

31085.89-05

i g e
e r i o o l w a t e r -
z u i v e r i n g s i n r i c h t i n g e n

rwzi
2000

R09-05

HYDROLYSE VAN ZUIVERINGSSLIB IN COMBINATIE MET ANAËROBE VERGISTING

DBW/RIZA

rijkswaterstaat
dienst binnenwateren/riza

postbus 17, 8200 AA IJlstad 03200-70411



stichting toegepast onderzoek
reiniging afvalwater

postbus 80200, 2508 GE den haag 070-512710



BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW

HYDROLYSE VAN ZUIVERINGSSLIB IN COMBINATIE MET ANAEROBE VERGISTING



0000 0865 6874

auteur(s):

TNO-MT:

dr. ir. A. Rinzema
J.G.H. Brouwer
F.A. Flippe

RWZI 2000 89-05

17 SEP. 1997

INHOUDSOPGAVE

VOORWOORD	3
SAMENVATTING	5
1 INLEIDING	7
2 BEPALING VAN DE RANDVOORWAARDEN VOOR HET EXPERIMENTELE ONDERZOEK NAAR HYDROLYSE VAN ZUIVERINGSSLIB MET AMMONIAK	9
2.1 Technische haalbaarheid van de hydrolyse en ammoniakterug- winning	9
2.2 Globale kostenraming	11
3 ORIËNTEREND EXPERIMENTEEL ONDERZOEK	13
3.1 Materiaal en methoden	13
3.2 Resultaten van de hydrolyse met ammoniak	15
3.3 Resultaten van de hydrolyse met natronloog	15
3.4 Discussie en conclusies	18
4 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	21
5. LITERATUUR	23
BIJLAGE 1 BEREKENING VAN DE PH-WAARDE EN DE DAMPDruk VAN AMMONIAK/ WATER-MENGSELS	25
BIJLAGE 2 TECHNISCHE HAALBAARHEID VAN DE AMMONIAKTERUGWINNING	29

VOORWOORD

Op vele rioolwaterzuiveringsinrichtingen vindt anaërobe vergisting van zuiverings-slib plaats.

Met anaërobe vergisting is echter geen volledige afbraak van de organische droge stof mogelijk; 20-50% van het organisch materiaal wordt niet afgebroken. Verdere reductie zou mogelijk zijn door het slib van te voren te hydrolyseren met als doel een grotere hoeveelheid organische stof toegankelijk te maken voor anaërobe omzetting.

In het verleden is gekeken naar hydrolyse met behulp van NaOH-dosering (pH 12) bij temperaturen tot 175°C. Nadelen van dit proces zijn de hoge zoutconcentraties in het effluent en de chemicaliënkosten.

In dit verkennend onderzoek wordt getracht dit bezwaar te ondervangen door hydrolyse van rioolwater-zuiverings-slib met ammoniak te laten plaatsvinden, gevolgd door terugwinning van ammoniak en anaërobe vergisting van het hydrolysaat.

Op basis van de financiële randvoorwaarden voor toepassing van ammoniak-hydrolyse en de resultaten van de oriënterende experimenten, kan geconcludeerd worden dat hydrolyse van zuiverings-slib geen perspectieven biedt voor een verdergaande reductie van organische droge stof. Om deze reden zal in kader van het onderzoekprogramma RWZI-2000 geen vervolgonderzoek worden geïnitieerd. Het onderzoek werd uitgevoerd door TNO-MT en begeleid door een commissie bestaande uit ir. K.F. de Korte (voorzitter), ir. H.L. Dorussen, ing. R. van Dalen, ir. P.J. Tessel, ir. W.G. Werumeus Buning, ir. T.W.M. Wouda, ir. P.C. Stamperius, ing. G.B.J. Rijs en ir. W. van Starckenburg.

Lelystad, oktober 1989

Voor de Stuurgroep RWZI-2000

dr. J. de Jong
(voorzitter)

SAMENVATTING

De mogelijkheden om rioolwaterzuiveringsslib af te zetten in de landbouw of gecontroleerd te storten, zullen in de nabije toekomst sterk worden beperkt door strengere normering en stijgende storttarieven. Dit betekent dat het noodzakelijk zal zijn om de organische droge stof in rioolwaterzuiveringsslib af te breken, om zo een volumereductie te bereiken. Op vele rioolwaterzuiveringsinrichtingen wordt momenteel al een gedeeltelijke afbraak van de droge stof bereikt door middel van anaërobe vergisting. Naast een reductie van de hoeveelheid droge stof, levert de vergisting biogas op, waarmee in een deel van de energiebehoefte van de zuiveringsinrichting kan worden voorzien. Met anaërobe vergisting is echter geen volledige afbraak van de organische droge stof mogelijk: 20-50% van het organische materiaal wordt niet afgebroken. Het restant bestaat vooral uit niet-opgelost organisch materiaal, dat langs microbiële weg niet, of slechts zeer langzaam in oplossing wordt gebracht.

Eerder verricht onderzoek suggereert dat een efficiënte hydrolyse van gesuspendeerd organisch materiaal in oxydatiesloot-slib en actief-slib mogelijk is door verhitting in combinatie met toevoeging van natronloog. Nadelen van deze werkwijze zijn echter de produktie van een effluent met een hoog zoutgehalte en de kosten van de chemicaliën.

Dit rapport beschrijft een verkennend onderzoek naar de mogelijkheden van hydrolyse van gemengd primair en secundair rioolwaterzuiveringsslib met behulp van ammoniak, gevolgd door terugwinning van ammoniak en anaërobe vergisting van het hydrolysaat. Het verwachte voordeel van dit systeem ten opzichte van de hydrolyse met natronloog, is dat - in principe - ammoniak kan worden hergebruikt, waardoor de kosten van chemicaliën laag kunnen blijven en geen zouthoudend effluent ontstaat.

Op basis van een theoretische evaluatie van de technische haalbaarheid van de hydrolyse met ammoniak en een globale kosten-batenanalyse, is het aantal te onderzoeken variabelen ingeperkt en zijn randvoorwaarden voor het te onderzoeken bereik van deze variabelen afgeleid.

Uit de theoretische evaluatie blijkt dat de hydrolyse van zuiveringsslib met ammoniak bij voorkeur moet worden uitgevoerd met een mengsel van 20% ammoniak en 80% slib, bij een temperatuur van 100 °C en een druk van 6-7 bar. Terugwinning en hergebruik van ammoniak uit dit mengsel is theoretisch mogelijk.

Een globale kosten-batenanalyse, waarbij een optimistische schatting van de baten is gemaakt op basis van de literatuur, geeft aan dat de verblijftijd in de hydrolyseractor de voornaamste kostenbepalende factor is. Indien de geschatte baten kunnen worden gerealiseerd, mag de verblijftijd maximaal 4 uur zijn.

Uit de resultaten van oriënterend laboratoriumonderzoek naar de hydrolyse van gemengd primair en secundair zuiveringsslib met ammoniak en natronloog, bij verhitting tot 100 °C en verhoging van de pH tot 10 of 12, blijkt dat:

- de concentratie van opgelost materiaal ($<0,45 \mu\text{m}$) niet verder toeneemt dan tot 40-45% van het totale CZV, ook niet na 24 uur verhitting;

- de concentratie van opgelost en fijn-colloïdaal materiaal tezamen ($<1,2 \mu\text{m}$) na circa 3-4 uur toeneemt tot 55-65% van het totale CZV;
- de methaanproductie bij anaerobe vergisting niet noemenswaardig toeneemt.

Op basis van de vooraf afgeleide financiële randvoorwaarden voor de verblijftijd in de hydrolyse reactor en de resultaten van de verrichte experimenten, kan worden geconcludeerd dat hydrolyse van gemengd primair en secundair slib met ammoniak financieel niet haalbaar is. De experimentele resultaten geven aan dat hydrolyse met natronloog evenmin lonend is. Verder onderzoek naar verhoging van de biogasopbrengst door hydrolyse van zuiveringsslib wordt niet aanbevolen.

1 INLEIDING

De mogelijkheden om rioolwaterzuiveringsslib af te zetten in de landbouw of gecontroleerd te storten, zullen in de nabije toekomst sterk worden beperkt door strengere normering en stijgende storttarieven. Dit betekent dat het noodzakelijk zal zijn om de organische droge stof in rioolwaterzuiveringsslib af te breken, om zo een volumereductie te bereiken. Processen waarbij hergebruik van afbraakprodukten of energie mogelijk is, zullen bij de slibverwerking de voorkeur genieten. Dit zijn o.a. verbranding, natte oxydatie en anaërobe vergisting.

