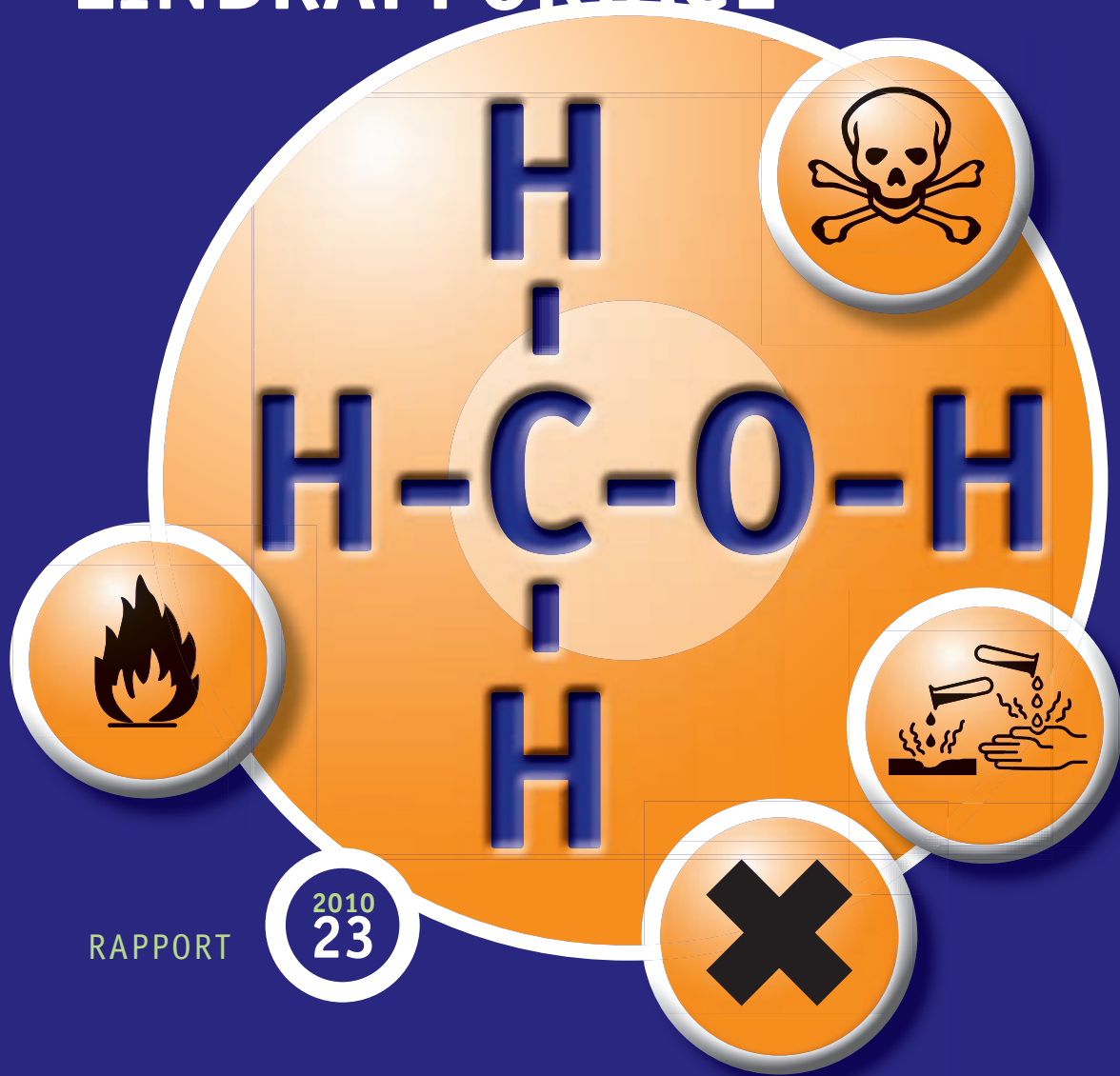


ALTERNATIEVE C-BRONNEN VOOR NAGESCHAKELDE DENITRIFICATIE EINDRAPPORTAGE



RAPPORT

2010
23

ALTERNATIEVE C-BRONNEN VOOR NAGESCHAKELDE DENITRIFICATIE

STOWA

2010

23

ISBN 978.90.5773.495.3



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

COLOFON

Utrecht, 2010

UITGAVE STOWA, Amersfoort

PROJECTUITVOERING

R. Neef, Witteveen+Bos thans Brightwork

M.T.J. de Rooij, Witteveen+Bos

W. Zijlstra, Witteveen+Bos

H.W.H. Menkveld, Witteveen+Bos

BEGELEIDINGSCOMMISSIE

M. Bechger, Waternet

P. de Been, Hoogheemraadschap van Delfland

J.J.M. den Elzen, Hoogheemraadschap van Rijnland

D. Piron, Waterschap Rivierenland

E. Rekswinkel, Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden

C.A. Uijterlinde, STOWA

DRUK Kruyt Grafisch Adviesbureau

STOWA rapportnummer 2010-23
ISBN 978.90.5773.495.3

SAMENVATTING

Met de implementatie van de Europese Kaderrichtlijn Water (KRW) zullen naar verwachting voor een aantal rioolwaterzuiveringsinstallaties (rwzi's) strengere effluenteisen gaan gelden om de nutriëntbelasting naar het oppervlaktewater te verminderen. Om de gewenste stikstofconcentratie in het effluent te behalen wordt dan meestal een aanvullende zuiveringsstap (effluent polishing) ingezet voor verdergaande denitrificatie. Daarvoor is een externe koolstofbron (C-bron) nodig.

