogen removal processes: Lab-scale and pilot-scale experiments, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, pp. 316-332 (2009);
51. Van de Guchte C., Beek M., Tuinstra J., Van Rossenberg M., Normen voor het waterbeheer Achtergronddocument NW4. Commissie Integraal Waterbeheer (CIW), Den Haag (2000);
52. RIVM, Afleiding van milieurisicogrenzen voor sulfaat in oppervlaktewater, grondwater, bodem en waterbodem, Briefrapport 711701069 (2008);

53. Bijstra D., Emond H.M., Emissie-immissie: Onderzoek naar de immisietoets in de praktijk, IVW (2009);
54. Van Splunder I., Pelsma T.A.H.M., Bak A., Bijlagen richtlijnen monitoring oppervlaktewater Europese kaderrichtlijn water (2006);
55. Frapporti G.; Knoblen R.; Buskens R., Fuzzy c-means clustering, a multivariate technique for the evaluation of surface water quality monitoring network data. International Workshop on information for a sustainable environment MTM III proceedings, 2001, p. 343-353;
56. STOWA, 1-step[®] filter als effluentpolishingstechniek, rapport 2009-34;

NIET GECITEERDE BRONNEN

- Jan P. Amend, Everett L. Shock, Energetics of overall metabolic reactions of thermophilic and hyperthermophilic Archaea and Bacteria, *FEMS Microbiology Reviews*, Vol. 25, pp 175-243 (2001);
- Lens P., Hulshoff L.P., *Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution - Principles and Engineering*, IWA Publishing, London (2000);
- Reprinted from *Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution Principles and Engineering*, Edited by P.Lens and L.H.Pol ISBN: 9781900222099 with permission from the copyright holders, IWA Publishing;
- *Standard Methods for the examination of water and wastewater*, 20th edition, pp 4-164;
- Ricardo Beristain Cardoso, Reyes Sierra-Alvarez, Pieter Rowlette, Elias Razo Flores, *Sulfide Oxidation under Chemolithoautotrophic Denitrifying conditions*, 2006, Wiley Interscience;
- Zhang T.C., Lampe D.G., *Sulfur: limestone autotrophic denitrification processes for treatment of nitrate-contaminated water: batch experiments*. Water Research, Department of Civil Engineering, University of Nebraska-Lincoln at Omaha Campus, Omaha (1999);
- van der Hoek J.P., Hijnen W.A.M., *Onderzoek naar optimalisatie van het zwavel/kalksteen denitrificatie proces door het toepassen van een variabele belasting*, KIWA (1991);
- Kimura K., Nakamura M., Watanabe Y., *Nitrate removal by a combination of elemental sulfur-based denitrification and membrane filtration*, *Water research* 36 1758-1766 (2002);
- Flere J.M., Zhang T.C., *Nitrate removal with sulfur-limestone autotrophic denitrification processes*, *Journal of environmental engineering* 721 (1999);
- Manconi I., Carucci A.L., Lens P., *Combined removal of sulfur compounds and nitrate by autotrophic denitrification in bioaugmented activated sludge system*, *Biotechnology and Bioengineering*, Vol. 98, No.3 (2007);
- Steudel R., *The chemical sulfur cycle*, in: *Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution - Principles and Engineering*, IWA Publishing, London (2000);
- Juan Garcia de Lomas, Alfonso Corzo, Juan M. Gonzales, Jose A. Andrades, Emilio Iglesias, Maria José Montero, *Nitrate Promotes Biological Oxidation of Sulfide in Wastewaters: Experiment at Plant Scale*;
- Driscoll C.T., Bisogni J.J., *The use of sulfur and sulfide in packed bed reactors for autotrophic denitrification*, *Journal of Water Pollution Control Federation*, pp. 569-577 (1978);
- Hashimoto, S., Furukawa, K., Shioyama, M., *Autotrophic denitrification using elemental sulfur*, *Journal of Fermentation Technology* 65(6), pp. 683-692 (1987);
- Brüser T., Lens P.N.L., Trüper H.G., *The biological sulfur cycle*, in: *Environmental Technologies to Treat Sulfur Pollution - Principles and Engineering*, IWA Publishing, London (2000);
- Richard Haarhuis, Antoon Peters, *Het zuiveren van afvalwater van een leerlooierij*, <http://www.neerslag-magazine.nl/magazine/artikel/692/>;
- Sulfur 101, The sulfur institute,
- <http://www.sulfurinstitute.org/learnmore/sulfur101.cfm>, 27-september 2010;

- Hyok-Bo Kwon, Chan-Won Lee , Byung-Sei Jun , Jon-do Yun , Seung-Yeon Weon , Ben Koopman, Recycling waste oyster shells for eutrophication control, *Resources, Conservation and Recycling* 41 (2004) 75–82;
- Dimension stone (building stone) in North Carolina,
- <http://www.geology.enr.state.nc.us/03072002buildingstones/NC%20building%20stones/Building%20stones/Dimension%20stone%20overview.htm>, 27-september-2010;
- T.D. Edwards, Bananas: Cost-Benefit Analysis for MinPlus (Volcanic Basalt Rock Dust), http://remineralize.org/joomla/index.php?option=com_content&task=view&id=80&Itemid=48, 27-september-2010;
- TheMethanolInstitute, Methanol Historical Pricing, 27-september-2010
- <http://www.methanol.org/contentIndex.cfm?section=methanol&topic=factSheets&title=Methpr;>
- Matsuno, LCA Values Methanol, University of Tokyo, 27-september-2010;
- Hee Sun Moon , Sun Woo Chang , Kyoungphile Nam , Jaewan Choe , Jae Young Kim, Effect of reactive media composition and co-contaminants on sulfur-based autotrophic denitrification, *Environmental Pollution* 144 (2006) 802e807;
- Dr. Sukalyan Sengupta, Autotrophic Biological Denitrification with Elemental Sulfur or Hydrogen for Complete Removal of Nitrate-Nitrogen from a Septic System Wastewater, NOAA/UNH Cooperative Institute for Coastal and Estuarine, August 9, 2006;
- I.S. Kim, S.E. Oh, M.S. Bum, Monitoring the denitrification of wastewater containing high concentrations of nitrate with methanol in a sulfur-packed reactor, 2002, Springer;
- A. Koenig, L.H. Liu, Use of limestone for pH control in autotrophic denitrification: continuous flow experiments in pilot-scale packed bed reactors, 2002 Elsevier;
- Nielsen, P.H., Biofilm Dynamics and Kinetics during High-Rate Sulfate Reduction under Anaerobic Conditions, *Applied and environmental microbiology* Vol. 53(1), pp. 27-32, 1987.

BIJLAGE I

REGELGEVING SULFAATLOZINGEN

REGELINGEN EN NORMEN

Sulfaat kent nagenoeg geen directe gevolgen voor mensen en dieren. Daarom bestaan er voor sulfaatgehalten in drink- en oppervlaktewater slechts enkele normen [52]. Desalniettemin hebben deze normen invloed op de toepassingsmogelijkheden van autotrofe denitrificatie op basis van zwavel. In onderstaande tabel worden de relevante sulfaatsnormen weergegeven.

TABEL:

RELEVANTE SULFAATNORMEN [51]

Parameter	Eenheid	Waarde
inname oppervlaktewater voor drinkwater klasse A	mg SO ₄ /l	100
Inname oppervlaktewater voor drinkwater klasse B*	mg SO ₄ /l	250
drinkwater	mg SO ₄ /l	150
maximale ontheffing drinkwater	mg SO ₄ /l	250
MTR oppervlaktewater	mg SO ₄ /l	100

* De norm van klasse B mag worden overschreden wanneer dit het gevolg is van uitzonderlijke weers- en/of geografische omstandigheden [51].

Opvallend van de beschreven normen is dat de MTR voor oppervlaktewater strenger is dan de norm voor drinkwater. De afkomst en de onderbouwing van de MTR voor oppervlaktewater wordt dan ook als onduidelijk beschouwd [52].

Sulfaat wordt niet altijd als zodanig opgenomen in de lozingsvergunning van waterzuiveringsinstallaties. In sommige gevallen is een sulfaatlozing gerelateerd aan een hoeveelheid v.e.'s welke wel zijn vermeld in de vergunning. Wanneer sulfaat wel expliciet genoemd wordt kan deze ook groter zijn dan 100 mg/l. In de praktijk zijn er voorbeelden van 200 mg/l sulfaat als in de vergunning omschreven lozingseis.

De KRW gebruikt bij de toetsing van de lozingsnormen een gecombineerde aanpak waarbij gebruik wordt gemaakt van milieukwaliteitsnormen (MKN). Om te toetsen of lozingen de MKN waarden respecteren of overschrijden is een immissietoets noodzakelijk. Een bestaande lozing voldoet wanneer de toename van de concentratie ten gevolge van de lozing op het toetsingspunt niet meer bedraagt dan 10 % van het MTR. Wanneer dit wel het geval is mag de maximale concentratie op het toetsingspunt niet groter zijn dan het MTR [53]. Deze regeling is relevant voor een bestaande zuivering waar autotrofe denitrificatie wordt ingezet in de hoofdzuivering.

Echter een uitbreiding van een rwzi kan worden beschouwd als een nieuwe lozing. Of een verandering van effluentsamenstelling zonder dat het debiet veranderd als een nieuwe lozing wordt gezien is onduidelijk [53]. Wanneer dit het geval mocht zijn geldt voor nieuwe lozingen dat de bijdrage van de lozing ter hoogte van het toetsingspunt niet meer mag bedragen dan 10 % van de sulfaatconcentratie op het toetsingspunt. Wanneer de bijdrage kleiner of gelijk is dan 10 % dan wordt dit niet gezien als een significante verslechtering van de toestand bij de toetsing aan het stand-still-principe. Een nieuw lozing voldoet niet wanneer de bijdrage meer dan 10 % van het MTR bedraagt of wanneer de toename van de concentratie door de lozing op het toetsingspunt meer dan 10 % is [53]. Mocht deze regeling van toepassing zijn op autotrofe denitrificatie als nageschakelde techniek dan heeft de regeling invloed op de mogelijke toepassing de technologie. Een stappenschema om na te lopen of een bestaande of nieuwe lozing voldoet staat in bijlage II.