Op vele rioolwaterzuiveringsinrichtingen wordt momenteel al een gedeeltelijke afbraak van de droge stof bereikt door middel van anaërobe vergisting. Naast een reductie van de hoeveelheid droge stof, levert de vergisting biogas op, waarmee gedeeltelijk in de energiebehoefte van de zuiveringsinrichting kan worden voorzien. Met anaërobe vergisting is echter geen volledige afbraak van de organische droge stof mogelijk: 20-50% van het organische materiaal wordt niet afgebroken. Het restant bestaat vooral uit niet-opgelost organisch materiaal, dat langs microbiële weg niet, of slechts zeer langzaam in oplossing wordt gebracht. Ten gevolge van de onvolledige afbraak van organische droge stof, wordt slechts een beperkte vermindering van het stortvolume bereikt.

Pasveer [1] heeft aangetoond dat 80% van de organische droge stof in oxydatiesloot-slib in oplossing kan worden gebracht door het slib gedurende 3-4 uur te verwarmen tot 100 °C, onder toevoeging van 0,2 kg NaOH/kg droge stof (pH 12). Aërobe biologische afbraak van het opgeloste organische materiaal bleek goed mogelijk te zijn; anaërobe afbraak werd door Pasveer als alternatief gesuggereerd, maar niet onderzocht.

Brons [2] heeft de hydrolyse van actief-slib, gevolgd door anaërobe vergisting van het gehydrolyseerde slib onderzocht. Uit dit onderzoek blijkt, dat door behandeling met natronloog (pH 12) bij 80-175 °C, de biogasproductie met 35-60% kan worden verhoogd. Brons heeft eveneens gevonden dat bij kamertemperatuur volledige hydrolyse van actief-slib mogelijk is bij toevoeging van 0,19 kg NaOH/kg CZV aan een suspensie met 1,3 g droge stof/l.

Beide bovengenoemde onderzoeken geven aan dat in ieder geval voor oxydatiesloot-slib en actief-slib een efficiënte hydrolyse van gesuspendeerd organisch materiaal mogelijk is met behulp van natronloog. Een nadeel van de toevoeging van natronloog is, dat een effluent met een hoog zoutgehalte ontstaat. Uitgaande van slib met 5% droge stof, zal het effluent na neutralisatie ca. 15 kg NaCl/m³ bevatten. Lozing van effluent met een dergelijk zoutgehalte op oppervlaktewater is niet toegestaan. Bovendien zijn met de gebruikte hoeveelheden chemicaliën kosten gemoeid in de orde van f 200 per ton droge stof.

Dit rapport beschrijft een verkennend onderzoek naar de mogelijkheden van hydrolyse van rioolwaterzuiveringsslib met behulp van ammoniak, gevolgd door terugwinning van ammoniak en anaërobe vergisting van het hydrolysaat. De teruggewonnen ammoniak kan in principe worden hergebruikt, waardoor de kosten van chemicaliën laag kunnen blijven en geen zouthoudend effluent ontstaat.

In hoofdstuk 2 wordt de technische haalbaarheid van terugwinning en hergebruik van ammoniak beoordeeld op basis van theoretische berekeningen. Tevens worden de randvoorwaarden voor het onderzoek naar het hydrolyseproces met ammoniak vastgesteld, op basis van een globale kostenraming.

In hoofdstuk 3 wordt een verkennend laboratoriumonderzoek beschreven naar de hydrolyse van gemengd primair en secundair slib met behulp van ammoniak en de anaërobe vergisting van het behandelde slib. In het onderzoek is ook aandacht besteed aan de hydrolyse met natronloog, om een vergelijking met eerder beschreven onderzoek mogelijk te maken.

Hoofdstuk 4 geeft de conclusies en aanbevelingen op basis van de theoretische berekeningen en het laboratoriumonderzoek weer.

2 BEPALING VAN DE RANDVOORWAARDEN VOOR HET EXPERIMENTELE ONDERZOEK NAAR HYDROLYSE VAN ZUIVERINGSSLIB MET AMMONIAK

In dit hoofdstuk wordt de technische haalbaarheid van een hydrolyseproces met hergebruik van ammoniak ingeschat op basis van algemeen erkende technologische principes. Een aantal belangrijke bedrijfscondities wordt vastgesteld om een globale beoordeling van de verwerkingskosten mogelijk te maken. Met nadruk wordt er op gewezen, dat de gepresenteerde kostenraming niet berust op experimenteel onderzoek.

De kostenopbouw wordt bepaald om een inperking van het aantal experimenteel te onderzoeken variabelen mogelijk te maken en om inzicht te krijgen in de financieel toelaatbare hoogte van deze variabelen. In hoofdstuk 3 wordt aan de hand van experimentele resultaten beoordeeld of aan de financiële randvoorwaarden kan worden voldaan.

2.1 Technische haalbaarheid van de hydrolyse en ammoniakterugwinning

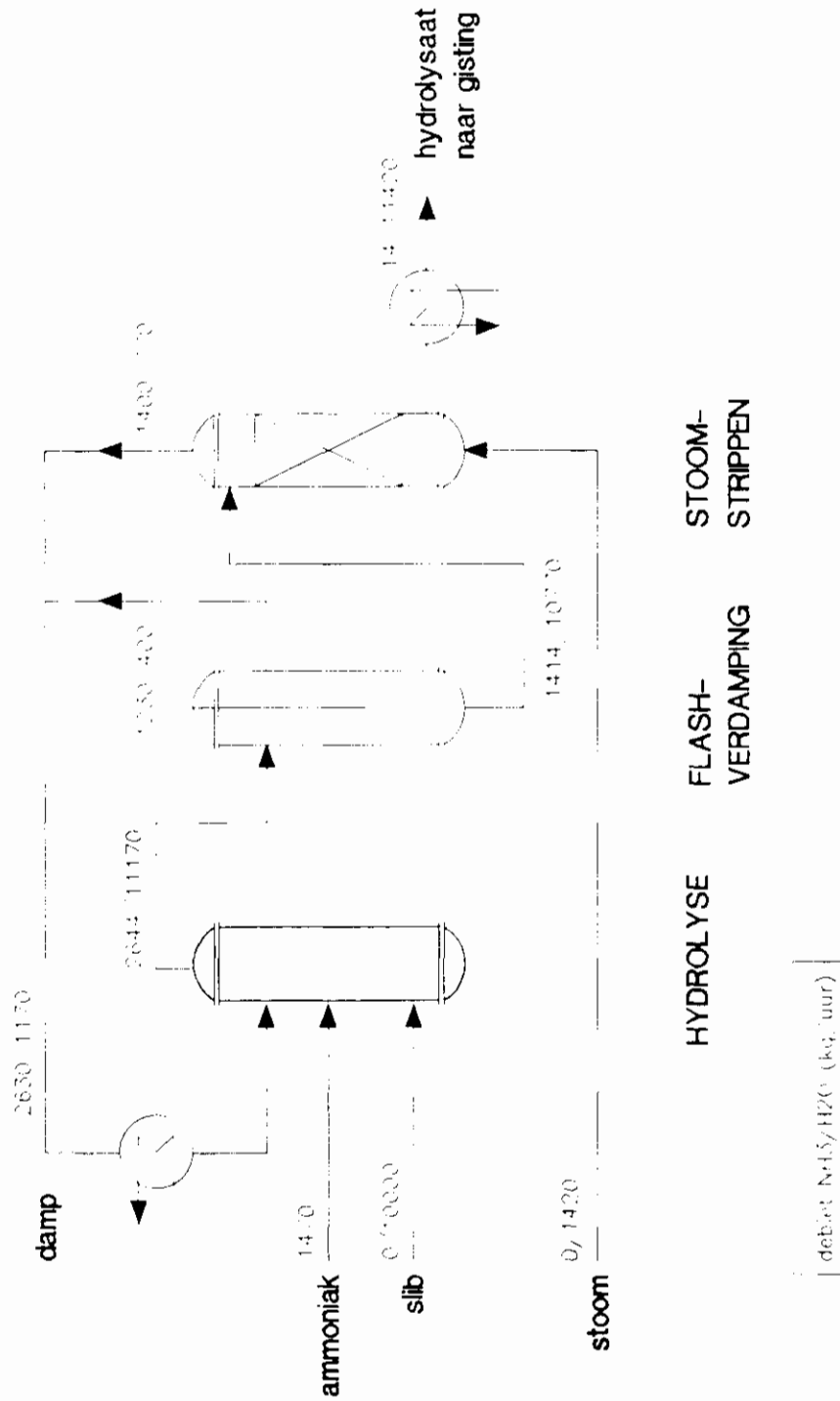
Figuur 1 geeft een vereenvoudigd schema met massabalans van het voorgestelde proces weer. De belangrijkste procesonderdelen zijn:

- de hydrolyseractor,
- een flash-verdamper (ééntraps evenwichts-destillatie),
- een stoomstripkolom.