Als C-bron wordt veelal methanol toegepast vanwege de goede resultaten die hiermee bereikt worden. De kostprijs van methanol is weliswaar afhankelijk van de olieprijs (het wordt geproduceerd uit aardgas), maar is relatief goedkoop. Nadelen zijn dat methanol licht ontvlambaar en toxisch is. Daarom moeten strenge veiligheidsmaatregelen worden genomen zoals het instellen van veiligheidszones, toepassing van explosievrije opslag, leidingen en doseerapparatuur. Omdat dit aanzienlijke extra investeringen met zich mee brengt wordt door waterkwaliteitsbeheerders naar betaalbare, doeltreffende en veilige alternatieven gezocht.

Dit STOWA rapport bevat een inventarisatie van C-bronnen in Nederland en de omliggende landen die geschikt zijn voor toepassing in een nageschakelde techniek. Daarbij is ook informatie vanuit Amerikaanse bronnen meegenomen. Op basis van de volgende criteria is een selectie gemaakt:

- kosten;
- veiligheid;
- zuiverheid;
- leveringszekerheid;
- biologische werking;
- duurzaamheid;
- bedrijfsvoeringaspecten.

Een voorwaarde in de eindselectie is dat de C-bronnen een verschillende grondstofbasis hebben.

De volgende C-bronnen zijn geselecteerd:

- Brenntaplus CL50 - glycerine basis;
- Carbo BE - bio ethanol;
- Carbo M70 - suikers;
- Acetool 300 - acetaten/alcoholen.

Naast deze selectie van C-bronnen bevat het voorliggende rapport een protocol waarmee verschillende C-bronnen snel vergeleken kunnen worden.

Aanbevolen wordt om een aantal van deze C-bronnen te testen op een (pilot)installatie, omdat er nauwelijks of geen praktijkgegevens bekend en beschikbaar zijn. De wel beschikbare gegevens bieden voor waterkwaliteitsbeheerders wellicht te weinig houvast om deze alternatieve C-bronnen direct in de praktijk toe te passen.

Daarnaast wordt aanbevolen om deze C-bronnen te testen op zowel discontinu als continu filters. Omdat de processen per filtertechniek sterk verschillen, kan mogelijk per techniek een andere C-bron als beste worden beoordeeld.

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 kennisinstututen 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

ALTERNATIEVE C-BRONNEN VOOR NAGESCHAKELDE DENITRIFICATIE

INHOUD

	SAMENVATTING	
	STOWA IN HET KORT	
	AFKORTINGEN	
1	INLEIDING	3
2	PROJECTAANPAK	4
	2.1 Verantwoording onderzoek	4
	2.2 Doelstellingen van het project	4
	2.3 Onderzoeksvragen en Fasering	4
	2.4 Projectaanpak	5
3	METHANOL	6
	3.1 Methanol	6
	3.2 Algemeen	6
	3.3 Toxiciteit	6
	3.4 Explosiviteit / licht ontvlambaar	7
	3.5 Milieu EN duurzaamheid	7
	3.6 Wetgeving/Opslag	8
	3.6.1 pgs	8
	3.6.2 Atex	9
	3.6.3 Overige	9
	3.7 Prestaties als C-bron	9
	3.8 Prijsontwikkelingen	9
	3.9 Samenvatting methanol aspecten	10

4	UITGANGSPUNTEN	11
4.1	Afbakening	11
4.1.1	Heterotroof	11
4.1.2	Beschikbaarheid en leveringszekerheid	12
4.1.3	Eigenschappen	12
4.1.4	Leveranciers	12
4.2	Onderverdeling C-bronnen	12
4.3	Categorie-indeling	14
4.4	Beoordelingscriteria	15
4.4.1	Fysische aspecten	15
4.4.2	veiligheidsaspecten	16
4.4.3	bedrijfsvoeringaspecten	17
4.4.4	Biologische werking en biologische beschikbaarheid	19
4.4.5	Zuiverheid	20
4.4.6	Duurzaamheid	20
4.4.7	referenties	20
5	INVENTARISATIE EN SELECTIE	21
5.1	Bronnen Inventarisatie	21
5.2	Alle C-bronnen	21
5.3	Voorselectie	23
5.4	Vergelijkingen C-bronnen op basis van beoordelingscriteria	25
5.4.1	Vergelijking kostencategorie 1 (< 0,17 EUR/kg CZV)	25
5.4.2	Vergelijking kostencategorie 2 (0,17 - 0,34 EUR/kg CZV)	27
5.4.3	Vergelijking kostencategorie 3 (> 0,34 EUR/kg CZV)	29
6	CONCLUSIE EN AANBEVELINGEN	31
6.1	Eindselectie	31
6.2	Aanbeveling te testen C-bronnen	33
7	LITERATUUR EN REFERENTIES	34
	INLEIDING	
	BIJLAGEN	
1	ALLE BESCHOUWDE C-BRONNEN INCLUSIEF INFORMATIE	35
2	PROTOCOL	39
3	AUTOTROFE DENITRIFICATIE	43