Een toetsingspunt is voor elke puntlozing (zoals die van een rwzi) uniek. De afstand van het toetsingspunt tot de lozing is gelijk aan de afstand die nodig is om de lozing volledig te mengen met het ontvangende waterlichaam. Een toetsingspunt van een lozing op een kleine beek zal daardoor aanzienlijk dichterbij het lozingspunt liggen dan het toetsingspunt van eenzelfde lozing op een grote rivier.

Naast de immissietoets kent de KRW het stand-still-principe van de waterkwaliteit. Voor sulfaat houdt dit in dat de concentratie niet significant mag verhogen, waterkwaliteit verslechteren. De waterkwaliteit is hierbij onderverdeeld in de chemische- en ecologische toestand. In het kader van de chemische toestand zijn er geen eisen ten aanzien van sulfaat, daarom is sulfaat alleen relevant voor de ecologische toestand. Voor de ecologische kwaliteit bestaan 5 toestandsklassen: zeer goed / goed / matig / slecht / zeer slecht. Een achteruitgang van de waterkwaliteit in ecologisch opzicht betekent een stap terug in de 5 toestandsklassen. Naast ecologische parameters van deze klassen, waar in deze studie verder niet op wordt ingegaan, zijn in bijlage V van de KRW enkele fysisch-chemische parameters opgenomen voor de ecologische toestand en klassenverdeling van oppervlaktewateren. Sulfaat maakt hiervan geen deel uit [54].

SAMENVATTEND

Voor bestaande lozingen geldt dat de sulfaatconcentratie in de lozing tenminste even groot mag zijn als de MTR van sulfaat in het oppervlaktewater, 100 mg/l. Voor nieuwe lozingen geldt dat de sulfaatconcentratie in de lozing tenminste niet groter mag zijn dan de achtergrond sulfaatconcentratie in het ontvangende waterlichaam. Wanneer deze richtlijnen worden aangehouden zit men altijd goed. De ruimte voor een lozing met een hogere sulfaatconcentratie is afhankelijk van de verdunning met het ontvangende waterlichaam en moet daarom voor elke situatie specifiek worden bepaald.

IMPACT OP AUTOTROFE DENITRIFICATIE OP BASIS VAN ZWAVEL

De gevolgen van de regelgeving voor autotrofe denitrificatie op basis van zwavel kunnen het duidelijkst worden weergegeven aan de hand van de ruimte die de norm overlaat voor een verhoging van de sulfaatlozing en daarmee extra nitraatverwijdering. De stoichiometrische factor tussen sulfaatvorming en nitraat(-N)verwijdering is 7,54. Bij bestaande lozingen kan de minimaal mogelijke hoeveelheid extra nitraatverwijdering op basis van zwavel worden bepaald volgens vergelijking 1. Voor nieuwe lozingen volgens vergelijking 2. De huidige sulfaat effluent concentratie is aangeduid met C_e en de huidige sulfaatconcentratie in het ontvangende waterlichaam is aangeduid met C_a .

VERGELIJKING 1

$$NO_3 - N(mg/l) = \frac{MTR - C_e}{7,54}$$

VERGELIJKING 2

$$NO_3 - N(mg/l) = \frac{C_a - C_e}{7,54}$$

Afhankelijk van de grondsoort, grondgebruik en het seizoen kent Nederland een achtergrond sulfaatconcentratie in het oppervlaktewater van circa 60-80 mg/l met variaties tot 300 mg/l [55]. De sulfaat effluentconcentratie van zogenaamde derde generatie rwzi's (waarin vergaande verwijdering van organische verbindingen, nutriënten en gesuspendeerde stoffen plaatsvindt) is gemiddeld 60 - 110 mg/l [15]. Uitgaande van gemiddelden kunnen de conclusies worden getrokken als weergegeven in onderstaande tabel.

TABEL: RUIJTE VOOR AUTOTROFE DENITRIFICATIE

Soort	NO ₃ -N (mg/l)	Conclusie
Bestaande lozing	$(100-85)/7,54 = 2$ mg/l	In gemiddelde situatie ruimte voor extra nitraatverwijdering d.m.v. autotrofe denitrificatie op basis van zwavel.
Nieuwe lozing	(70-85) à geen ruimte	Toepasbaarheid van autotrofe denitrificatie op basis van zwavel zeer locatie afhankelijk.

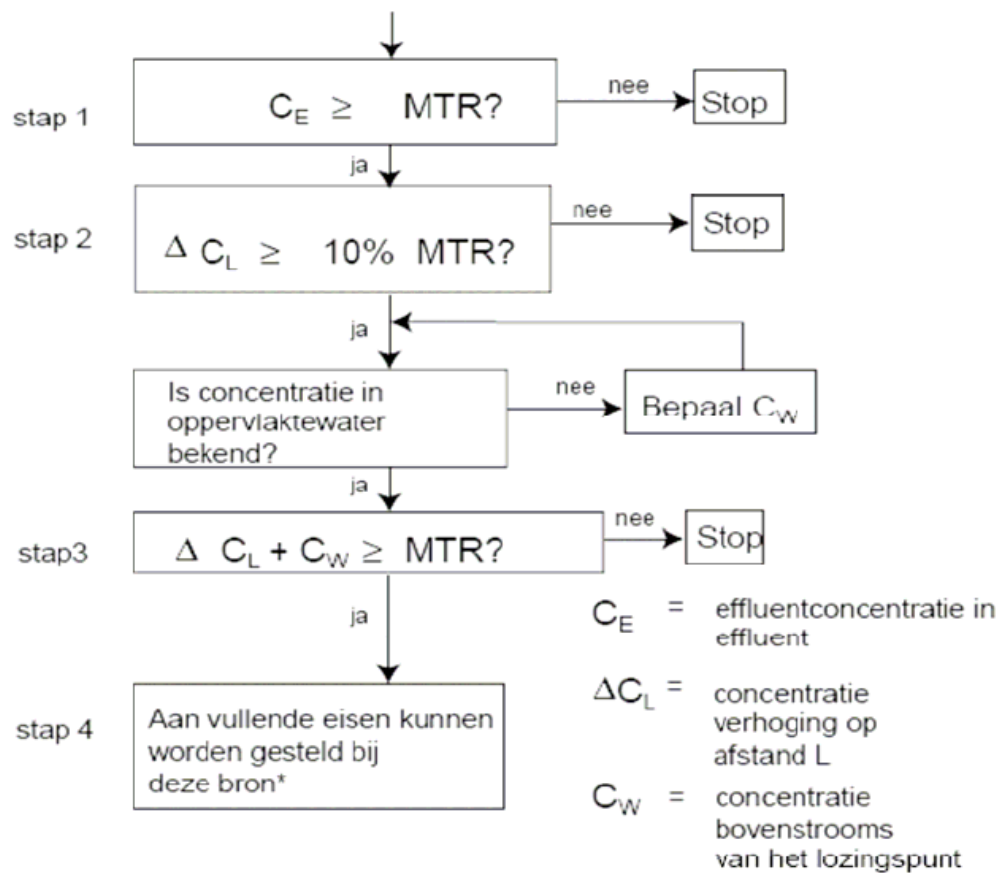
BIJLAGE II

STAPPENSHEMA'S LOZINGSTOETS

Bron [53]

FIGUUR 1

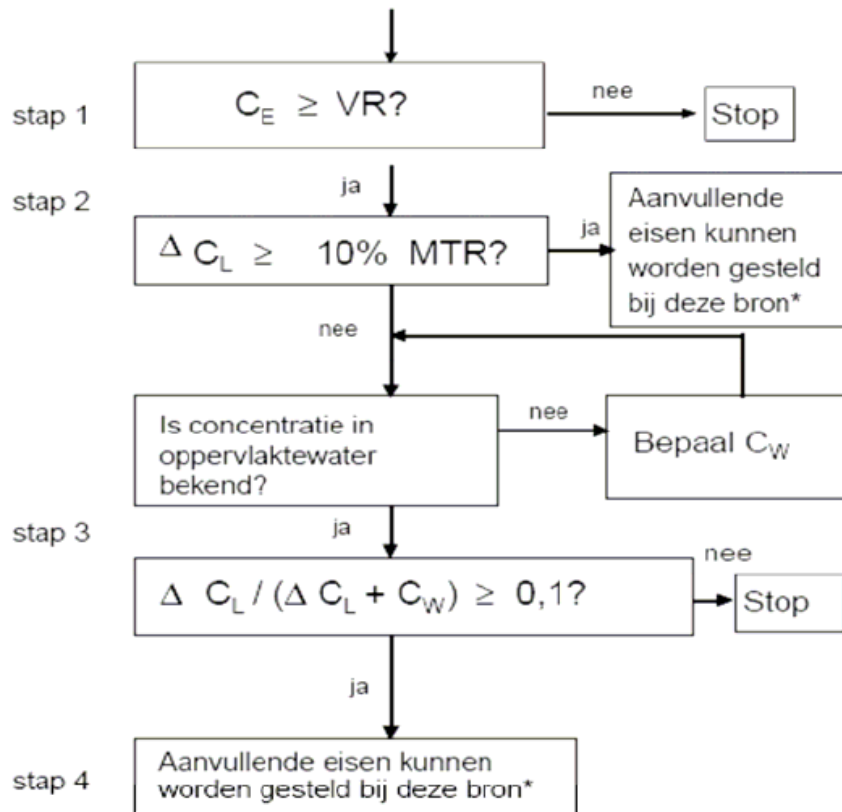
BEOORDELING VAN EEN BESTAANDE LOZING



* eventueel complexe berekening i.o.m. waterkwaliteitsbeheerder door bedrijf uit te voeren

FIGUUR 2

BEOORDELING VAN EEN NIEUWE LOZING



* eventueel complexe berekening i.o.m. waterkwaliteitsbeheerder door bedrijf uit te voeren

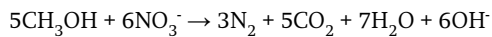
BIJLAGE III

TOELICHTING BIJ DE UITGANGSPARAMETERS

HETEROTROFE DENITRIFICATIE

Methanolbehoefte HD stoichiometrisch (1,9 gram CH₃OH/gram NO₃-N)

In Metcalf & Eddy staat de stoichiometrische heterotrofe nitraatverwijdering weergegeven:



Met behulp van deze vergelijking kan de stoichiometrische CZV behoefte worden berekend.