In bijlagen 1 en 2 wordt een beschrijving gegeven van de theoretische berekeningen op grond waarvan de technische haalbaarheid van de ammoniakterugwinning is beoordeeld. Uit deze berekeningen blijkt dat:

- met een mengsel van 20% ammoniak en 80% water (= slib) bij 100 °C een pH-waarde van circa 10 kan worden bereikt. De partiële druk van ammoniak boven dit mengsel is 5-6 bar; de hydrolyse moet dus onder een druk van 6-7 bar worden uitgevoerd.
- bij 100 °C zijn met realistische ammoniak/water-verhoudingen geen pH-waarden hoger dan 10 te bereiken. Gecombineerd gebruik van natriumhydroxide en ammoniak om hogere pH-waarden te bereiken, levert geen significante besparing op het loogverbruik op, ten opzichte van de hydrolyse met uitsluitend natronloog.
- bij een gegeven ammoniak/water-verhouding stijgt de pH licht als de temperatuur daalt.
- met de flash-verdamper en de stoomstripper kan 99,5% van de ammoniak uit een mengsel van 20% ammoniak en 80% water worden teruggewonnen; de ammoniakconcentratie in de gecombineerde dampstroom is voldoende hoog om hergebruik mogelijk te maken.

Uit de literatuur [1,2] blijkt dat de hydrolysesnelheid afneemt, als de pH of de temperatuur daalt. Op basis van de berekeningen aan de chemische en fysische evenwichten in het ammoniak/water-systeem, kan worden geconcludeerd dat het onderzoek in eerste instantie moet worden uitgevoerd bij een temperatuur van 100 °C, met mengsels van 20% ammoniak en 80% slib. Lagere ammoniakconcentraties leveren een pH-waarde lager dan 10 op, hogere concentraties slechts een marginale pH-verhoging en een zeer grote drukverhoging. Lagere temperaturen leveren slechts een geringe pH-stijging op bij een bepaalde ammoniak/water-verhouding.



Figuur 1. Processchema en massabalans voor de hydrolyse van slib met ammoniak, gevolgd door terugwinning en hergebruik van ammoniak.

temperaturen boven 100 °C resulteren in een sterke stijging van de druk.

Dit betekent dat de verblijftijd in de hydrolysereactor de belangrijkste te onderzoeken variabele is.

2.2 Globale kostenraming

Voor een drietal verblijftijden in de hydrolysereactor is een globale kosten-batenanalyse gemaakt voor het in figuur 1 weergegeven proces. Het doel van deze analyse is, om een indruk te krijgen van de invloed van de verblijftijd op de totale verwerkingskosten en van de verblijftijd die financieel toelaatbaar is. Hierbij is gebruik gemaakt van de berekende afmetingen en procescondities voor de ammoniak-terugwinnings-apparatuur (zie bijlage 2).

Bij de kostenraming zijn de volgende uitgangspunten aangehouden:

- de doorzet is 10 ton slib per uur; 0,5 ton droge stof per uur.
- de bedrijfstijd is 5000 uur/jaar.
- het slib bevat 5% droge stof, het CZV is 50 kg/m³.
- het maximale volume van een drukreactor is 14 m³; de prijs van een 14 m³ reactor is geschat op f250.000 excl. BTW, op basis van informatie over hoge-druk reactoren [3,4] en een opgave van de kosten voor een ammoniakopslagtank [5].
- opslagpercentages voor de installatiekosten (20%), bouwkosten (30%), advieskosten (15%), de kosten van leidingen (30%) en instrumentatie (5%), het renteverlies (5%) en onvoorziene kosten (30%) zijn ontleend aan referenties [3] en [6].
- de annuïteit en de onderhoudskosten bedragen respectievelijk 9,5% en 3% van de investeringskosten per jaar.
- ammoniak kost f 1,50 per kg (incl. BTW, excl. opslagfaciliteiten).
- stoomopwekking kost 120 Nm³ aardgas per ton stoom (thermische efficiëntie 70%), à f 0,26 per Nm³ (incl. BTW); er is geen rekening gehouden met de kosten van de stoomketel.
- het elektriciteitsverbruik van de installatie is 10 kW (exclusief nitrificatie), à f 0,22 per kWh (incl. BTW).
- nitrificatie van de ammoniak in het effluent kost 1,53 kWh/kg NH₃.
- de personeelslasten zijn geschat op 2 personen à f 100.000,-/jaar.
- de extra biogasopbrengst is geschat op 40-100 Nm³/ton slib op basis van de resultaten van Brons [2], à f 0,20/Nm³ (incl. BTW).
- de besparing op stortkosten is geschat op f 50-100 per ton droge stof (ten gevolge van minder droge stof en betere ontwatering; storttarief f 50/ton).

In tabel 1 wordt een overzicht gegeven van de geraamde investeringen, verwerkingskosten en baten, voor verblijftijden van 1, 4 en 24 uur in de hydrolysereactor. Met nadruk wordt er op gewezen dat het hier gaat om een zeer globale kostenschatting; noch de verblijftijd in de hydrolysereactor, noch de baten berusten op experimentele resultaten.

Uit de kostenraming kan worden geconcludeerd dat de geschatte baten alleen bij een verblijftijd van 1 uur in de hydrolysereactor de verwerkingskosten grotendeels compenseren. Indien de verblijftijd langer dan 4 uur moet zijn, is het proces financieel niet aantrekkelijk.

Tabel 1. Geschatte investeringen, verwerkingskosten en baten voor drie verblijftijden in de hydrolyse-reactor (10 ton slib/uur).

verblijftijd reactor (u)	1	4	24
<u>investeringen (kfl)</u>			
reactor	250	1000	6000
NH ₃ -opslag	250	250	250
flash-verdamper	10	10	10
stoomstripper	320	320	370
	+		
totaal apparatuur	830	1580	6580
bijkomende kosten (135%)	1120	2135	8885
btw	360	690	2860
	+		
investeringen incl. BTW	2310	4405	18325
<u>verwerkingskosten (fl/ton d.s.)</u>			
annuïteit	90	165	695
onderhoud	30	55	220
aardgas stoomketel	90	90	90
ammoniak	40	40	40
nitrificatie	40	40	40
electriciteit	5	5	5
personeel	80	80	80
	+		
totaal	375	475	1170
<u>baten (fl/ton d.s.)</u>			
extra biogas	160-400	160-400	160-400
bespaarde stortkosten	50-100	50-100	50-100
	+		
totaal	210-500	210-500	210-500

3 ORIËTEREND EXPERIMENTEEL ONDERZOEK

In dit hoofdstuk worden de resultaten gepresenteerd van een oriënterend laboratoriumonderzoek naar de hydrolyse van gemengd primair en secundair zuiveringsslib gevolgd door anaërobe vergisting van het gehydrolyseerde slib. Naast de hydrolyse met ammoniak, is de hydrolyse met natronloog onderzocht, om een vergelijking met eerder gepubliceerd onderzoek mogelijk te maken.

3.1 Materiaal en methoden

Uitgangsslib

De experimenten zijn uitgevoerd met ingedikt gemengd primair en secundair slib afkomstig van de rwzi Apeldoorn-Noord. Voor het onderzoek is driemaal een slibmonster getrokken uit de indikker vóór de anaërobe vergisters (juli 1988, september 1988 en november 1988); de relevante karakteristieken van deze monsters zijn vermeld bij de resultaten.