AFKORTINGEN

ADR	Accord européen relatif au transport international des marchandises Dangereuses par Route
BZV	Biologische zuurstof verbruik
BZV ₁	Biologische zuurstof verbruik na 1 dag
BZV ₅	Biologische zuurstof verbruik na 5 dagen
C	Koolstof
C-bron	Koolstofbron
CH ₃ COO ⁻	Acetaat anion
C ₃ H ₆ O ₃	Melkzuur
CH ₃ OH	Methanol
C-ketens	Koolstofketens
CO ₂	Koolstofdioxide
CZV	Chemische zuurstof verbruik
EOS	Leverancier van C-bronnen
EUR	Euro
HCO ₃ ⁻	Waterstofcarbonaat ion
H ⁺	Waterstof ion
K 1	Vloeibare aardolieproducten
KRW	Europese Kaderrichtlijn Water
KIWA	Bedrijf
MAC-waarde	Maximaal aanvaarde concentratie
MAC-waarde H	Maximaal aanvaarde concentratie van een schadelijke stof (via de huid het lichaam betreden)
N	Stikstof
Na ⁺	Natrium
NO ₃ -N	Nitraatstikstof
O ₂	Zuurstofgas
OH ⁻	Hydroxylgroep
P	Fosfor
PBM	Persoonlijke beschermingsmiddelen
PGS	Publicatiereeks Gevaarlijke Stoffen
RWZI	Rioolwaterzuiveringinstallatie
RVS	Roestvast staal
STOWA	Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer
VS	Verenigde Staten van Amerika
WERF	Water Environment Research Foundation
WMS	Wet Milieu gevaarlijke Stoffen

1

INLEIDING

Met de implementatie van de Europese Kaderrichtlijn Water (KRW) zullen naar verwachting voor een aantal rioolwaterzuiveringsinstallaties (rwzi's) strengere effluenteisen gaan gelden om de nutriëntbelasting naar het oppervlaktewater te verminderen¹. Om de gewenste stikstofconcentratie in het effluent te behalen, wordt meestal een aanvullende zuiveringsstap ingezet voor verdergaande denitrificatie. Daarvoor is een externe koolstofbron (C-bron) nodig.

Als C-bron wordt meestal methanol toegepast, vanwege de goede resultaten die hiermee zijn bereikt. De kostprijs van methanol is weliswaar afhankelijk van de olieprijs (het wordt geproduceerd uit aardgas), maar niettemin relatief laag. Nadelen van methanol zijn dat het licht ontvlambaar en toxisch is. Methanol vormt bij kamertemperatuur onder alle omstandigheden een explosief mengsel. Daarom moeten bij een methanolconcentratie van 9% of meer strenge veiligheidsmaatregelen worden genomen zoals het instellen van veiligheidszones, toepassing van explosievrije opslag, leidingen en doseerapparatuur. Dit vraagt aanzienlijke extra investeringen. Mede vanwege de bovengenoemde eigenschappen heeft methanol een slecht imago en wordt door waterkwaliteitsbeheerders naar betaalbare, doeltreffende en veilige alternatieven gezocht. Een alternatief product is azijnzuur, maar de kostprijs daarvan ligt aanzienlijk boven die van methanol.

Een aantal waterschappen heeft inmiddels geïnvesteerd in nageschakelde technieken of gaan dat de komende jaren nog doen. Door het al dan niet terechte 'slechte' imago van methanol en de hoge investeringskosten voor veiligheid, is behoefte ontstaan aan meer inzicht in de toepassing van alternatieve C-bronnen. De kennis van en ervaring met gebruik van alternatieven is beperkt beschikbaar. Dit STOWA rapport bevat een inventarisatie van beschikbare alternatieve C-bronnen in Nederland en de omliggende landen. Daarbij gaat het om zowel specifieke producten/mengsel van leveranciers, zuivere producten als (opgewerkte) afvalproducten. Ook andere licht ontvlambare C-bronnen dan methanol zijn meegenomen in de inventarisatie. Hierdoor is een nagenoeg compleet beeld gegeven van de beschikbare C-bronnen. De waterschappen maken zelf de afweging welk criterium (explosiviteit, toxiciteit, etc.) van belang is bij de toepassing van deze stoffen. Daarom is een protocol opgezet dat waterschappen kan helpen om aan de hand van relevante criteria een selectie te maken uit geschikte C-bronnen voor toepassing in een nageschakelde techniek.