Om 1 mol nitraat te verwijderen is 5/6 (0,83) mol methanol nodig. Voor de oxidatie van 1 mol methanol is 1,5 mol O₂ nodig. Dit komt overeen met 1,5 g CZV/ g methanol. Dus voor de verwijdering van 1 gram nitraat-N is stoichiometrisch (0,83*32*1,5)/14=2,86 gram CZV of 1,9 gram methanol nodig.

SULFAATREDUCTIE

CZV verbruik ex. slibgroei (2 gram CZV/gram SO₄-S)

Volgens de in 3.2.1 gebruikt reactievergelijking is per gram SO₄-S, 1,33 gram CH₃OH nodig.

Eén mol CH₃OH is gelijk aan 1,5 mol CZV, oftewel 48/32= 1,5 gram CZV per gram methanol.

Het CZV verbruik is dan 2 gram CZV per gram SO₄-S.

AUTOTROFE DENITRIFICATIE

Aanvullende sulfaatreductie voor AD slibgroei (0,32 gram SO₄-S/gram NO₃-N)

In R. Kleerebezem, R. Mendez, 2002 [2] staat in een tabel een overzicht van de belangrijkste reacties van autotrofe denitrificatie:

Table 1 Electron donor, electron acceptor, and anabolic reactions considered for estimation of the thermodynamic efficiency for growth of *Thiobacillus denitrificans*

	Electron donor reactions	ΔG ⁰¹ [kJ.reaction ⁻¹]
Ed1	HS ⁻ → S + H ⁺ + 2e ⁻	-52.1
Ed2	HS ⁻ + 4H ₂ O → SO ₄ ²⁻ + 9H ⁺ + 8e ⁻	-167.5
Ed3	S ₂ O ₃ ²⁻ + 5H ₂ O → 2SO ₄ ²⁻ + 10H ⁺ + 8e ⁻	-180.3
Ed4	S + 4H ₂ O → SO ₄ ²⁻ + 8H ⁺ + 6e ⁻	-115.5
Ed5	S ₄ O ₆ ²⁻ + 10H ₂ O → 4SO ₄ ²⁻ + 20H ⁺ + 14e ⁻	-383.3
Electron acceptor reactions		
Ea1	NO ₃ ⁻ + 6H ⁺ + 5e ⁻ → 0.5N ₂ + 3H ₂ O	-360.6
Ea2	NO ₂ ⁻ + 4H ⁺ + 3e ⁻ → 0.5N ₂ + 2H ₂ O	-282.4
Ea3	O ₂ + 4H ⁺ + 4e ⁻ → 2H ₂ O	-314.6
Anabolic reactions		
An1	HCO ₃ ⁻ + 0.2NH ₄ ⁺ + 5H ⁺ + 4.2e ⁻ → CH _{1,8} O _{0,5} N _{0,2} + 2.5H ₂ O	142.6
An2	HCO ₃ ⁻ + 0.2NO ₃ ⁻ + 7H ⁺ + 5.8e ⁻ → CH _{1,8} O _{0,5} N _{0,2} + 3.1H ₂ O	86.5

Het doel van deze berekening is: het energieverbruik van autotrofe denitrificeerders voor slibgroei uitdrukken in CZV verbruik bij sulfaat reductie. Dit is nodig omdat de benodigde elektronen bij AD uit de oxidatie van gereduceerd zwavel komen in plaats van direct uit CZV.

De middeling van An1 en An2 geeft 5 mol elektronen voor 1 mol organische stof. Uit [6,9] blijkt dat per gram NO₃-N 0,4 gram VSS wordt gevormd. 1 mol VSS zoals weergegeven in An1 en An2 weegt 24,6 gram.

Volgens vergelijking Ed2 komen per mol HS⁻, 8 mol elektronen vrij. Dus de oxidatie van 1 mol HS⁻ (33 g) levert voldoende elektronen om 1,6 mol VSS (39,4 g) te produceren. Om 0,4 gram VSS te produceren is dus 33/39,4*0,4= 0,34 gram S nodig. Dus per verwijderde gram NO₃-N is,

naast de stoichiometrische S behoefte, nog 0,34 gram S nodig. Voor AD slibgroei moet dus 0,34 gram $\text{SO}_4\text{-S}$ extra door SRB worden gereduceerd ten koste van 0,68 gram CZV.

Elementair zwavelbehoefte AD slibgroei (0,87 gram S0/gram NO3-N)

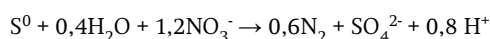
Het doel van deze berekening is de extra zwavelbehoefte voor AD anabolisme, bovenop de stoichiometrische behoefte vaststellen.

De middeling van An1 en An2 geeft 5 mol elektronen voor 1 mol organische stof. Uit [6,9] blijkt dat per gram $\text{NO}_3\text{-N}$ 0,4 gram VSS wordt gevormd. 1 mol VSS zoals weergegeven in An1 en An2 weegt 24,6 gram.

Volgens vergelijking Ed4 komen per mol S^0 , 6 elektronen vrij. Dus de oxidatie van 1 mol S^0 (32 g) levert voldoende elektronen om 1,2 mol VSS (29,5 g) te produceren. Om 0,4 gram VSS te produceren is dus $32/29,5 \cdot 0,4 = 0,43$ gram S^0 nodig. Dus per verwijderde gram $\text{NO}_3\text{-N}$ is, naast de stoichiometrische S^0 behoefte, nog 0,43 gram S^0 nodig.

Stoichiometrische S0 behoefte AD (0,83 mol S0/mol NO3)

Uit ed4 en ea1 kan de reactievergelijking voor nitraatverwijdering met behulp van elementair zwavel worden afgeleid:

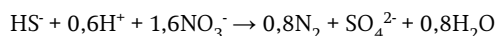


Met behulp van deze vergelijking kan de stoichiometrische S^0 behoefte worden berekend.

Om 1 mol nitraat te verwijderen is $(\text{S}^0/\text{NO}_3) = (1/1,2) = 0,83$ mol S^0 nodig. Het elementair zwavelverbruik is dan $(\text{S}^0\text{-behoefte} \cdot \text{molmassa S}) / \text{molmassa N} = (0,83 \cdot 32) / 14 = 1,90$ gram.

Stoichiometrische HS- behoefte AD (0,625 mol HS-/mol NO3)

Uit ed2 en ea1 kan de reactievergelijking voor nitraatverwijdering met behulp van sulfide worden afgeleid:



Met behulp van deze reactievergelijking wordt de stoichiometrische sulfide- en sulfaatbehoefte berekend. Per mol verwijderd NO_3 is er $(\text{HS}^-/\text{NO}_3) = (1/1,6) = 0,625$ mol HS^- nodig. Per gram $\text{NO}_3\text{-N}$ is dan $(\text{HS}^- \text{ behoefte} \cdot \text{molmassa HS}^-) / \text{molmassa N} = (0,625 \cdot 33) / 14 = 1,47$ gram $\text{HS}^-/\text{gram NO}_3\text{-N}$

Om 0,625 mol HS^- te vormen moet 0,625 mol $\text{SO}_4\text{-S}$ worden gereduceerd. Per gram verwijderd $\text{NO}_3\text{-N}$ is dan $(\text{mol SO}_4\text{-S} \cdot \text{molmassa S}) / \text{molmassa N} = 1,43$ gram $\text{SO}_4\text{-S}/\text{gram NO}_3\text{-N}$ nodig.

H+ consumptie bij S0 dosering

Per mol verwijderd nitraat wordt stoichiometrisch $(\text{H}^+/\text{NO}_3) = (0,8/1,2) = 0,67$ mol H^+ / mol NO_3 geproduceerd. Dit komt overeen met 0,048 mol H^+ / gram $\text{NO}_3\text{-N}$.

H+ consumptie bij HS- dosering

Per mol verwijderd nitraat wordt $(\text{H}^+/\text{NO}_3) = (0,6/1,6) = 0,38$ mol H^+ / mol NO_3 geconsumeerd. Dit komt overeen met 0,027 mol H^+ gram $\text{NO}_3\text{-N}$.

BIJLAGE IV

EXPERIMENTEN AUTOTROFE DENITRIFICATIE EN SULFAATREDUCTIE

DOELSTELLING

Om de omzetting snelheid van autotrofe denitrificatie te bepalen zijn een aantal batch proeven uitgevoerd met anaeroob slib uit de rwzi Deventer. Met het verkregen slib zijn een tweetal proeven uitgevoerd, een proef om de sulfaat reducerende capaciteiten van het slib te bepalen en een proef om de autotrofe denitrificatie capaciteit te bepalen.

METHODE AUTOTROFE DENITRIFICATIE

Blanco:

1. 400ml slibmonster nemen;
2. BZV/CZV verwijderen dmv beluchting (mbv aquariumpomp);
3. 24h laten staan zodat aanzienlijke BZV/CZV verwijdering optreedt;
4. 10 ml slib afnemen voor droogstof bepaling (Duplo);
5. 6,9 mg NO_3^- -N toevoegen = 6,9 ml nitraatoplossing;
6. NO_3^- -N concentratie meten op T = 0, 30, 60, 120, 180 min;
7. slib afvoeren.

Meting (uitvoering in duplo):

1. 400ml slibmonster nemen;
2. BZV/CZV verwijderen dmv beluchting (mbv aquariumpomp);
3. 24h laten staan zodat aanzienlijke BZV/CZV verwijdering optreedt;
4. 10 ml slib afnemen voor droogstof bepaling (Duplo);
5. 20 ml Bio S toevoegen;
6. 6,9 mg NO_3^- -N toevoegen = 6,9 ml nitraatoplossing;
7. NO_3^- -N / SO_4^{2-} concentratie meten op T = 0, 30, 60, 120, 180 min;
8. slib afvoeren.