Hydrolyse-experimenten met ammoniak

De hydrolyse-experimenten met ammoniak zijn uitgevoerd bij onderstaande condities:

temperatuur	100	°C,
druk	7	bar,
pH	10	(berekende waarde bij 100 °C),
	12	(gemeten na afkoelen tot 20 °C),
ammoniakconcentratie	0,25	kg NH ₃ /kg nat slib,
reactietijd	1-24	uur (exclusief opwarmen en afkoelen).

De temperatuur is gekozen op basis van het werk van Pasveer [1] en Brons [2]. De benodigde hoeveelheid ammoniak als functie van de gewenste pH is voor de aanvang van de experimenten geschat met behulp van gegevens over de chemische en fysische evenwichten (zie bijlage 1). De pH-waarde tijdens de experimenten is volgens deze berekeningen circa 10 bij 100 °C. Na aflaten van de druk - waarbij een deel van de ammoniak verdampt - en afkoelen van het ammoniak/slib-mengsel tot 20 °C, is een pH-waarde van 12 gemeten. Bij verhoging van de temperatuur neemt de vluchtigheid van ammoniak zodanig toe, dat de experimenten bij verhoogde druk in een autoclaaf moeten worden uitgevoerd.

De reactietijd is onderzocht als voornaamste parameter, omdat vanwege de hoge druk het volume van de hydrolyse reactor een belangrijke kostenbepalende factor is.

De invloed van de reactietijd is onderzocht met behulp van een geroerde autoclaaf met een volume van 1 liter; deze autoclaaf werd gevuld met 0,5 kg slib en 0,125 kg ammoniak. De benodigde hoeveelheid vloeibare ammoniak werd bij kamertemperatuur vanuit de opslagcilinder overgedestilleerd in een op een weegschaal geplaatst gesloten vat en van hieruit overgedestilleerd in de autoclaaf. De autoclaaf kon in 30 minuten worden verwarmd tot 100 °C en koelde in 5 uur weer af tot kamertemperatuur. Direct na het verstrijken van de gewenste reactietijd werd de druk afgelaten, waardoor

een aanzienlijk deel van de ammoniak verdampte en de temperatuur snel daalde.

Het voor de anaërobe vergisting benodigde slib is gehydrolyseerd in een geroerde autoclaaf met een volume van 25 liter, gevuld met 5 kg slib en 1,25 kg ammoniak. De ammoniak werd op de bovenbeschreven wijze afgewogen. Deze autoclaaf werd in 2 uur verwarmd tot 100 °C en koelde na het aflaten van de druk binnen 45 minuten af tot 80 °C.

Hydrolyse-experiment met natronloog

Het hydrolyse-experiment met natronloog is uitgevoerd bij onderstaande condities:

temperatuur	100	°C,
druk	7	bar,
pH	12	(voor aanvang van het experiment bij 20 °C gemeten),
NaOH-concentratie	0,2	kg NaOH/kg d.s.,
reactietijd	4	uur (exclusief opwarmen en afkoelen).

Temperatuur, pH en reactietijd zijn gekozen op basis van het werk van Pasveer [1] en Brons [2]. De hydrolyse is uitgevoerd in een geroerd en verwarmd glazen vat met een volume van 3,5 liter, voorzien van een watergekoelde bolkoeler.

Opzet vergistingsexperimenten

De anaërobe vergisting van met ammoniak en natronloog gehydrolyseerd slib is onderzocht in batchreactoren met een inhoud van 6 l. Deze reactoren zijn bij aanvang van het experiment gevuld met een mengsel (1:1) van gehydrolyseerd slib en uitgegist slib uit de installatie van de rwzi Apeldoorn-Noord. Een reactor met een mengsel (1:1) van niet-gehydrolyseerd slib en uitgegist slib en een reactor met uitsluitend uitgegist slib zijn bij elk experiment meegenomen als referentie. De vergisting is beoordeeld op basis van de methaanproductie. In het geval van de hydrolyse met ammoniak werd voor het vergistingsexperiment de toegevoegde ammoniak verwijderd door flashen en stoomstrippen. Gehydrolyseerde monsters zijn na ammoniakverwijdering geneutraliseerd met zoutzuur. Uit de met natronloog gehydrolyseerde monsters is geen ammoniak verwijderd; deze monsters zijn eveneens met zoutzuur geneutraliseerd voor de anaërobe vergisting.

De batchexperimenten zijn verricht bij 35 °C; de reactoren werden intermitterend geroerd (1 minuut per half uur). De methaanproductie werd gemeten met behulp van flessen van Mariotte, gevuld met natronloog.

Stoomstrippen

Om ammoniak te verwijderen voor de vergistingsexperimenten, werd het met ammoniak gehydrolyseerde slib na het flashen gestript met stoom, in een geroerd en verwarmd glazen vat, voorzien van een watergekoelde bolkoeler. Bij het strippen werd geen base toegevoegd. Het strippen werd voortgezet totdat het ammoniakgehalte lager was dan 1.500 mg N/l.

Beoordeling hydrolysegraad

De concentratie van opgelost en fijn-colloïdaal materiaal is bepaald door filtratie van slibmonsters over filters met een poriediameter van $0,45 \mu\text{m}$, respectievelijk $1,2 \mu\text{m}$.

Analyses

CZV, droge-stofgehalte en ammoniakconcentratie zijn gemeten volgens NEN-voorschriften; het CZV van opgelost materiaal werd bepaald na centrifugeren en drukfiltratie over een membraanfilter (poriediameter $0,45 \mu\text{m}$) of een glasfilter (poriediameter $1,2 \mu\text{m}$). Voor de analyses aan gehydrolyseerd slib werd slechts een deel van de ammoniak verwijderd door "flashen". Met ammoniak of natronloog gehydrolyseerde monsters werden geneutraliseerd met zwavelzuur, voor de filtratie en de analyse.

3.2 Resultaten van de hydrolyse met ammoniak

Hydrolyseresultaten

Tabel 2 geeft een overzicht van de analyseresultaten van het uitgangslib en het gehydrolyseerde slib voor drie slibmonsters van de rioolwaterzuiveringsinrichting Apeldoorn. Het blijkt dat door de verhitting met ammoniak de concentratie van opgelost ($<0,45 \mu\text{m}$) en fijn-colloïdaal materiaal ($0,45-1,2 \mu\text{m}$) toeneemt.

Bij alle experimenten werd een daling van het totale CZV waargenomen. Deze daling kan voor een belangrijk deel worden toegeschreven aan de verdunning met ammoniak; hiernaast kan sprake zijn geweest van verdamping van vluchtige verbindingen.

Ammoniakverwijdering

Uit een viertal metingen van het ammoniakgehalte in het gehydrolyseerde slib, blijkt dat door de plotselinge verlaging van de druk in de autoclaaf ("flashen") ca. 50% van de toegevoegde ammoniak is verdampt. Dit komt redelijk overeen met het theoretisch verwachte verwijderingsrendement.

Anaërobe vergisting van ammoniak-hydrolysaat

Met het gehydrolyseerde slib uit november 1988 (reactietijd 3 uur) is een vergistingsexperiment uitgevoerd. De gemeten methaangasproductie is weergegeven in figuur 2. Het blijkt dat geen significante verhoging van de methaanproductie optreedt na de hydrolyse met ammoniak.

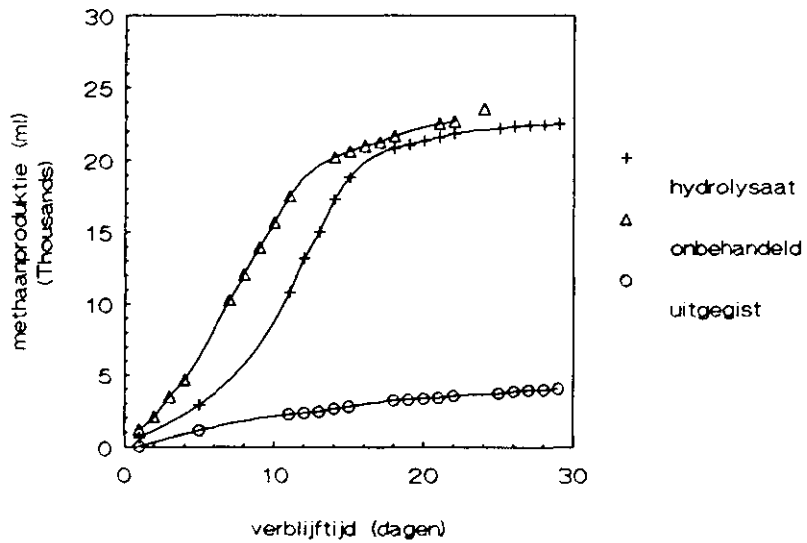
3.3 Resultaten van de hydrolyse met natronloog

De resultaten van het vergistingsexperiment met slib dat met behulp van ammoniak is gehydrolyseerd, wijken sterk af van de resultaten die door Brons [2] zijn bereikt bij de anaërobe vergisting van actief-slib na hydrolyse met natronloog. Om een betere vergelijking mogelijk te maken, is een controle-experiment met natronloog uitgevoerd.