1 Aangetekend wordt dat ook al op basis van andere nationale en Europese richtlijnen (Richtlijn Stedelijk Afvalwater, Nitraatrichtlijn en de 4^e nota waterhuishouding) een verbeteringslag is ingezet om het zuiveringsrendement voor stikstof te verbeteren.

2

PROJECTAANPAK

2.1 VERANTWOORDING ONDERZOEK

Een van de maatregelen die kan worden ingezet op een rwzi om te kunnen voldoen aan de KRW doelstelling is het toepassen van zandfiltratie. Zowel bij continue als discontinue zandfiltratie is een externe C-bron nodig om vergaand stikstof te verwijderen. In de meeste gevallen wordt daarbij gebruik gemaakt van methanol en soms ook van azijnzuur. Er is veel kennis en ervaring over het gebruik van methanol in zowel binnen als buitenland, maar het product heeft een slecht imago. Dat heeft voornamelijk te maken met de risico's bij het toepassen van methanol, vooral de lichte ontvlambaarheid/explosiegevaar (lucht/methanoldamp is onder kamertemperatuur explosief) en toxiciteit. Hoewel met technische middelen de risico's goed zijn in te perken, is toch een behoefte ontstaan om te kijken naar 'veiliger' producten. Daarnaast speelt dat de prijs van methanol afhankelijk is van de olieprijs, die sterk kan fluctueren. Ook dit is een reden om alternatieven te beschouwen die minder onderhevig zijn aan prijsfluctuaties.

Een tweede belangrijk aspect is de wens om bij afvalwaterzuivering gebruik te maken van duurzame grondstoffen. Methanol wordt geproduceerd uit aardgas en deze grondstof is eindig. Daarnaast is aardgas een fossiele grondstof. Dit betekent dat door het gebruik van methanol lang cyclisch CO₂ als broeikasgas wordt uitgestoten. Mogelijk zijn er alternatieven die, bijvoorbeeld door een kleinere CO₂ footprint, duurzamer zijn om te gebruiken. Daarbij wordt onder meer gedacht aan restproducten uit de industrie die (nog) als afvalstoffen worden beschouwd.

Op grond van het bovenstaande is besloten om een inventarisatie uit te voeren naar mogelijk geschikte C-bronnen voor aanvullende denitrificatie.

2.2 DOELSTELLINGEN VAN HET PROJECT

Als projectdoel is geformuleerd:

Een vergelijkend overzicht opstellen en beoordeling geven van (alternatieve) C-bronnen in Nederland, Europa en de Verenigde Staten (VS) op basis van kosten, veiligheid, zuiverheid, leveringszekerheid, biologische werking, duurzaamheid en bedrijfsvoeringsaspecten.

2.3 ONDERZOEKSVRAGEN EN FASERING

Het onderzoek (bureaustudie) is gericht op het beantwoorden van de volgende onderzoeksvragen:

- 1 Welke alternatieve C-bronnen voor denitrificatie zijn op dit moment verkrijgbaar. De inventarisatie beperkt zicht niet tot alleen Nederland, maar ook Europese landen worden meegenomen als mede de VS.
- 2 Welke C-bronnen zijn geschikt voor toepassing in zandfiltratie (snelle beschikbaarheid).
- 3 Welke C-bronnen zijn op basis van kosten alternatieven voor methanol.
- 4 Welke C-bronnen zijn geschikt voor praktijkonderzoek na selectie op; zuiverheid, toxiciteit, veiligheid, biomassa groei, beschikbaarheid, duurzaamheid.

2.4 PROJECTAANPAK

Allereerst wordt de context van dit STOWA onderzoek uitgebreid toegelicht (hoofdstuk 3). Er wordt ingegaan op de eigenschappen van de C-bron referentie methanol zoals de toxiciteit, de licht ontvlambaarheid, en dergelijke.

Vervolgens worden de uitgangspunten beschreven (hoofdstuk 4). Het project wordt eerst afgebakend, vervolgens wordt er een onderverdeling gemaakt in het type C-bronnen. Verder worden de selectie- en beoordelingscriteria toegelicht.

Daarna wordt de daadwerkelijke inventarisatie beschreven en zijn de C-bronnen onderling vergeleken (hoofdstuk 5).

Uiteindelijk wordt een eindselectie gemaakt en aanbevelingen gedaan met betrekking tot de te testen C-bronnen (hoofdstuk 6).

Er is een protocol opgesteld om snel C-bronnen onderling te vergelijken en beoordelen. De waterschappen kunnen dit protocol benutten om (snel) een keuze kunnen maken voor het toepassen van een alternatieve C-bron (zie bijlage II).

3

METHANOL

3.1 METHANOL

Methanol als C-bron geeft goede resultaten voor nitraatverwijdering uit effluent. Om deze reden en door onbekendheid met andere producten wordt op dit moment vooral methanol als C-bron gebruikt. Methanol is hiermee de referentie in deze inventarisatie. In de volgende paragrafen wordt een toelichting gegeven op verschillende aspecten met betrekking tot het gebruik van methanol.

3.2 ALGEMEEN

Methanol (methylalcohol) is een heldere kleurloze vloeistof met een lichte alcoholgeur. De fysische gegevens van methanol zijn weergegeven in tabel 3.1.