Methode sulfaatreductie

1. ophalen slib uit de anaerobe tank van rwzi Deventer in gesloten container:
 1. 400 ml slibmonster op een roerder plaatsen (langzaam roeren);
 2. DO meten met zuurstof elektrode;
 3. indien DO 0 mg/l is doorgaan naar (2) zo niet vervolg met 3;
 4. voeg 40 mg acetaat toe = 40 ml Acetaat oplossing;
 5. na 2 uur DO meten, indien DO ongeveer 0 mg/l is vervolgen met (2);
 2. 2 maal 10 ml slib afnemen voor droogstofbepaling (duplo);
 3. toevoegen 40 mg SO_4^{2-} = 1 ml Sulfaat oplossing;
 4. toevoegen 80 mg CH_3COO^- (overmaat) = 2 ml Acetaat oplossing;
 5. meten SO_4^{2-} / S^{2-} concentratie op T= 0, 30 , 60 , 120 ,180 min.
- slib afvoeren

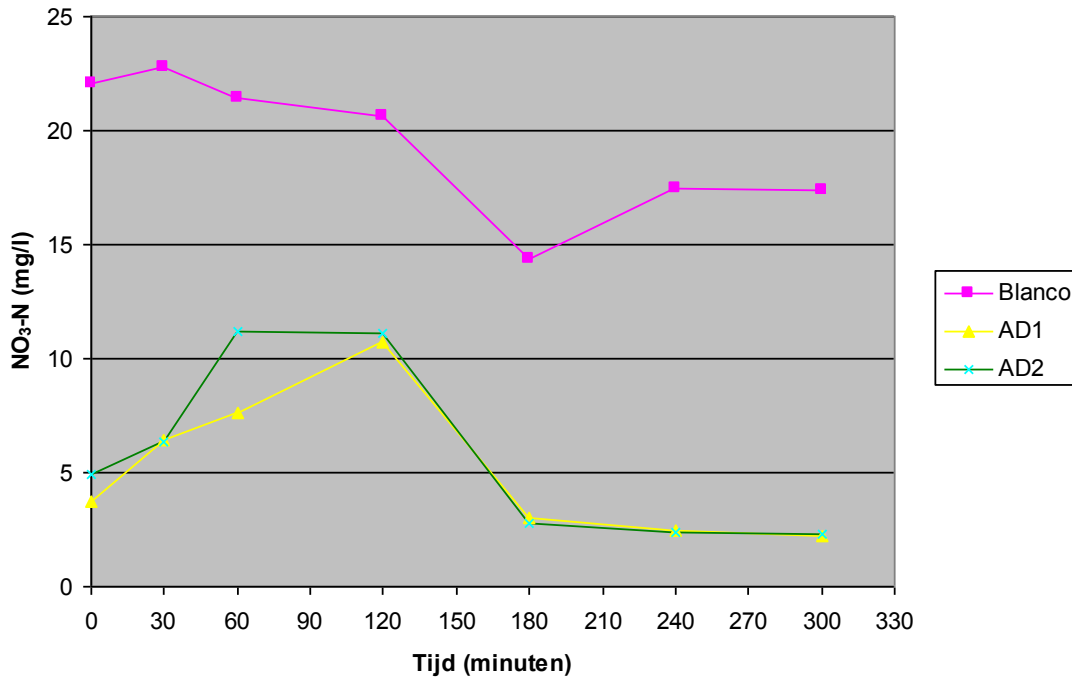
RESULTAAT SULFAATREDUCTIE

Tijdens de sulfaat reductie proef zijn constant de pH en het DO gemeten, de pH voor beide oplossingen volgde hetzelfde gedrag. Het DO varieerde voor beide proeven niet en bleef constant rond de 0,5 mg/l.

Vanwege het hoge DO gehalte is het redoxpotentiaal waarschijnlijk niet laag genoeg om sulfaat reductie op te laten treden.

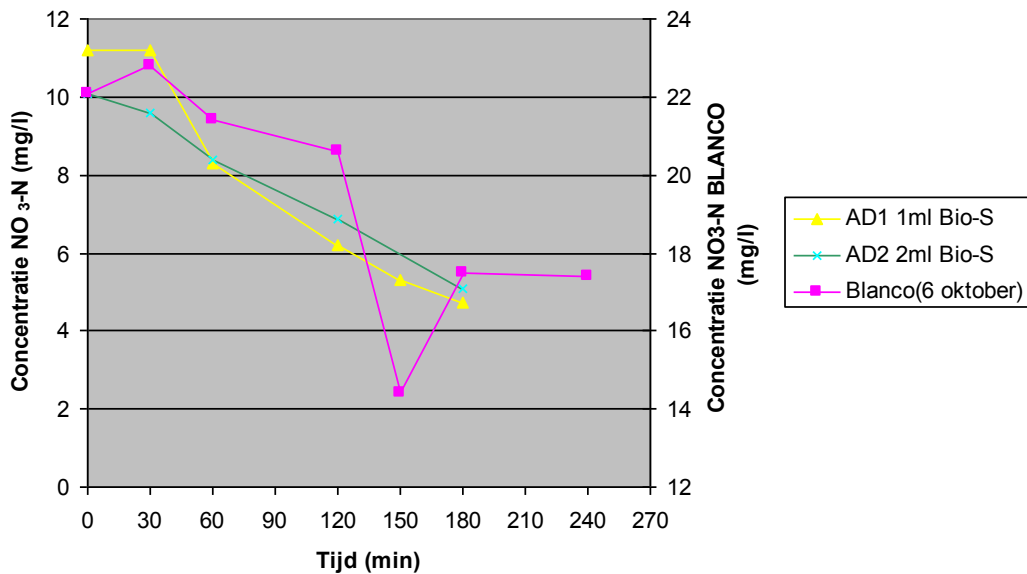
RESULTAAT AUTOTROFE DENITRIFICATIE

AUTOTROFE DENITRIFICATIE SNELHEID 6 OKTOBER



Na het toevoegen van de bio zwavel daalde de $\text{NO}_3\text{-N}$ concentraties van AD1 en AD2. De blanco vertoonde geen daling in de $\text{NO}_3\text{-N}$ concentratie waaruit blijkt dat er een storing optreedt in de $\text{NO}_3\text{-N}$ meting. De storing in de $\text{NO}_3\text{-N}$ meting wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de toevoeging van het bio zwavel. Naar aanleiding van de verstoorde resultaten is besloten om de autotrofe denitrificatie proef nogmaals uit te voeren met een lagere toevoeging van nitraat en bio zwavel. Gekozen is om het experiment uit te voeren met 1 ml en 2 ml bio zwavel respectievelijk.

AUTOTROFE DENITRIFICATIE SNELHEID 7 OKTOBER



De resultaten van de autotrofe denitrificatie proef van 7 oktober laten zien dat de verstoring van de NO₃-N meting wordt veroorzaakt door de biozwavel. Voor de proef van 7 oktober werd een nieuw slib monster gehaald bij de rwzi Deventer. De hoeveelheid toegevoegd NO₃-N werd verlaagd naar 3,5 ml en de hoeveelheid toegevoegd bio zwavel werd verlaagd van 20ml naar 1 en 2 ml respectievelijk. De gemeten NO₃-N concentraties geven een constanter beeld van het verloop van de denitrificatie.

CONCLUSIE

De metingen van 6 oktober geven een vertekend beeld van de denitrificatiesnelheid en worden dus niet meegenomen in deze conclusies. Uit de metingen van 7 oktober blijkt dat de denitrificatiesnelheid bij toevoeging van bio zwavel groter is dan de blanco. Tabel 8.1 geeft de denitrificatiesnelheden weer.

TABEL 8.1

	Blanco	1ml Bio-S	2ml Bio-S
Denitrificatiesnelheid (mg NO ₃ -N /g DS /uur	0,25 (tot 240 min) 0,40 (tot 180 min)	0,58	0,45

BIJAGE V

BATCHEXPERIMENT AUTOTROFE DENITRIFICATIE MET SULFIDE

INLEIDING

Om inzicht te krijgen in de autotrofe denitrificatie capaciteit van actiefslib is een fed-batch experiment uitgevoerd.

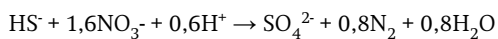
De doelstellingen van het experiment zijn:

- aantonen dat actiefslib van de gekozen zuiveren bekend is met sulfide als elektron donor;
- snelheid bepalen van autotrofe denitrificatie door 'gewoon' actiefslib.

Voor de proeven is een slibmonster van de rwzi Enschede-West gebruikt. Het experiment heeft een looptijd gehad van 18 dagen. Voor het opkweken van en het experimenteren met sulfide oxiderende bacteriën is dit een korte termijn. Een experiment over een langere periode zou deze doelstellingen voorbij schieten. In een volgend stadium kan, op basis van de verkregen informatie uit deze proef, een proef met een langere looptijd worden opgezet om daarmee de nauwkeurigheid van de bevindingen te verbeteren.

Denitrificatie met sulfide verloopt volgens vergelijking 8.1. In deze reactievergelijking wordt geen rekening gehouden met de productie van biomassa.

VERGELIJKING 8.1 AUTOTROFE DENITRIFICATIE MET SULFIDES



PROEFOPZET

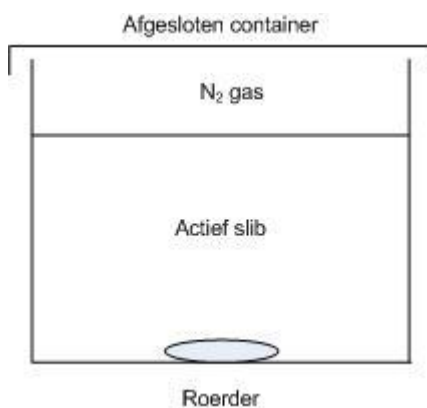
WERKWIJZE

De proef is uitgevoerd in 3 erlenmeyers waarvan 1 blanco en 2 proefbatches (AD1 en AD2). In elke erlenmeyer zat 2 liter actiefslib. Aan de duplo AD1 en AD2 is gedurende de hele proefperiode stapsgewijs sulfide en nitraat toegevoegd. Aan de blanco is alleen nitraat toegevoegd.

In de eerste week zijn de proefbatches blootgesteld aan een eenmalige sulfide dosering van 25 mg/l. In dezelfde periode is geregeld nitraat toegevoegd aan de blanco en de proefbatches om een mogelijk verschil in denitrificatie capaciteit aan te tonen.