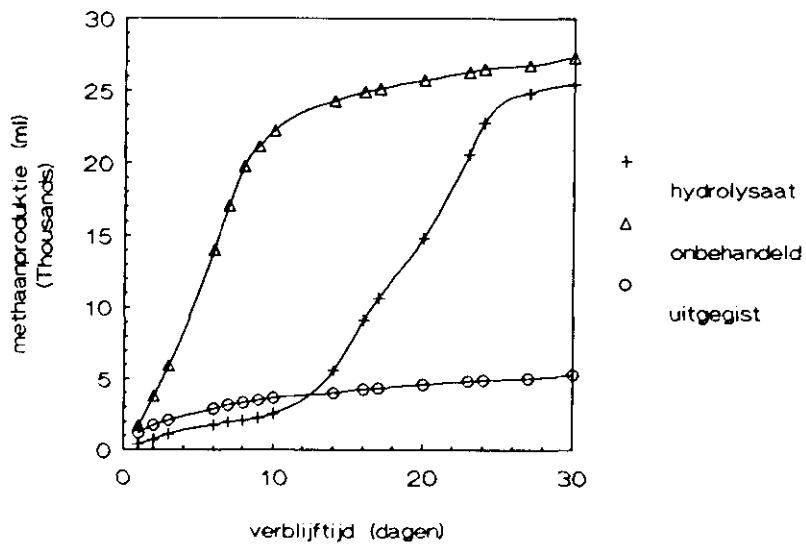
Tabel 2. Resultaten van de hydrolyse-experimenten met ammoniak

	CZV-totaal (mg/l)	CZV-filtraat (mg/l)	NH ₄ -N (mg/l)
<i>experiment 1 (slibmonster juli 1988):</i>			
uitgangsslib	29.900	1.870 (1,2 µm)	-
gehydrolyseerd slib na 3,5 uur	24.100	13.720 (1,2 µm)	100.000*
<i>experiment 2 (slibmonster september 1988):</i>			
uitgangsslib	27.300	1.420 (0,45 µm)	-
gehydrolyseerd slib na 1,0 uur	24.490	5.920 (0,45 µm)	136.600*
na 4,0 uur	21.100	7.960 (0,45 µm)	109.100*
na 24,0 uur	-	9.960 (0,45 µm)	93.900*
<i>experiment 3 (slibmonster november 1988):</i>			
uitgangsslib	36.800	6.650 (1,2 µm)	-
gehydrolyseerd slib na 3,0 uur	-	24.400 (1,2 µm)	-
<i>experiment 4 (slibmonster november 1988):</i>			
uitgangsslib	39.830	4.870 (0,45 µm)	-
gehydrolyseerd slib na 0,5 uur	35.250	11.290 (0,45 µm)	-
na 1,0 uur	36.690	9.520 (0,45 µm)	-
na 1,5 uur	33.690	10.450 (0,45 µm)	-
na 3,0 uur	34.230	14.750 (0,45 µm)	-

* bemonstering ca. 16 uur na het aflaten van de druk



Figuur 2. Methaanproductie bij de anaërobe vergisting van ammoniak-hydrolysaat, uitgangsslib en uitgegist slib.



Figuur 3. Methaanproductie bij de anaërobe vergisting van natronloog-hydrolysaat, uitgangsslib en uitgegist slib.

Tabel 3. Resultaten van het hydrolyse-experiment met natronloog

	CZV-totaal (mg/l)	CZV-filtraat	
		(mg/l) (0,45 μm)	(1,2 μm)
<i>slibmonster november 1988:</i>			
uitgangsslib	31.490	4.870	6.580
gehydrolyseerd slib na 4 uur	31.560	10.340	20.230

Tabel 3 geeft een overzicht van de analyseresultaten van het uitgangsslib en het met natronloog gehydrolyseerde slib. Het blijkt dat bij hydrolyse met natronloog ongeveer evenveel opgelost en fijn-colloïdaal materiaal ontstaat als bij hydrolyse met ammoniak. Figuur 3 geeft een beeld van de methaanproductie tijdens de anaërobe vergisting van het met natronloog gehydrolyseerde slib. Ook na hydrolyse met natronloog levert de vergisting van gemengd primair en secundair slib geen extra methaan op. De lange aanloopperiode bij de vergisting van met natronloog gehydrolyseerd slib moet waarschijnlijk worden toegeschreven aan vertraagde groei van methanogene bacteriën; de oorzaak van deze vertraging is niet uit de verrichte experimenten af te leiden. Op grond van de literatuur [10] wordt remming door natriumzouten echter uitgesloten geacht.

3.4 Discussie en conclusies

Bij het in dit rapport beschreven onderzoek is het effect van de behandeling van gemengd primair en secundair zuiveringsslib bij hoge temperatuur en pH beoordeeld, door vóór en na de behandeling het CZV van membraanfiltraten te meten. Tevens is het effect beoordeeld aan de hand van de methaanproductie bij anaërobe vergisting.

Het blijkt dat na hydrolyse met ammoniak (100 °C, pH 10):

- de concentratie van opgelost materiaal (<0,45 μm) niet verder toeneemt dan tot 40-45% van het totale CZV, ook niet na 24 uur verhitting;
- de concentratie van opgelost en fijn-colloïdaal materiaal tezamen (<1,2 μm) na circa 3 uur toeneemt tot 55-65% van het totale CZV;
- de methaanproductie bij anaërobe vergisting niet noemenswaardig toeneemt.

Met natronloog (100 °C, pH 12) werden vergelijkbare resultaten gevonden als met ammoniak. Ook hydrolyse met natronloog leidde niet tot een verhoging van de methaanproductie.

Een vergelijking van de resultaten uit het huidige onderzoek met die uit het onderzoek van Pasveer [1] en Brons [2] wordt bemoeilijkt door

verschillen in de bepaling van de hydrolysegraad. Zowel Pasveer als Brons heeft de hydrolysegraad bepaald op basis van de hoeveelheid organisch materiaal (bepaald als droge stof, respectievelijk CZV) in monsters die met behulp van een papierfilter gefiltreerd zijn. Beide onderzoekers hebben dus de hoeveelheid materiaal met een deeltjesgrootte kleiner dan circa $7 \mu\text{m}$ gemeten. Dit is waarschijnlijk een verklaring voor het feit dat deze onderzoekers een hogere hydrolysegraad vinden.

Uit de vergistingsexperimenten blijkt dat de behandeling van gemengd primair en secundair slib met ammoniak of natronloog (100°C , pH 10 of 12) niet leidt tot een hogere methaanopbrengst. Brons vond voor actief-slib wel een toename van 35-60% van de methaanproductie. Het verschil tussen de resultaten van het huidige onderzoek en het onderzoek van Brons kan niet worden verklaard.

Op basis van de in hoofdstuk 2 afgeleide financiële randvoorwaarden voor de verblijftijd in de hydrolyse reactor en de resultaten van de verrichte experimenten, kan worden geconcludeerd dat hydrolyse van gemengd primair en secundair slib met ammoniak financieel niet haalbaar is. De experimentele resultaten geven aan dat hydrolyse met natronloog evenmin lonend is.

4 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

Uit een theoretische evaluatie blijkt dat de hydrolyse van zuiverings-slib met ammoniak bij voorkeur moet worden uitgevoerd met een mengsel van 20% ammoniak en 80% slib, bij een temperatuur van 100 °C en een druk van 6-7 bar. Terugwinning en hergebruik van ammoniak uit dit mengsel is theoretisch mogelijk.