TABEL 3.1 FYSISCH GEGEVENS 100% METHANOL

Parameter	eenheid	waarde
Brutoformule	[-]	CH ₃ OH
Kookpunt	[°C]	65
Smeltpunt	[°C]	-98
Vlampunt	[°C]	11
Zelfontbrandingstemperatuur	[°C]	382
Relatieve dichtheid (water = 1)	[-]	0,8
Relatieve dampdichtheid (lucht = 1)	[-]	1,1
Relatieve dichtheid bij 20°C van verzadigd damp/luchtmengsel (lucht = 1)	[-]	1,01
Dampspanning bij 20°C	[mbar]	128
Oplosbaarheid in water	[-]	Volledig
Explosiegrenzen	[Volume % in lucht]	5,5 - 44
Minimum ontstekingsenergie	[mJ]	0,14
Relatieve moleculemassa	[g/mol]	32
Log P octanol/water	[-]	-0,7
MAC-waarde	[ppm]	200
MAC-waarde H	[mg/m ³]	260

3.3 TOXICITEIT

Methanol is giftig bij inademing, bij aanraking met de huid en bij opname door de mond. Bij een ernstige methanol vergiftiging kan dit leiden tot de dood. De toxiciteit blijkt ook uit de gestelde MAC- waarde van 200 ppm. De MAC-waarde voor ethanol is bijvoorbeeld met 1000 ppm vijf maal hoger. De symptomen bij vergiftiging door methanol zijn weergegeven in tabel 3.2. Aandachtspunt hierbij is dat methanol volledig oplosbaar is in water. Dit betekent dat ook via een methanoloplossing vergiftiging kan plaatsvinden.

TABEL 3.2

SYMPTOMEN BIJ VERGIFTIGING

Wijze van opname	symptomen
Inademing	hoesten, hoofdpijn, duizeligheid, sufheid en bewusteloosheid
Huid	wordt opgenomen, roodheid
Ogen	roodheid, slecht zien
Inslikken	hoesten, diarree, buikkrampen, hoofdpijn en sufheid

Bij blootstelling van methanol kan er overgevoeligheid ontstaan. Personen die overgevoelighedsverschijnselen hebben gekregen na blootstelling aan methanol dienen in de toekomst blootstelling aan methanol te vermijden. Door deze toxische eigenschappen van methanol zijn veiligheidsmaatregelen zoals afzuiging en persoonlijke beschermingsmiddelen noodzakelijk.

Ook worden aan methanol mogelijke carcinogene effecten toegeschreven. In hoeverre hiervan daadwerkelijk sprake is, is op dit moment niet bekend. Dit heeft er wel toe geleid dat sommige waterschappen methanol preventief niet toepassen.

3.4 EXPLOSIVITEIT / LICHT ONTVLAMBAAR

Methanol (100%) is niet explosief maar wel licht ontvlambaar. Het vlammpunt van methanol ligt bij 11 °C (zie tabel 3.1) wat betekent dat vanaf deze temperatuur een brandbare damp kan ontwikkelen. In tabel 3.1 zijn ook de explosiegrenzen aangegeven. Vanaf een volume percentage van 5,5% is er explosiegevaar, en kan een vonk of vlam desastreuze gevolgen hebben.

Methanol-water oplossingen zijn niet meer brandbaar als het percentage methanol lager of gelijk is aan 9%. De minimum ontstekingsenergie is met 0,14 mJ laag.

Doordat methanol licht ontvlambaar is, zijn preventieve veiligheidsmaatregelen zoals gesloten apparatuur, explosie veilige apparatuur en ventilatie noodzakelijk.

3.5 MILIEU EN DUURZAAMHEID

Bij een correcte dosering zal methanol niet via het effluent in het milieu komen: het zal volledig door de bacteriën worden verbruikt. Er kunnen zich situaties voordoen waarbij een overdosering optreedt en het risico ontstaat dat methanol wel in het milieu terecht komt. Een indicatie van de mate van schadelijkheid van de stof voor het milieu wordt gegeven door de octanol/water verdelingscoëfficiënt (tabel 3.1). Naarmate de waarde hoger is, neemt de kans op accumulatie van de stof in biologisch materiaal, vooral vetten, toe. Dit geldt in het bijzonder bij waarden groter dan 3,0. Bij methanol is de verdelingscoëfficiënt – 0,7. Methanol is vanuit dit oogpunt dus niet schadelijk voor het milieu. Het zal in het oppervlaktewater door de daar aanwezige bacteriën ook als voeding worden verbruikt.

Bij de beoordeling van de duurzaamheid van methanol dient ook de productiemethode te worden beschouwd. Methanol kan uit een aantal grondstoffen worden gemaakt, zoals aardgas, steenkool en biomassa. In verre weg de meeste gevallen wordt methanol geproduceerd uit aardgas. Zo wordt in de VS bijvoorbeeld 95% van de methanol die gebruikt wordt op rwzi's geproduceerd uit (voornamelijk) geïmporteerd aardgas. De productie van methanol uit aardgas (een fossiele brandstof) levert een bijdrage aan de CO₂ uitstoot en daarmee dus aan het broeikas effect.