Na de eerste week is er met meer regelmaat sulfide toegevoegd en is de nitraatdosering doorgaand verhoogd. De opstelling wordt hieronder weergegeven.

AFBEELDING 1 SCHEMATISCHE WEERGAVE



AFBEELDING 2

FOTO VAN PROEFOPSTELLING



NITRAAT

Voor nitraatdosering is een 10 g $\text{NO}_3\text{-N/l}$ natriumnitrat oplossing gebruikt. Het per dag gedoseerde nitraatgehalte was afhankelijk van de in de batch gemeten concentratie. In de eerste week is nitraat aangevuld tot 5 mg N/l. In week 2 werd de nitraatconcentratie verhoogd tot eerst 20 mg N/l en later tot 40 mg N/l. In de derde week is begonnen met een aanvulling tot 200 mg N/l. Om verhoudingsgewijs voldoende nitraat toe te voegen om het in de blanco aanwezige opgelost CZV weg te nemen. Gedurende de rest van de derde week is de nitraatconcentratie aangevuld tot 100 mg N/l. Een volledig overzicht van de nitraatdoseringen is weergegeven in tabel 1.

De nitraatconcentratie is gemeten met Hach Lange sneltests. De monsters zijn voor behandeling gefilterd en wanneer nodig verdund om in de juiste meetrange te komen.

TABEL 1

NITRAAT STARTCONCENTRATIES IN MILLIGRAMMEN $\text{NO}_3\text{-N}$ PER LITER BATCHVOLUME

Datum	Blanco (mg N/l)	AD1 (mg N/l)	AD2 (mg N/l)
29-11-2010	5	5	5
30-11-2010	-	-	-
01-12-2010	-	-	-
02-12-2010	5	5	5
03-12-2010	5	5	5
06-12-2010	10	10	10
07-12-2010	20	20	20
08-12-2010	20	20	20
09-12-2010	20	20	20
10-12-2010	40	40	40
13-12-2010	200	200	200
14-12-2010	-	100	100
15-12-2010	-	100	100
16-12-2010	-	-	-

SULFIDE DOSERING

Voor de toevoeging van sulfide is een 10 g S/l natriumsulfide oplossing gebruikt. De dosering van sulfide is uitgevoerd op basis van de gemeten sulfaat en de sporadisch gemeten sulfide concentratie. Bij verbruik van sulfide moet theoretisch een stijgende sulfaatconcentratie gemeten worden. Daarom was het streven om de toegenomen sulfaatconcentratie uit te druk-

ken in sulfideverbruik en aan de hand daarvan sulfide bij te doseren. Voor de sulfaatmeting boven de sulfidemeting was gekozen omdat de sulfaatmeting minder gevoelig is dan een sulfidemeting i.v.m. vervlieging. Omdat informatie over de aanwezigheid van sulfide in de proefbatches toch wenselijk was is dit aanvullend op de sulfaatmetingen een aantal keer gemeten.

De data van de sulfidemeting is verder niet opgenomen in dit verslag omdat de metingen onbetrouwbaar bleken door voornamelijk onjuist geschatte concentraties en daardoor onjuist gekozen verdunningen. Wel is bij een sulfidemeting voor 10 december een verschuiving naar roze geconstateerd voordat de oplossing weer kleurloos werd, dit duidt op thiosulfaat. Analyses na 13 december werden direct zeer blauw wat duidt op de aanwezigheid van veel sulfide. Voor vervolgonderzoek moeten de metingen van sulfide beter worden voorbereid en uitgevoerd wanneer het wenselijk wordt geacht om deze mee te nemen in het analyseprogramma.

De sulfide doseringen zijn weergegeven in tabel 2. Tot 9 december werd door drie toevoegingen in totaal 70 mg S/l toegevoegd, van 13 tot 15 december werd door nog drie toevoegingen nog eens 100 mg S/l toegevoegd. In totaal 170 mg S/l.

TABEL 2

SULFIDE DOSERINGEN

Datum	Toevoeging S ²⁻ (mg/l)
30-11-2010	25,0
07-12-2010	20,0
09-12-2010	25,0
13-12-2010	50,0
14-12-2010	25,0
15-12-2010	25,0

DAGELIJKSE METINGEN

Per dag zijn de volgende parameters gemeten: NO₃-N, SO₄, DO, Temperatuur, pH en later aanvullend het redoxpotentiaal. Op een aantal data is ook het opgelost CZV gehalte en sulfide gemeten. De analyses zijn uitgevoerd met Hach-Lange sneltests waarbij elk monster (met uitzondering van S²⁻) is gefiltreerd. Het sulfidegehalte werd bemonsterd van het supernatant van de batchproeven na een half uur bezinktijd. Direct na monsternamen werd dit monster 10 keer verdund met NaOH (pH 9,5) om verlies van sulfide door vervlieging te beperken. Vervolgens is het monster direct gemeten.

Metten van het opgelost zuurstof (DO) gehalte en de temperatuur is uitgevoerd met een hand zuurstof meter. De zuurstofelektrode is eenmaal per week gekalibreerd en gecontroleerd. pH is gemeten met een hand pH meter. De pH elektrode is dagelijks gekalibreerd, de gemeten ORP waarden werden met dezelfde elektrode gemeten.

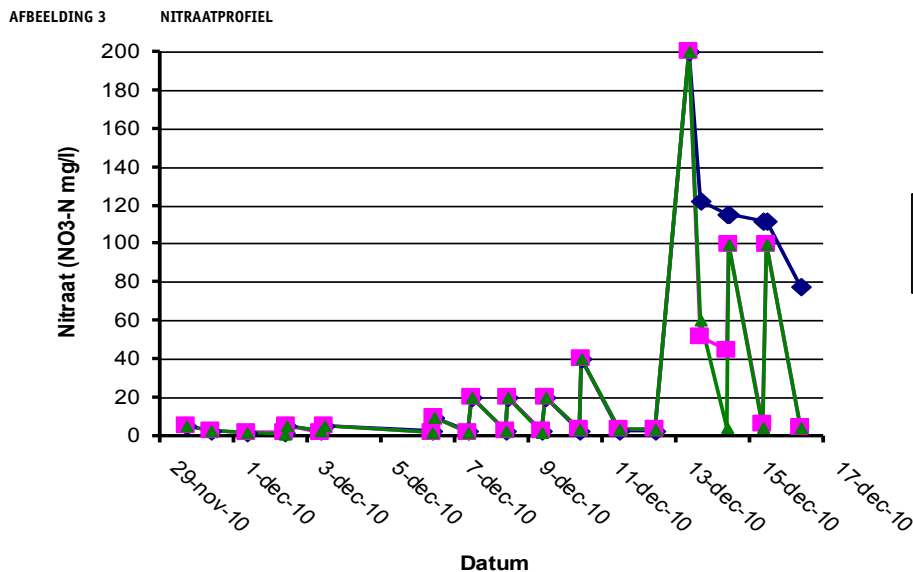
RESULTATEN EN DISCUSSIE

De eerste week van de proef is gebruikt om het slib de kans te geven zich aan te passen aan de nieuwe omstandigheden en de beschikbaarheid van sulfide als elektrondonor. Op 9 december 2010 is de eerste denitrificatiesnelheidsmeting uitgevoerd. Na deze meting is de dagelijkse nitraatdosering verhoogd tot 40 mg/l en de sulfide aanvulling tot 25 mg/l. Op 13 december is een tweede snelheidsmeting uitgevoerd waarbij het nitraatgehalte verhoogd is tot 200 mg/l. Het sulfide gehalte werd hierbij verhoogd tot 50 mg/l. Na het uitvoeren van de

denitrificatiesnelheidsmeting is de nitraat concentratie aangevuld tot 100 mg/l en de sulfide concentratie tot 25 mg/l. Dit zijn stoichiometrisch te lage sulfidedoseringen. Hier is uit voorzichtigheid voor gekozen omdat het in deze proef, met korte looptijd, belangrijk werd geacht het slib te behouden en omdat in de praktijk op een rwzi veel hogere sulfideconcentraties niet zullen voorkomen. Uit een, tijdens deze proef gepubliceerd, artikel [1] blijkt dat ook hogere sulfideconcentraties (tot 200 mg/l) gebruikt kunnen worden.

NITRAATPROFIEL

Alle gemeten nitraatconcentraties met uitzondering van die tijdens de denitrificatiesnelheidsmetingen zijn weergegeven in afbeelding 3. De resultaten van de snelheidsmetingen komen aan bod vanaf 0.



Tot 13 december (70 mg S/l toegevoegd) is nog geen denitrificatie verschil tussen de blanco en de proefbatches zichtbaar. De blanco bleef goed presteren omdat het opgelost CZV gehalte in eerste instantie opliep ondanks de regelmatige dosering van nitraat, tabel 3. Het oplopend opgelost CZV gehalte valt mogelijk te verklaren door de hydrolyse van slib. Voor deze proef is een slibmonster uit het einde van de anaerobe zone genomen, monsternamen aan het einde van de beluchte zone kan een oplossing zijn voor dit CZV probleem. Voor een vervolgprouf wordt dit aangeraden.

Pas na 13 december wordt door toevoeging van 200 mg N/l nitraat een duidelijk verschil zichtbaar tussen de blanco en proefbatches. Uit tabel 3 blijkt dat bij aanvang van deze grote nitraatdosering het opgelost CZV gehalte van de proefbatches aanzienlijk hoger lag (438 en 362 mg CZV/l). Deze CZV meting werd verricht voor de toevoeging van 50 mg S/l op 13 december.

Stoichiometrisch verwijdert 100 mg opgelost CZV maximaal 35 mg nitraat N, dus 438 mg/l CZV maximaal 153 mg/l nitraat N en 362 mg/l CZV maximaal 127 mg/l nitraat N. Alleen CZV kan in dit geval dus de volledige verwijdering van nitraat in de AD 2 meting niet verklaren. Mogelijk heeft autotrofe denitrificatie hier een bijdrage geleverd. Ook na 13 december blijven de proefbatches aanzienlijk beter presteren dan de blanco. In de blanco wordt de laatste week in totaal 122 mg NO₃-N/l verwijderd, in AD1 345 mg N/l en in AD 2 388 mg N/l.