Een globale kosten-batenanalyse, waarbij een optimistische schatting van de baten is gemaakt op basis van de literatuur, geeft aan dat de verblijftijd in de hydrolysereactor de voornaamste kostenbepalende factor is. Indien de geschatte baten kunnen worden gerealiseerd, mag de verblijftijd maximaal 4 uur zijn.

Uit de resultaten van oriënterend laboratoriumonderzoek naar de hydrolyse van gemengd primair en secundair zuiveringsslib met ammoniak en natronloog, bij verhitting tot 100 °C en verhoging van de pH tot 10 of 12, blijkt dat:

- de concentratie van opgelost materiaal ($<0,45 \mu\text{m}$) niet verder toeneemt dan tot 40-45% van het totale CZV, ook niet na 24 uur verhitting;
- de concentratie van opgelost en fijn-colloïdaal materiaal tezamen ($<1,2 \mu\text{m}$) na circa 3-4 uur toeneemt tot 55-65% van het totale CZV;
- de methaanproductie bij anaërobe vergisting niet noemenswaardig toeneemt.

Op basis van de vooraf afgeleide financiële randvoorwaarden voor de verblijftijd in de hydrolysereactor en de resultaten van de verrichte experimenten, kan worden geconcludeerd dat hydrolyse van gemengd primair en secundair slib met ammoniak financieel niet haalbaar is. De experimentele resultaten geven aan dat hydrolyse met natronloog evenmin lonend is. Verder onderzoek naar verhoging van de biogasopbrengst door hydrolyse van zuiveringsslib wordt niet aanbevolen.

5. LITERATUUR

1. Pasveer, A., Een vorm van slibvernietiging. Het oxylyseproces. H₂O (4) 1971, nr. 25, 580
2. Brons, H.J., De verbetering van de anaërobe afbreekbaarheid van complex organisch materiaal (mest en slib). Verslag van een onderzoek uitgevoerd in opdracht van het Projectbureau Energieonderzoek TNO in het kader van het Nationaal Programma Energieonderzoek, PBE-projectnummer 90753.110. Landbouwniversiteit Wageningen, Vakgroep Waterzuivering, 1974
3. Baillod, C.R., *et al*, Wet oxidation for industrial waste treatment. Chem. Eng. Progress 81 (3), 52, 1985
4. Rulkens, W.H., *et al*, Feasibility study of wet oxidation processes for treatment of six selected waste streams. TNO-rapport 88-398, 1989 (in druk)
5. Hoekloos B.V., telefonische mededeling
6. Rinzema, A., Schepman, J.R.A.G., Rijnart, F.W.A.M., Rulkens, W.H., "Natte oxydatie van zuiveringsslib met het VerTech-systeem", uitgave DBW/RIZA, STORA, RWZI 2000 89-07, Lelystad, 1989 (in druk)
7. Weast, R.C. (ed), CRC Handbook of Chemistry and Physics, 58th ed. CRC Press, Inc., West Palm Beach, FA, USA
8. Perry, R.H., Chilton, C.H., Chemical Engineers Handbook. McGraw-Hill Kogakusha, New York, USA
9. Liedekerken, A.J., Tans, A.M.P., Tabellen procestechiek, 3^{de} druk. Educaboek - Stam Technische Boeken, 1977
10. Rinzema, A., Sodium inhibition of acetoclastic methanogens in granular sludge from a UASB reactor. Enzyme & Microb. Technol. 10, 24, 1988

BIJLAGE 1 BEREKENING VAN DE PH-WAARDE EN DE DAMPDRUK VAN AMMONIAK/ WATER-MENGSELS

Op basis van informatie over de hydrolyse met natronloog [1,2] is gekozen voor hydrolyse bij 100 °C. Bij gebruik van ammoniak moet rekening worden gehouden met de chemische en fysische evenwichten:



Op basis van gegevens uit referentie [7] zijn voor de berekening van de ionisatiegraad van NH_3 als functie van de pH, onderstaande vergelijkingen voor de temperatuurafhankelijkheid van de evenwichtsconstanten afgeleid:

$$(1) \quad K_a = [\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]/[\text{NH}_{3,\text{l}}] = 1,221 \cdot 10^{-7} \cdot T^{6,1161}$$

$$(2) \quad \log(K_a) = \log([\text{H}^+][\text{OH}^-]) = -4,2212 - 2920,2/(T + 273)$$

Voor de Henry-coëfficiënt van ammoniak is op basis van gegevens uit referentie [8] de volgende relatie afgeleid:

$$(3) \quad H_n = \exp(18,0144 - 3912,9/(T + 273))$$

$$(3a) \quad H'_n = H_n \cdot M_w / (\rho_w \cdot M_n)$$

Uit de electroneutraliteitsvergelijking kan worden afgeleid dat geldt:

$$(4) \quad [\text{NH}_4^+] = K_w / [\text{H}^+] - [\text{H}^+] - [\text{Na}^+]$$

De laatste term in vergelijking (4) is alleen van belang, als naast ammoniak ook natronloog wordt gedoseerd om de pH te verhogen.

Uit vergelijkingen (1) en (2) kan worden afgeleid, dat voor de totale ammoniumstikstof-concentratie geldt:

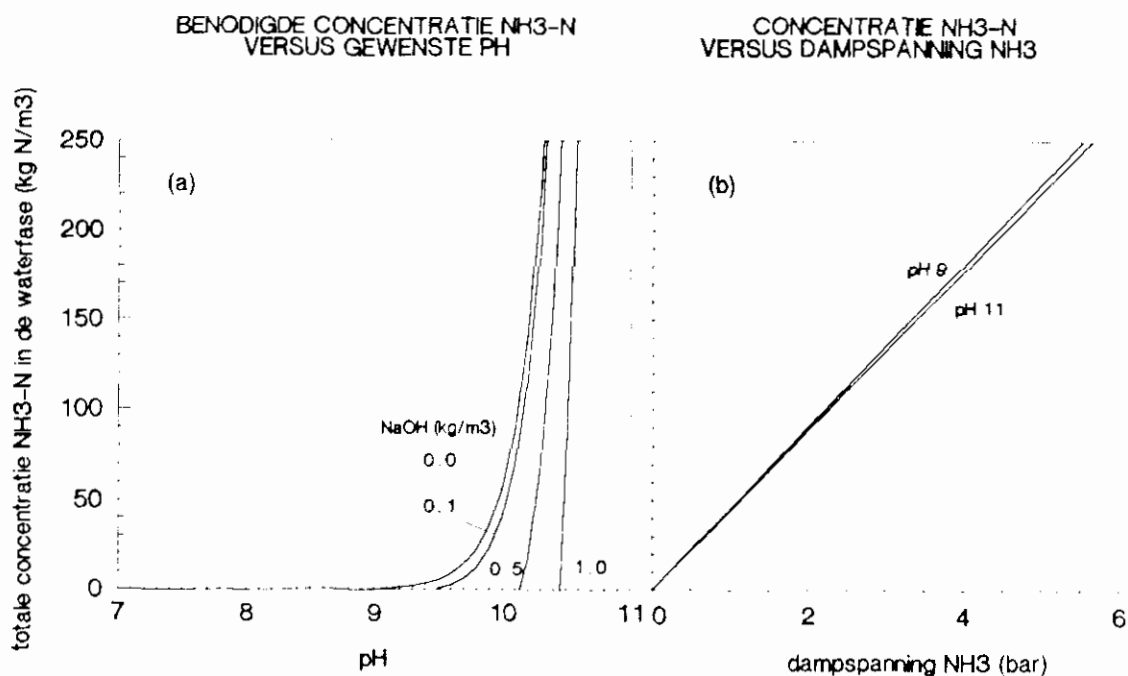
$$(5) \quad [\text{N}_{\text{tot}}] = [\text{NH}_4^+] + [\text{NH}_{3,\text{l}}] = \frac{[\text{NH}_4^+] \cdot (1 + [\text{H}^+] \cdot K_a / K_w)}{[\text{H}^+] \cdot K_a / K_w}$$

Figuur 4a geeft het verloop van de ammoniumstikstof-concentratie als functie van de pH bij 100 °C weer, berekend met vergelijkingen (4) en (5). Figuur 4b geeft de bijbehorende dampspanning van ammoniak weer, berekend met behulp van vergelijkingen (1) en (3). Het blijkt dat de evenwichtsdampspanning van ammoniak bij verhoging van de temperatuur zodanig toeneemt, dat de hydrolyse bij verhoogde druk moet worden uitgevoerd.