Een voorbeeldberekening van de hoeveelheid CO₂ die wordt uitgestoten is weergegeven in tabel 3.3. In deze berekening is uitgegaan van de referentie methanol. In de inventarisatie is dit niet voor elke C-bron uitgerekend.

TABEL 3.3 VOORBEELD BEREKENING (GEGEVENS AWZI AALSMEER) PERCENTAGE CO₂ UITSTOOT EN ENERGIEVERBRUIK METHANOL DOOR EFFLUENT POLISHING

Parameter	Eenheid	Waarde
<i>Kengetallen rwzi</i>		
Influent	[m ³ /j]	3.760.000
Energieverbruik rwzi	[kWh/j]	768.700
CO ₂ equivalent ¹	[kg CO ₂ /kWh]	0,67
Ontwerpcapaciteit	[i.e.150]	32.000
<i>Methanol dosering</i>		
Methanol dosering gemiddelde verhouding	[kg CZV/kg NO ₃ - N]	4,5
Te verwijderen nitraat	[mg/l NO ₃ - N]	5,0
Te verwijderen nitraat	[kg NO ₃ -N/j]	18.798
Methanol dosering	[mg methanol/l]	15
Benodigde hoeveelheid methanol	[kg MeOH/j]	56.250
CO ₂ equivalent ²	[kg CO ₂ /kg methanol]	1,37
<i>CO₂ balans</i>		
CO ₂ uitstoot rwzi door energieverbruik	[kg CO ₂ /j]	515.000
CO ₂ uitstoot door methanol gebruik	[kg CO ₂ /j]	77.060
Totaal CO ₂ uitstoot	[kg CO ₂ /j]	592.060
Percentage CO ₂ uitstoot door methanol gebruik	[%]	20
Verbrandingswaarde methanol	[MJ/kg]	20
Energie inhoud verbruikte methanol	[kWh/j]	312.501
Energie t.o.v. energieverbruik rwzi	[%]	41

¹ Op basis van gegevens AgentschapNL

² Op basis van volledige omzetting van methanol in CO₂ (Er wordt geen rekening gehouden met productie en transport)

Er zijn ook productie methoden waarin methanol geproduceerd wordt uit biomassa. Deze methanol wordt biomethanol genoemd. Om een afweging op basis van duurzaamheid te maken dient derhalve de oorsprong van de methanol bekend te zijn.

3.6 WETGEVING/OPSLAG

3.6.1 PGS

Producten op basis van methanol zijn vergelijkbaar met zogenaamde K1 vloeistoffen (vloeibare aardolieproducten). Voor opslag van deze producten zijn PGS (Publicatiereeks Gevaarlijke Stoffen) 28, 29 en 30 van toepassing. Naast PGS 28, 29 en 30 kunnen aanvullende eisen worden gesteld door het bevoegde gezag of door de leverancier, zoals benodigd opslagvolume en/of KIWA-beoordelingsrichtlijnen.

PGS 28, 29 en 30 zijn te downloaden op <http://www.publicatiereeksgevaarlijkestoffen.nl/>.

3.6.2 ATEX

Bij gasinstallaties heeft men ook te maken met Europese richtlijnen ter voorkoming van gas-explosies, de zogenaamde ATEX-richtlijnen. Er zijn twee ATEX-richtlijnen die gelden voor een methanol doseerinstallatie, namelijk één voor fabrikanten en één voor werkgevers. Onder 'werkgevers' worden in dat verband de eigenaren van de installatie verstaan. Richtlijn 94/9/EG, heeft betrekking op 'apparaten en beveiligingssystemen bedoeld voor gebruik op plaatsen waar ontploffingsgevaar kan heersen' en wordt vaak aangeduid als 'ATEX 95'.

Richtlijn 99/92/EG is voor werkgevers en wordt aangeduid als 'ATEX 137'. Richtlijn 99/92/EG, betreft 'minimumvoorschriften voor de verbetering van de gezondheidsbescherming en van de veiligheid van werknemers die door explosieve atmosferen gevaar kunnen lopen'. Het verschil met richtlijn 94/9/EG (ATEX 95) is dat de ATEX 95 eisen stelt aan de apparaten op zich, terwijl de ATEX 137 zich richt op 'het gebruik en/of de aard van het materieel en de installatiemethoden'.

Arbeidsplaatsen die na 30 juni 2003 voor het eerst worden gebruikt, moeten voldoen aan de minimumvoorschriften van de richtlijnen.

3.6.3 OVERIGE

Voor de aanvoer van methanol geldt de ADR, zodra de tankwagen de toegangspoort binnenrijdt geldt de wet milieubeheer (WM). Vanuit de WM vergunning kunnen eisen opgelegd worden met betrekking tot het lospunt. Bijvoorbeeld de bereikbaarheid van het lospunt bij een eventuele calamiteit.