TABEL 3

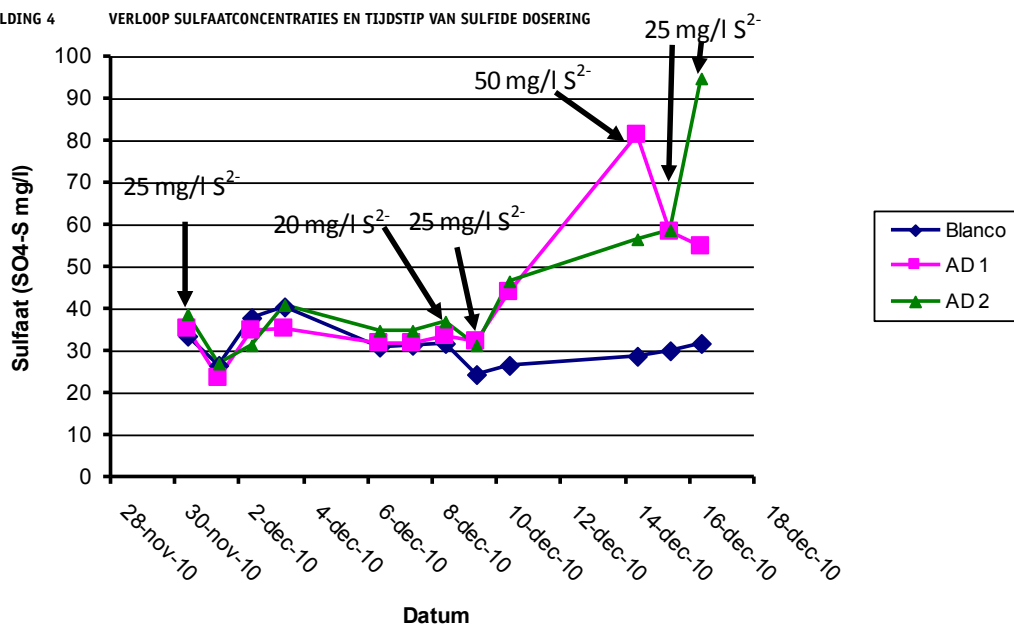
OPGELOSTE CZV GEHALTE GEDURENDE DE BATCHPROEVEN

Datum	Blanco (mg/l)	AD 1 (mg/l)	AD 2 (mg/l)
2-12-10	174	134	119
10-12-10	383	214	217
13-12-10	158	438	362

SULFAATPROFIEL

In afbeelding 4 wordt het gemeten sulfaatprofiel weergegeven. Met zwarte pijlen wordt aangegeven wanneer hoeveel sulfide is toegevoegd. Wat opvalt in de grafiek zijn de dalingen van het sulfaatgehalte. Deze suggereren dat er sulfaatreductie heeft plaatsgevonden. Dit treedt in een goed gemengde batch echter pas op onder anaerobe omstandigheden. Gedurende deze proef is de laagste gemeten nitraatconcentratie 2 mg NO₃-N/l en dus is daar geen sprake van geweest. Een duidelijke verklaring voor sulfaat afname is er nog niet.

AFBEELDING 4



Een mogelijke verklaring voor de gap tussen de sulfaatconcentratie en het toegevoegde sulfide wordt gegeven in [7,8]. Bij deze batch experimenten werd een ongeïdentificeerd tussenproduct beschreven waardoor geen sulfide en sulfaat werden teruggemeten. Daarnaast ontstond er tijdens onze eigen proeven op 9 december een drijfslag van elementair biozwavel (herkend aan geur en kleur) op elke proefbatch. Dit is weergegeven in afbeelding 5. Een dag later was deze laag weer zo goed als verdwenen. Het is mogelijk weer in de oplossing gegaan door het plaatsen van elektrodes in de bewegende oplossing. Hierdoor is het elementair zwavel weer in de batch gemengd en mogelijk gebruikt als zwavelbron voor autotrofe denitrificatie.

AFBEELDING 5

ELEMENTAIR ZWAVEL VORMING

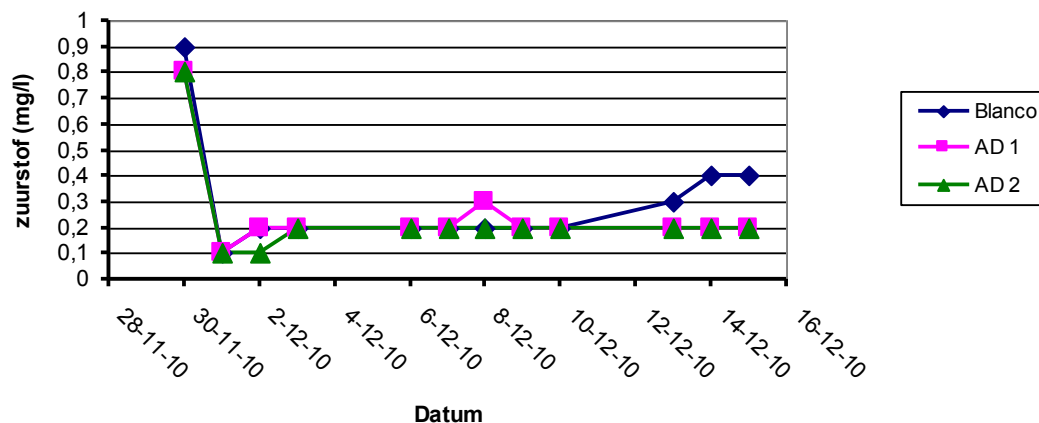


ZUURSTOFGEHALTE

Het dagelijks gemeten DO gehalte wordt weergegeven in afbeelding 6. Bij lage concentraties (0,5 en lager) is de zuurstof elektrode minder nauwkeurig en kunnen lichte schommelingen optreden. Ondanks de gelijke behandeling is de zuurstofconcentratie van de blanco na 12 december duidelijk hoger dan bij de AD 1 en AD 2 batches. Vanaf 30 november zijn alle batches na iedere meetronde consequent gespoeld met stikstofgas.

AFBEELDING 6

ZUURSTOFGEHALTE

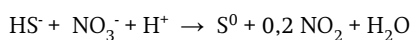


PH

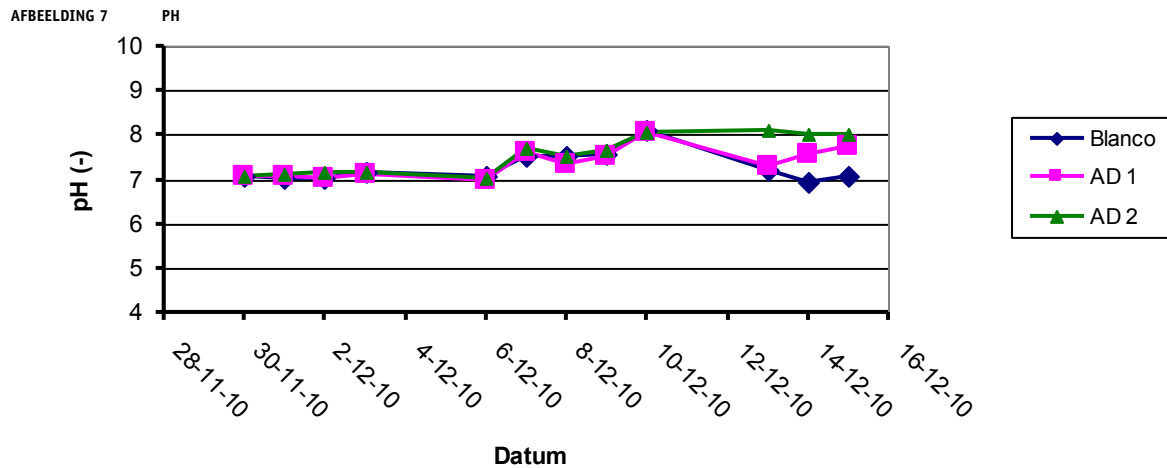
De dagelijks gemeten pH zijn weergegeven in afbeelding 7. De lichte stijging in pH kan een indicatie zijn van autotrofe denitrificatie met als eindproduct S^0 of worden veroorzaakt door toevoeging van de sulfideoplossing (pH 10).

Autotrofe denitrificatie kan via een breed spectrum aan reactieroutes verlopen. vergelijking 8.2 geeft een reactieroute die leidt tot een stijging van de pH en de vorming van elementair zwavel. Het vaststellen van elementair zwavel productie op 9 december gekoppeld met de stijging in pH maakt het optreden van deze reactie of een variant hiervan aannemelijk.

VERGELIJKING 8.2 AUTOTROFE DENITRIFICATIE MET SULFIDE

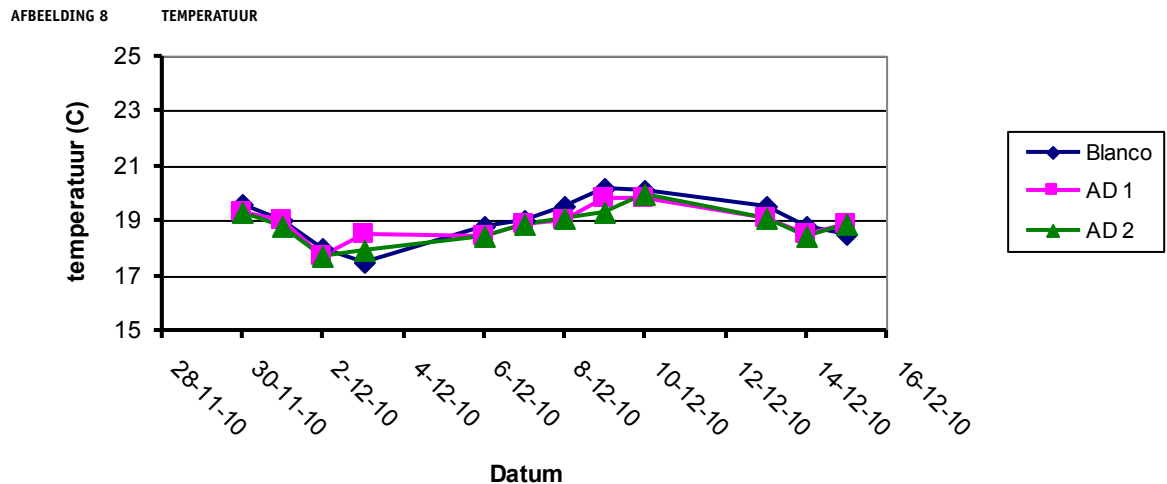


Tijdens de meting van de denitrificatiesnelheid op 13 december werd een start concentratie van 50 mg S/l aangehouden. De toevoeging van 5 ml sulfide leidde in beide autotrofe batches tot een forse stijging in pH. De pH in beide batches steeg tot 9,5 wat buiten de gewenste range valt. Door toevoeging van 0,1M HCL is de pH teruggebracht tot dezelfde hoogte als de blanco namelijk pH 8. In afbeelding 7 wordt deze pH correctie niet weergegeven, de weergegeven pH op 13 december is de laatst gemeten pH na de meting van de denitrificatiesnelheid.