Uit de berekeningen blijkt dat de pH in een mengsel van 80% water en 20% ammoniak ongeveer 10 is bij 100 °C. De partiaaldruk van ammoniak boven dit mengsel is 5-6 bar, de totale druk is 6-7 bar. Uit figuur 4 blijkt dat hogere pH-waarden met realistische ammoniak:water-verhoudingen en drukken niet zijn te bereiken.

Figuur 4 geeft tevens aan, welke pH wordt bereikt indien aan het ammoniak/water-mengsel natriumhydroxide wordt toegevoegd. Het blijkt dat in dit geval de voordelen van het ammoniak-systeem ten opzichte van de hydrolyse met uitsluitend natronloog wegvallen. Het gebruik van ammoniak voor verhoging van de pH tot 10 levert namelijk geen significante besparing op het loogverbruik op, indien een eind-pH van 11 of hoger wordt nagestreefd.

Bij verlaging van de temperatuur, stijgt de pH in een bepaald ammoniak/water-mengsel. Bij verlaging van de temperatuur van 100 °C tot 70 °C is de pH-stijging echter zo klein, dat een eventueel hieruit voortvloeiende toename van de hydrolysesnelheid naar verwachting niet zal opwegen tegen de daling van reactiesnelheden t.g.v. de temperatuurverlaging.



N.B. $[NH_3-N] = [NH_3] + [NH_4^+]$

Figuur 4. Berekend verband tussen de benodigde ammoniumstikstofconcentratie en de gewenste pH (a) en tussen de evenwichts-dampspanning van ammoniak en de ammoniumstikstof-concentratie in de vloeistof (b) (100 °C). In figuur 4(a) is tevens aangegeven hoeveel ammoniumstikstof nodig is om de gewenste pH te bereiken, indien 0,1-1 kg NaOH/m³ wordt toegevoegd.

Symbolen

H	Henry-coëfficiënt	Pa
H'	Henry-coëfficiënt	Pa.m ³ .kg ⁻¹
K	evenwichtsconstante	eenheid varieert
M	molgewicht	kg.kmol ⁻¹
ρ	dichtheid	kg.m ⁻³
T	temperatuur	°C

Indices

l	vloeistof
n	ammoniak
w	water
tot	totaal

BIJLAGE 2 TECHNISCHE HAALBAARHEID VAN DE AMMONIAKTERUGWINNING

In deze bijlage wordt een beschrijving gegeven van de berekeningen op grond waarvan de technische haalbaarheid van de ammoniakterugwinning is beoordeeld.

In figuur 1 (pagina 8) wordt het hydrolyseproces met ammoniakterugwinning schematisch weergegeven. Het slib-ammoniakmengsel komt onder hoge druk (6-7 bar) uit de hydrolysereactor. Wanneer de druk wordt verlaagd, is dit mengsel sterk oververzadigd met ammoniak. Het mengsel gaat koken en er ontstaat een ammoniak-rijke damp. Het ligt daarom voor de hand om als eerste stap in de ammoniak-terugwinning een flash-verdamper toe te passen, een eenvoudige destillatiekolom met slechts één evenwichtstrap. Deze verdamper wordt niet verwarmd; de verdampingswarmte wordt geleverd door afkoeling van de vloeistof- en dampstroom.

Verdere terugwinning van ammoniak uit het hydrolysaat kan o.a. plaatsvinden door middel van strippen met stoom of lucht. Het grootste nadeel van strippen met lucht is, dat een absorptiekolom vereist is, om de ammoniak weer uit de luchtstroom terug te winnen. Bij gebruik van stoom is geen absorptiestap nodig en kan bovendien de hete waterdamp in het topproduct gebruikt worden voor directe verwarming van het binnenkomende slib. Dit spaart een warmtewisselaar uit en verhoogt de efficiëntie van de warmteoverdracht aanzienlijk. Indien strippen een dampstroom oplevert met een te laag ammoniakgehalte, kan de toepassing van een destillatiekolom overwogen worden.

De gecombineerde ammoniakhoudende dampstromen uit de flash-verdamper en de stoomstripper worden teruggevoerd naar de hydrolysereactor.

Het gestripte hydrolysaat moet worden afgekoeld tot een temperatuur van ca. 40 °C, voordat het naar de mesofiele slibgisting gaat. Hierbij kan een deel van de energie die nodig is om het uitgangsslib op te warmen worden teruggewonnen. De condensatiewarmte van de dampstromen uit de flash-verdamper en de stoomstripper kan worden gebruikt voor verdere verwarming van het uitgangsslib tot 100 °C en voor voorverwarming van het voedingswater van de stoomketel.

Uitgangspunten

De berekeningen aan het ammoniak-terugwinningsproces zijn gebaseerd op de volgende uitgangspunten:

- . in verband met de kosten van ammoniak, remming van de slibgisting en de uiteindelijke noodzaak tot (de)nitrificatie, mag de ammoniakconcentratie na de stoomstripper niet meer dan 1.500 mg NH₃/l boven de Kjeldahl-stikstofconcentratie in het niet-gehydrolyseerde slib liggen.
- . de ammoniakconcentratie in de gecombineerde dampstroom moet hoog genoeg zijn om hergebruik in de hydrolysereactor mogelijk te maken.

De flash-verdamper

De flash-verdamper wordt beschouwd als een adiabatische verdamper met één evenwichtstrap. De verdampingsenthalpie van water en ammoniak wordt geleverd door afkoeling van de vloeistof.

In de verdamper gelden de volgende evenwichtsrelaties:

$$(1) \quad p_r = H_r \cdot x_{r,s}$$

$$(2) \quad p_v = H_v \cdot x_{v,s}$$

De massabalansen luiden:

$$(3) \quad p_n + p_v = p_{tot}$$

$$(4) \quad x_{r,s} + x_{v,s} = 1$$

$$(5) \quad Q_{r,s} + Q_{n,s} = Q_{r,i}$$

$$(6) \quad Q_{v,s} + Q_{v,i} = Q_{v,i}$$

Combinatie van (1) t/m (4) levert op:

$$(7) \quad x_{r,s} = (p_{tot} - H_v)/(H_r - H_v)$$

Uit vergelijking (5) t/m (7), in combinatie met:

$$(8) \quad Q_{r,s}/Q_{v,s} = p_r/p_v, \text{ en}$$

$$(9) \quad Q_{r,s}/Q_{v,s} = x_{r,s}/x_{v,s},$$

valt af te leiden:

$$(10) \quad Q_{r,s}/Q_{v,s} = (p_v/p_r - x_{v,i}/x_{r,i}) / (x_{v,s}/x_{r,s} \cdot (H_v/H_r - 1))$$

$$(11) \quad Q_{v,i}/Q_{v,s} = (p_v/p_r \cdot x_{r,i}/x_{v,i} - 1) / (H_v/H_r - 1)$$

Indien we de mengwarmte van water en ammoniak verwaarlozen, luidt de energiebalans:

$$(12) \quad Q_{v,i} \cdot h_{v,i} + Q_{r,i} \cdot h_{r,i} = Q_{v,s} \cdot h_{v,s} + Q_{v,i} \cdot h_{v,i} + Q_{r,s} \cdot h_{r,s} + Q_{r,i} \cdot h_{r,i}$$

De samenstelling en temperatuur van de uitgaande stromen wordt gevonden door iteratie: op basis van een geschatte temperatuur wordt de Henry-coëfficiënt voor ammoniak en water en de hieruit volgende samenstelling en grootte van de uitgaande stromen berekend; met behulp van de energiebalans wordt gecontroleerd of de geschatte temperatuur correct is.