3.7 PRESTATIES ALS C-BRON

Met methanol is jarenlange ervaring opgedaan als C-bron voor denitrificerende filters en worden goede en betrouwbare resultaten behaald voor denitrificatie. Na een adaptatiefase is methanol goed biologisch afbreekbaar en direct beschikbaar voor de bacteriën. Dit blijkt ook uit de BZV_5/CZV verhouding en de BZV_1/CZV verhouding. Deze verhouding is in beide gevallen 1,0. Dit houdt in dat 100% van de gedoseerde CZV binnen 1 dag biologisch beschikbaar is. Deze snelle biologische beschikbaarheid is belangrijk aangezien de verblijftijd in een nageschakelde denitrificerend zandfilter met 10 - 20 minuten kort is.

Een ander belangrijk aspect is de vorming van biomassa ofwel de yield bij gebruik van C-bronnen. In de literatuur worden voor methanol waarden gevonden voor de yield variërend van 0,38 tot 0,45 g biomassa CZV/g substraat CZV. Voor bijvoorbeeld acetaat liggen deze waarden lager, tussen de 0,15 en 0,20. De yield van methanol is voor zover bekend vergelijkbaar met die van de meeste alternatieve C-bronnen.

3.8 PRIJSONTWIKKELINGEN

De prijs van methanol is afhankelijk van de olieprijs en kan daardoor sterk fluctueren. De prijs voor methanol varieert tussen de 250 (december 2009) en 650 (maart 2008) euro/ton methanol (100%). De kosten van de producten worden met de leverancier meestal vastgelegd voor een periode van 3 tot 6 maanden.

3.9 SAMENVATTING METHANOL ASPECTEN

De beschreven aspecten van methanol zijn weergegeven in een kwalitatieve tabel 3.4.

TABEL 3.4 SAMENVATTING METHANOL ASPECTEN

Aspecten	Score
Toxiciteit	[-]
Explosiviteit/licht ontvlambaar	[-]
Milieu/duurzaamheid	[+/-]
Wetgeving/opslag	[-]
Prestaties als C-bron	[+]
Huidige prijs (2009)	[+]
Prijstabiliteit	[-]

[+] gunstig; [+/-] niet gunstig, niet ongunstig, [-] ongunstig

De milieu- en duurzaamheidsaspecten zijn sterk afhankelijk of er bio methanol wordt gebruikt of methanol. De kosten voor methanol zijn sterk afhankelijk van de olie prijs. De kosten fluctueren behoorlijk en kunnen dus zowel hoog als laag uitvallen. Ten tijde van dit onderzoek is de prijs van methanol laag.

4

UITGANGSPUNTEN

4.1 AFBAKENING

In deze inventarisatie zijn C-bronnen beoordeeld die daadwerkelijk geschikt zijn voor denitrificatie in een zandfilter. In deze afbakening zijn de volgende aspecten meegenomen:

- heterotrofe denitrificatie;
- beschikbaarheid en leveringszekerheid;
- specifieke eigenschappen;
- leveranciers.

In de navolgende paragraaf worden deze aspecten nader toegelicht.

4.1.1 HETEROTROOF

Er wordt uitgegaan van heterotrofe denitrificatie in denitrificerende zandfilters. Autotrofe denitrificatie wordt niet meegenomen. De bedrijfsvoering van autotrofe denitrificatie is niet vergelijkbaar met die van heterotrofe denitrificatie. Bovendien komt autotrofe denitrificatie voor effluent polishing in Nederland niet voor.

AUTOTROFE DENITRIFICATIE

Nitratverwijdering kan door middel van heterotrofe of autotrofe bacteriën plaatsvinden. Heterotrofe bacteriën gebruiken organische stoffen om hun celwand mee op te bouwen, terwijl autotrofe bacteriën CO₂ of HCO₃ als koolstofbron gebruiken.

In anoxische omstandigheden wordt nitraat als oxidator gebruikt. Nitraat zal in deze redoxreactie dus elektronen opnemen terwijl de reductor elektronen zal afstaan. De energie die daarbij vrijkomt wordt gebruikt in de mitochondriën van de cellen.

Als reductor wordt in het geval van de heterotrofe bacteriën organisch materiaal (CZV) gebruikt. Een voorbeeld van een reductor is methanol of azijnzuur. Terwijl in het geval van autotrofe bacteriën bijvoorbeeld zwavel als reductor kan worden gebruikt.

Het autotrofe denitrificatie proces met behulp van zwavel kan uitgevoerd worden als zwavelbed. Autotrofe denitrificatie verloopt echter minder snel dan heterotrofe denitrificatie. Dit zal van invloed zijn op de dimensionering van het filter.

Er zijn geen referenties voor autotrofe denitrificatie voor communale afvalwaterzuivering in Nederland.

Meer informatie met betrekking tot autotrofe denitrificatie is weergegeven in bijlage III.

4.1.2 BESCHIKBAARHEID EN LEVERINGSZEKERHEID

In de inventarisatie worden geen experimentele C-bronnen meegenomen. Bovendien dienen de geïnventariseerde C-bronnen direct maar ook op langere termijn in grote volumina beschikbaar te zijn. Dit is noodzakelijk om een stabiele bedrijfsvoering te garanderen.