TEMPERATUUR

Dankzij de winterse temperaturen lag de gemiddelde temperatuur in de proceshal iets lager dan normaal (17 tot 19 graden Celsius). De variatie in temperatuur is echter beperkt en laat geen grote variaties zien.



METING DENITRIFICATIESNELHEID 9 DECEMBER

Op 9 december is een denitrificatiesnelheidsmeting uitgevoerd. Bij deze bepaling is 20 mg N/l als startconcentratie aangehouden. Direct na de toevoeging van het nitraat is het nitraatgehalte gemeten. Aan de autotrofe batches is een sulfide concentratie van 25 mg S/l toegevoegd. Ieder half uur is een nitraat meting uitgevoerd. Het gevonden nitraat profiel wordt weergegeven in afbeelding 9. Na een uur daalde de nitraat concentratie dergelijk laag dat er wederom aangevuld is tot 20 mg/l nitraat. Uit de resultaten van de nitraat meting blijkt dat de nitraat afname in de blanco en autotrofe batches gelijkwaardig is. Dit afname profiel in de blanco

duidt erop dat er nog voldoende organisch CZV aanwezig is voor heterotrofe denitrificatie. Een CZV meting uitgevoerd na de eerste toevoeging van nitraat en voor de tweede toevoeging bevestigt dit.

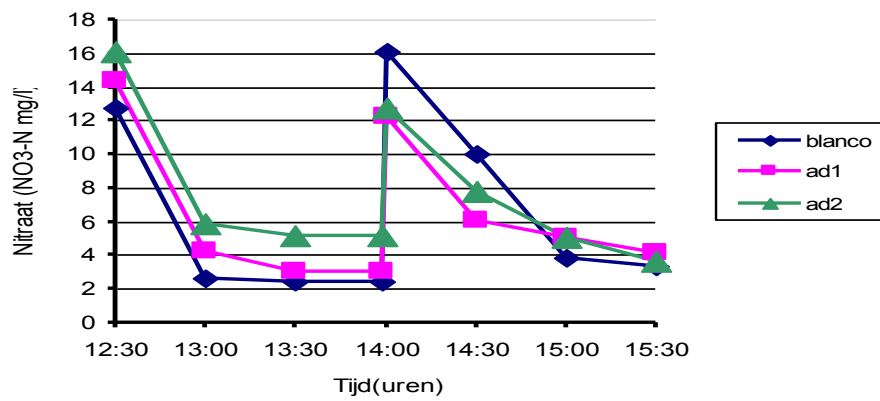
TABEL 4

CZV METING 9 DECEMBER 14:00 UUR

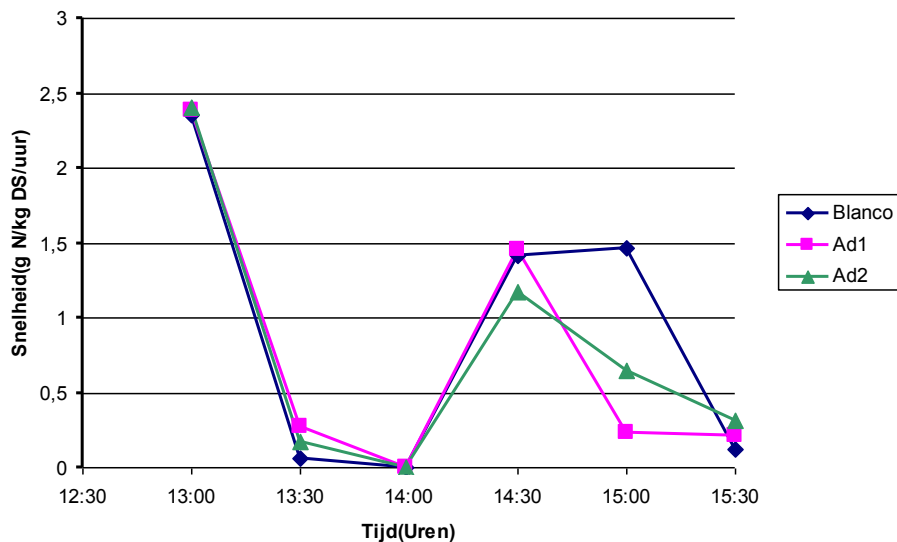
Datum	Blanco	Ad1	Ad2
09-12-2010	383 (mg/l)	214 (mg/l)	217 (mg/l)

Met de aanwezige 383 mg/l CZV in de blanco kan stochiometrisch 134 mg N verwijderd worden. Er was dus voldoende CZV aanwezig om alle toegevoegde nitraat heterotroof te verwijderen. Aan de hand hiervan is besloten om de dagelijkse nitraat concentratie en de sulfide concentratie te verhogen naar 40 mg/l.

AFBEELDING 9 NITRAAT PROFIEL SNELHEIDBEPALING 9 DECEMBER



AFBEELDING 10 DENITRIFICATIESNELHEID 9 DECEMBER



METING DENITRIFICATIESNELHEID 13 DECEMBER

In navolging op de denitrificatie test die uitgevoerd is op 9 december is op 13 december nogmaals een snelheidsmeting uitgevoerd. Hierbij is gekozen om het nitraat gehalte te verhogen tot 200 mg/l om een duidelijker verschil te kunnen zien tussen de blanco en de autotrofe batches. Het sulfide gehalte is eveneens verhoogd tot 50 mg/l. afbeelding 12 geeft het gevonden nitraat profiel weer. Om de invloed van heterotrofe denitrificatie te bepalen is aan het begin van de snelheidsmeting een CZV meting uitgevoerd.

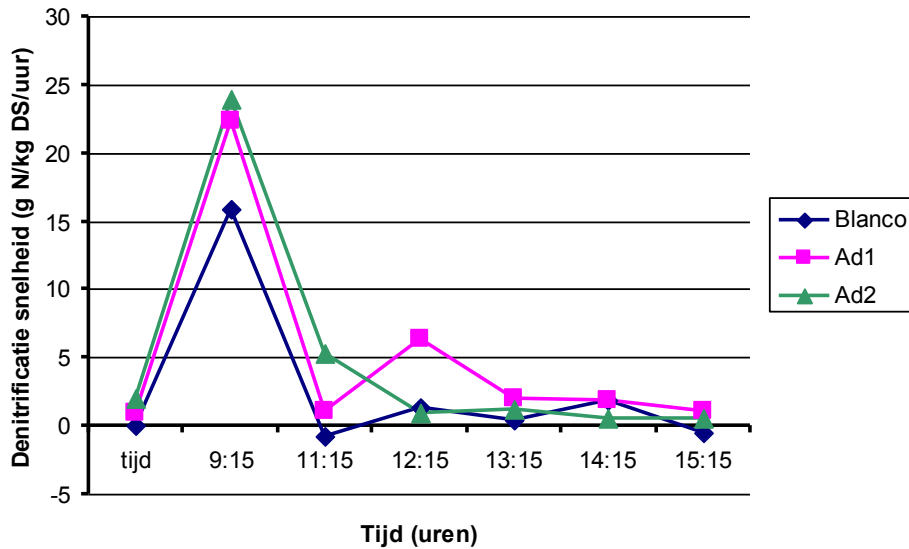
TABEL 5

CZV METING 13 DECEMBER

Datum	blanco	Ad1	Ad2
13-12-2010	158 (mg/l)	438 (mg/l)	362 (mg/l)

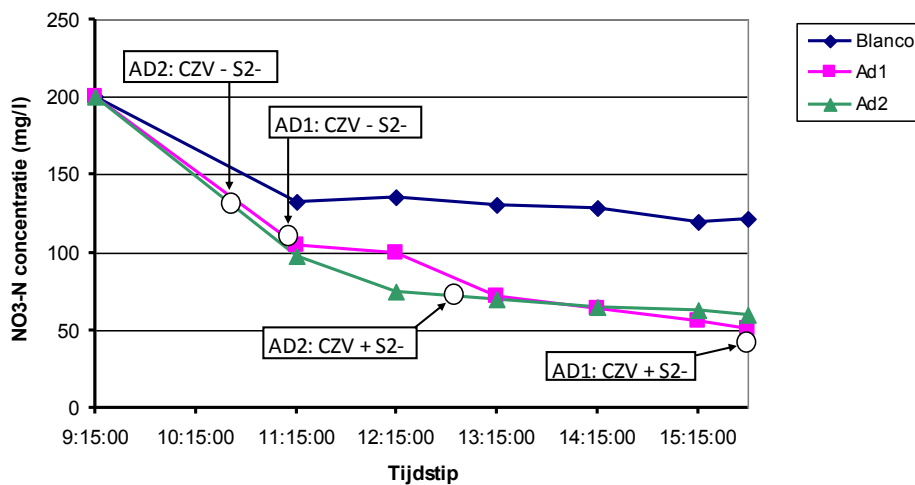
AFBEELDING 11

SNELHEIDMETING 13 DECEMBER



AFBEELDING 12

NITRAAT PROFIEL SNELHEIDBEPALING 13 DECEMBER



De CZV meting geeft aan dat er aanzienlijk meer CZV in de autotrofe batches aanwezig is dan in de blanco. Sulfide wordt mee gemeten als CZV in een CZV meting en kan dus een verklaring zijn van het verhoogde CZV gehalte in de autotrofe batches; 1 mg/l sulfide komt ruwweg overeen met 2 mg/l CZV. De hoeveelheid sulfide die is toegevoegd in de periode voor 13 december kan zich, in een tussenvorm, hebben opgehoopt in de autotrofe batches. Bij sulfide metingen uitgevoerd tijdens de eerste en aan het begin van de tweede week werd namelijk geen blauwverkleuring van de sulfide meting waargenomen. In navolging hierop is op 7 december besloten om extra sulfide toe te voegen. Sulfide metingen na 7 december resulteerden in een sterke verkleuring van de sulfide analyse. Deze verkleuring duidt op de aanwezigheid van sulfide, de concentratie was na verdunning echter steeds boven het meetbereik van de analyse (deze was na verdunning 20 mg/l). In totaal is er 170 mg/l sulfide toegevoegd. Een deel hiervan zal

vervlogen zijn als H_2S (sporadisch waargenomen via geur) een ander deel is omgezet naar sulfaat, mogelijk via AD. Maar alles bij elkaar genomen is het mogelijk dat een aanzienlijk deel van het gemeten CZV veroorzaakt wordt door opgehoopt gereduceerd zwavel. De vorm blijft onduidelijk.