De Henry-coëfficiënten en de enthalpie van water in vloeistof- en dampvorm zijn berekend met polynomen, die zijn bepaald door regressie-analyse op basis van gegevens uit referenties [8,9]:

$$(13) \quad H_v = 1,0 \cdot 10^6 \cdot T^6 - 4,9 \cdot 10^3 \cdot T^3 + 4,8 \cdot 10^3 \cdot T^2 - 2,2 \cdot 10^2 \cdot T + 1,05$$

$$(14) \quad H_a = \exp\{18,0144 - 3912,9/(T+273)\}$$

$$(15) \quad h_w = 0,00046 + 0,004216 \cdot T$$

$$(16) \quad h_{wa} = 2508,25 + 0,001743 \cdot T$$

$$(17) \quad h_m = 0,40733 + 6,49 \cdot 10^{-3} \cdot T - 4,66 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 + 3,49 \cdot 10^{-7} \cdot T^3$$

$$(18) \quad h_{ma} = 1,69993 - 2,11 \cdot 10^{-3} \cdot T + 7,63 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 5,92 \cdot 10^{-7} \cdot T^3$$

Uitgaande van een druk van 1 bar wordt de in tabel 4 weergegeven evenwichtssituatie gevonden. Het blijkt dat theoretisch 47% van de ammoniak uit de vloeistof kan worden verwijderd in één evenwichtstrap (ideaal gemengde vloeistof- en dampfase); de ammoniakconcentratie in de damp is voldoende hoog om hergebruik in het hydrolyseproces mogelijk te maken. De benodigde superficiële verblijftijd in de flash-verdamper ligt in de orde van 5 minuten; voor de behandeling van 10 ton slib/uur is een kolomvolume van 1,2 m³ nodig.

Tabel 4. Berekende samenstelling van de vloeistof- en dampstroom uit de flash-verdamper

	vloeistofstroom		dampstroom
	in	uit	uit
molfractie NH ₃ (-)	0,20	0,12	0,77
molfractie H ₂ O (-)	0,80	0,88	0,23
concentratie NH ₃ (w%)	19,1	11,5	75,5
debiet NH ₃ (% van toevoer)	100	53,2	46,8
debiet H ₂ O (% van toevoer)	100	96,4	3,6
temperatuur (°C)	100	67	67
druk (bar)	6	1	1

De stoomstripkolom

Voor de berekeningen aan de stoomstripper is uitgegaan van een gepakte tegenstroom-kolom, waar damp en vloeistof in ideale propstroming doorheen stromen. Voor de stoomstripinstallatie moet een balans worden gevonden tussen:

- . de gewenste ammoniakconcentratie in de uitredende vloeistof,
- . de gewenste ammoniakconcentratie in de dampstroom,
- . de benodigde verblijftijd in de stripkolom,
- . het stoomverbruik bij het stripproces.

Deze vier variabelen hangen met elkaar samen: een hoger stoomverbruik maakt bijvoorbeeld bij bepaalde afmetingen van de stripkolom een lagere

concentratie in de gestripte vloeistof mogelijk, maar leidt ook tot sterkere verdunning van de teruggewonnen ammoniak. Aangezien hergebruik van ammoniak het primaire doel van het stripproces is, is bij de berekeningen uitgegaan van een zo laag mogelijk stoomverbruik.

Bij een bepaald minimaal vereist stoomverbruik is de uittredende damp echter in evenwicht met de intredende vloeistof en is een oneindig grote stripkolom nodig om het gewenste rendement te bereiken. Dit minimale stoomdebiet boven in de kolom wordt gegeven door:

$$(19) \quad Q_{\text{stoom min}} = Q_{\text{NH}_3} \cdot n \cdot (p_{\text{NH}_3} / (H'_{\text{NH}_3} \cdot c_{\text{NH}_3}) - 1)$$

Om een aanvaardbaar volume voor de stripkolom te krijgen wordt een hoger stoomdebiet boven in de kolom gekozen:

$$(20) \quad Q_{\text{stoom}} = f \cdot Q_{\text{stoom min}} \quad (f > 1)$$

Indien het toegevoerde water een lagere temperatuur heeft dan de temperatuur in de kolom, zal een deel van de toegevoerde stoom condenseren:

$$(21) \quad Q_w = Q_{\text{stoom}} \cdot M_w \cdot c_{p,w} \cdot (T_w - T_{\text{kolom}}) / H_{\text{verdamper}}$$

De stoomtoevoer moet dus zijn:

$$(22) \quad Q_{\text{stoom}} = Q_{\text{stoom}} + Q_w$$

Bij een gegeven stoomdebiet en werkt temperatuur, kan het volume van de stripkolom worden berekend uit de massabalansen:

$$(23) \quad Q_{\text{NH}_3} \cdot M_w / \rho_w \cdot dc_{\text{NH}_3} = k_{\text{ov},A} \cdot a \cdot (c_{\text{NH}_3} - p_{\text{NH}_3} / H'_{\text{NH}_3}) \cdot dV$$

$$(24) \quad Q_{\text{stoom}} \cdot M_w \cdot d(p_w / p_w) = k_{\text{ov},A} \cdot a \cdot (c_w - p_w / H'_{\text{NH}_3}) \cdot dV$$

Om te voorkomen dat numerieke oplossing van de differentiaalvergelijkingen noodzakelijk wordt, is de verandering van de waterdampspanning over de hoogte van de kolom verwaarloosd; de grootte van de stripkolom is berekend met de gemiddelde waarde, $p_{w, \text{avg}}$. Uit vergelijkingen (23) en (24) kan worden afgeleid dat voor het volume van de stripkolom geldt:

$$(25) \quad V = \frac{\ln((c_{\text{NH}_3} - p_{\text{NH}_3} / H'_{\text{NH}_3}) / c_{\text{NH}_3})}{k_{\text{ov},A} \cdot a \cdot (Q_w / (Q_{\text{stoom}} \cdot M_w) - p_{w, \text{avg}} / (Q_{\text{stoom}} \cdot M_w \cdot H'_{\text{NH}_3}))}$$

Warmte-effecten ten gevolge van opwarmen en verdampen van ammoniak worden in de berekening verwaarloosd.

Uit berekeningen blijkt dat 50% overmaat stoom ($f=1,5$) voldoende is om een aanvaardbaar kolomvolume te krijgen. Een grotere overmaat levert relatief weinig winst op. De grootte van de stripkolom is berekend met behulp van realistische steekgetallen voor de stofoverdrachtscoëfficiënt en het specifieke oppervlak ($k_{\text{ov},A} = 0,01 \text{ s}^{-1}$).

Er is gekozen voor een rendement van 99% over de stripkolom op zich; dit komt overeen met een rendement van 99,5% over de flash-verdamper en stripkolom samen. Tabel 5 geeft het stoomverbruik, de samenstelling van de uittredende vloeistof- en dampstroom en de superficiële vloeistofverblijftijd in de stripper (het quotiënt van het volume van de stripper en het vloeistofdebiet) weer. De ammoniakconcentratie van de gemengde dampstromen uit de flash-verdamper en de stripkolom is hoog genoeg om hergebruik mogelijk te maken (69%). De superficiële verblijftijd in de stoomstripper is 19 minuten; voor de behandeling van 10 ton slib per uur is een volume van 4 m³ nodig.

Tabel 5. Berekende waarden voor het stoomverbruik, de samenstelling van de vloeistof- en dampstroom uit de stripkolom en de superficiële vloeistofverblijftijd (druk 1 bar).

	vloeistofstroom		dampstroom	
	in	uit	in	uit
molfractie NH ₃ (-)	0,12	0,0012	0,0	0,66
molfractie H ₂ O (-)	0,88	0,99	1,0	0,34
concentratie NH ₃ (w%)	11,5	0,123	0,0	64,3
debiet NH ₃ (% van toevoer)	100,0	1,0	0,0	99,0
debiet H ₂ O (% van toevoer)	88,3	93,7	11,7	6,3
temperatuur (°C)	67	100	100	100
superficiële vloeistofverblijftijd (s)		1140		

Symbolen

a	specifiek contactoppervlak vloeistof-damp	m^2
c	concentratie	$kg.m^{-3}$
f	verhouding tussen werkelijk en minimaal vereist stoomdebiet boven in de kolom	-
h	enthalpie	MJ.kmol ⁻¹
H	Henry-coëfficiënt	Pa
H'	Henry-coëfficiënt	$Pa.m^3.kg^{-1}$
k_{ov}	overall-stofoverdrachtscoëfficiënt	$m.s^{-1}$
M	molgewicht	$kg.kmol^{-1}$
n	rendement	-
P	partiaaldruk	Pa
Q	debiet	$kmol.s^{-1}$
ρ	dichtheid	$kg.m^{-3}$
T	temperatuur	°C
x	molfractie	-
V	volume stripkolom	m^3

Indices

av	gemiddeld
c	condensaat
d	dampfase
l	vloeistoffase
0	onderin stripkolom
H	bovenin stripkolom
min	minimale waarde
n	ammoniak
s	stoom
tot	totaal
w	water