Voor 13 december is er 70 mg/l aan sulfide toegevoegd. Indien er geen verlies van sulfide optreedt, komt dit overeen met 140 mg/l S-CZV. Ervan uitgaande dat 140 mg/l van het aanwezige totaal-CZV uit gereduceerd zwavel bestond kan er berekend worden dat er minder organisch-CZV aanwezig was. Voor AD1 geldt in dat geval dat er $438 - 140 = 298$ mg organisch-CZV/l aanwezig was. AD2 bevat dan $362 - 140 = 222$ mg organisch-CZV/l. Deze berekende CZV getallen liggen aanzienlijk dicht bij de blanco dan de gemeten waarden.

Uitgaande van deze berekende organisch-CZV waarden kan er stoichiometrisch 104 mg N/l in AD1 en 77 mg N/l in AD2 heterotroof verwijderd worden. Wanneer ervan uit wordt gegaan dat er geen gereduceerd zwavel ophoping plaatsvond kon er stoichiometrisch 153 mg N/l in AD1 en 126 mg N/l in AD2 heterotroof verwijderd worden.

Verder kan er stoichiometrisch met het aanwezige CZV in de blanco ongeveer 55 mg N/l heterotroof verwijderd worden.

Laat zien dat om 11:15 de nitraat concentratie in de blanco constant blijft op ongeveer 140 mg N/l. Er is dan ongeveer 60 mg N/l verwijderd. Dit komt goed overeen met de stoichiometrisch berekende waarde van 55 mg N/l.

Indien al het CZV van de proefbatches uit organisch-CZV bestaat en niet uit S-CZV wordt er alleen in AD2 een deel (ongeveer 20 mg N/l) autotroof gedenitrificeerd. Wanneer wordt aangenomen dat 140 mg/l van het totaal-CZV sulfide zijn dan tredt er een groter deel autotrofe denitrificatie op in zowel AD1 als AD2. In Afbeelding 12.

wordt het verschil tussen CZV met sulfides en CZV zonder sulfides met pijlen weergegeven. Naar verwachting ligt de werkelijkheid in het midden en heeft autotrofe denitrificatie plaatsgevonden. Een duidelijk resultaat, met een daaraan gekoppelde snelheidsbepaling valt hier echter niet geven.

CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

De constante aanwezigheid van een aanzienlijke hoeveelheid totaal-CZV in alle batches maakte het vaststellen van autotrofe denitrificatie lastig. De hoeveelheid nitraat die met het aanwezige totaal-CZV verwijderd kon worden was in veel gevallen groter dan de hoeveelheid nitraat die via sulfide verwijderd zou kunnen worden. Het feit dat de sulfide mee gemeten worden bij een totaal-CZV bepaling veroorzaakt onduidelijkheid naar de verdeling S-CZV en organisch-CZV. Ondanks het optreden van heterotrofe denitrificatie in alle drie de batches zijn er toch tekens van autotrofe denitrificatie vastgesteld.

De vorming van elementair zwavel in de autotrofe batches is een indicatie dat er sulfide omzetting plaats heeft gevonden. Het verdwijnen van dit slecht oplosbare elementaire zwavel kan aangeven dat er autotrofe denitrificatie met behulp van dit zwavel is opgetreden.

De snelheidsmeting die was uitgevoerd op 13 december kreeg weliswaar een veelbelovend nitraatprofiel echter de hoeveelheid gemeten totaal-CZV in de batches gaf het vermoeden dat er vooral heterotrofe denitrificatie is opgetreden. Wanneer werd aangenomen dat alle aan de

proef voorafgaande CZV uit organisch-CZV bestond dan werd in batch 2 ongeveer 20 mg N/l meer verwijderd dan stochiometrisch met het aanwezige organisch-CZV mogelijk was. Deze extra nitraat verwijdering kan worden toegeschreven aan autotrofe denitrificatie.

Het bepalen van de snelheid waarmee 'gewoon' actief slib autotroof kan denitrificeren op basis van gereduceerd zwavel is nog onduidelijk.

BIJLAGE VI

KOSTENBEREKENINGEN ZWAVELBEHANDELING

Kosten biogasbehandeling op rwzi - input		Opbouw staartkostenfactor - input	
Staartkostenfactor	1,55 -	- BTW	19%
Prijs één fte	50.000 €/jaar	- algemene kosten (o.a. bedrijfsstelling, opleiding, communicatiemiddelen)	3%
Inzet personeel	0,10 fte	- financieringskosten en prijsstijgingen	3%
Energieprijs	0,11 €/kWh	- voorbereiding- en plankosten (inclusief kosten eigen dienst)	15%
Aansluitkosten (aanleggen leidingwerk)	5.000 €	- onvoorzien	15%
Afschrijftermijn	15 jaar	Totaal:	55%

Zwavel in biogasfase - input		Zwavel in biogasfase - output	
Gasdebit	5.000 m ³ /dag	H ₂ S gehalte	1.500 mg/m ³
H ₂ S gehalte	1.000 ppm	Zwavelvracht	7,5 kg S/dag

Biogasbehandeling met actiefkool			
Op basis van DARCO H2S, NORIT			
Gewicht	400 kg/m ³	opg. Norit	
Prijs	€ 3,50 per kg	opg. Norit	
Afvoerkosten	€ 0,20 per kg	opg. Norit	
Volume filter	2 m ³	opg. Norit	
Adsorptie capaciteit	350 g H ₂ S/kg AK	opg. Norit	
Bouwkosten installatie	€ 4.100 euro/(m ³ .dag)		
Standtijd	37 dagen		
AK verbruik	7.821 kg/jaar		
Bouwkosten	€ 20.500	opg. Norit	
Investeringskosten	€ 36.800		
Operationele kosten	€ 28.900 /jaar		
Onderhoudskosten	€ 1.000 /jaar		
Totale kosten	€ 38.400 /jaar		
Variabele kosten	€ 10,60 / kg S		
Vaste kosten	€ 3,50 / kg S		
Totale kosten	€ 14,10 / kg S		

Biogasbehandeling met U20 (biologisch)			
Betrouwbaar tot 20 kg S/dag			
Natronloog	55 (20% l/d)	opg. Paques	
Nutrienten	0,2 (l/d)	opg. Paques	
Water	164 (l/d)	opg. Paques	
Energie	0,7 kWh/d	opg. Paques	
Nutrientenoplossing	3 €/l	opg. Paques	
Natronloog	0,3 €/l	opg. Paques	
Bouwkosten	€ 68.000	opg. Paques	
Investeringskosten	€ 110.400		
Operationele kosten	€ 6.300 /jaar		
Onderhoudskosten	€ 1.500 /jaar		
Totale kosten	€ 23.400 /jaar		
Variabele kosten	€ 2,30 / kg S		
Vaste kosten	€ 6,30 / kg S		
Totale kosten	€ 8,60 / kg S		

Uitgangspunten zwavel bij centrale slibverwerking			
Op basis van opgave SNB			
Totale kosten slibbehandeling	ton DS	€	300
Variabele kosten			35%
Fractie van variabele kosten door zwavel			14%
Vaste kosten			65%
Fractie van vaste kosten door zwavel			16%
Gemiddeld zwavelgehalte slib naar SNB (DS)			1,1%

Uitgangspunten ijzerchloride dosering			
Doseerverhouding Fe/S			1,5 mol/mol
Molmassa FeCl ₃			162,2 g/mol
Molmassa Fe			55,8 g/mol
Molmassa S			32,0 g/mol
Concentratie FeCl ₃			40% massa
Dichtheid FeCl ₃ (40% opl)			1,43 kg/l
Prijs FeCl ₃ (40% opl.)	€	210	/ ton product
Slibverwerkingskosten	€	300	/ ton DS
Bouwkosten doseerinstallatie	€	50.000	/ installatie
Uit de praktijk blijkt dat de bouwkosten van een doseerinstallatie overeenkomen met die van een actiefkoolfilter			

Kosten zwavelbehandeling bij centrale slibverwerking			
Variabele kosten	€	1,30	/ kg S
Vaste kosten	€	2,80	/ kg S
Totale kosten	€	4,10	/ kg S

Kosten ijzerchloride dosering			
-------------------------------	--	--	--

Benodigde S vastlegging biogas			0,008 ton S/dag
Dosering o.b.v. S uit biogas			0,14 ton FeCl ₃ opl./dag

Totale kosten chemische vastlegging + behandeling			
Variabele kosten	€	5,30	/ kg S
Vaste kosten	€	7,90	/ kg S
Totale kosten	€	13,20	/ kg S

Totale dosering			
-----------------	--	--	--

Chemisch slibproductie			0,03 ton/dag
------------------------	--	--	--------------

Investeringskosten	€	82.500	
Operationele kosten	€	11.000	/jaar
Onderhoudskosten	€	1.000	/jaar
Totale kosten	€	19.900	/jaar
Variabele kosten	€	4,00	/ kg S
Vaste kosten	€	5,10	/ kg S
Totale kosten	€	9,10	/ kg S