4.1.3 EIGENSCHAPPEN

Alternatieve C-bronnen dienen voldoende snel biologisch beschikbaar te zijn voor nageschakelde denitrificatie (verblijftijd 10 – 20 minuten). In het geval van gebruik in de waterlijn van hoofdzuivering is deze snelle beschikbaarheid niet zo belangrijk.

De C-bronnen dienen voldoende zuiver te zijn omdat deze gebruikt worden voor effluent nabehandeling. De verontreinigingen mogen niet tot effect hebben dat concentraties aan microverontreinigingen en nutriënten in het effluent stijgen. En er dus geen gevaar bestaat dat bij onzuivere C-bronnen zware metalen of nutriënten in het effluent terecht komen.

Ook de licht ontvlambare C-bronnen zoals ethanol worden meegenomen in de inventarisatie. De uiteindelijke keuze is aan de waterschappen die hierin eigen afwegingen maken en prioriteiten stellen.

4.1.4 LEVERANCIERS

Gezocht is naar C-bronnen van bekende en nog onbekende leveranciers. Daarbij is in verband met de transport afstanden enkel een quickscan uitgevoerd naar leveranciers met vestigingen in Nederland en de naburige landen, zoals Duitsland en België. Hierdoor wordt een volledig overzicht verkregen van kansrijke C-bronnen in een gebied dat met beperkte transportbewegingen kan worden gedekt. Uit de quickscan zijn geen leveranciers uit de naburige landen opgedoken die C-bronnen voor denitrificatie leveren. Wel blijken de producten van de leveranciers Melspring en Brenntag uit de naburige landen te komen.

In de VS wordt veel onderzoek gedaan naar het toepassen van alternatieve C-bronnen en het ontwikkelen daarvan. De informatie die is verkregen uit de quickscan is meegenomen in de inventarisatie. Dit is vooral gedaan om inzicht te krijgen in de actuele ontwikkelingen wat betreft C-bronnen. Op korte termijn zijn deze C-bronnen niet direct beschikbaar, maar op langere termijn, bijvoorbeeld via leveranciers uit Europa, mogelijk wel. Tevens is bekend dat leveranciers in VS Europa inmiddels als afzetgebied zien.

4.2 ONDERVERDELING C-BRONNEN

Tijdens de inventarisatie zijn zowel zuivere chemische C-bronnen, al dan niet verdund met water, als samengestelde C-bronnen naar voren gekomen. Zuivere chemische C-bronnen als methanol (referentie) en azijnzuur zijn bij verschillende leveranciers te verkrijgen. De samengestelde C-bronnen zijn vaak op grote schaal beschikbare (opgewerkte) afvalproducten van chemische industrieën, waarbij elke leverancier veelal zijn eigen samengestelde C-bron levert. Deze samengestelde C-bronnen zijn opgebouwd uit een aantal door de leverancier aangegeven basis grondstoffen/hoofdgroepen:

- acetaat (bijvoorbeeld azijnzuur)
- glycerine
- alcoholen (bijvoorbeeld ethanol, methanol)
- suikers
- melkzuur

In deze inventarisatie wordt dezelfde indeling gehanteerd, omdat dit de basisgrondstoffen en hoofdgroepen zijn die op de productinformatiebladen staan vermeld.

ACETAAT

Acetaat is de gebruiksnaam voor het anion van azijnzuur. De chemische formule van acetaat is CH_3COO^- . Afhankelijk van het kation, zoals in het geval van azijnzuur is dat H^+ , kan de acetaatoplossing zuur zijn. Wanneer het kation Na^+ is, is er sprake van natriumacetaat. Deze beide acetaten zijn meegenomen in de inventarisatie.

GLYCERINE

Glycerine, ook wel glycerol genoemd, is het eenvoudigste drievoudige alcohol. Glycerol bestaat als bijproduct bij de productie van biodiesel. Glycerol is een vloeistof met een hoge viscositeit. Verder is glycerol kleurloos en reukloos en heeft een zoete smaak. Glycerol is goed oplosbaar in water.

ALCOHOLEN

Alle organische stoffen met een OH groep worden alcoholen genoemd. Alcoholen kunnen dus zowel lange als korte C-ketens bevatten. Niet bij alle producten vanuit de C-bronnen inventarisatie is opgegeven om welke alcoholen het gaat. Bij een aantal producten wordt echter specifiek ethanol en methanol genoemd. Alcoholen zoals methanol en ethanol hebben een kleine C-keten en zijn (licht) ontvlambaar. In het overzicht in tabel 4.1 worden de eigenschappen van de alcoholen met een korte C-keten (methanol en ethanol) weergegeven.

SUIKERS

Suikers worden ook wel koolhydraten en sacchariden genoemd. Bij verhitten van suikers/koolhydraten ontstaat water en blijft koolstof over. Suikers zijn een groep producten die onder te verdelen zijn in:

- Monosacchariden (glucose, fructose etc.)
- Disacchariden (saccharose, maltose etc.)
- Polysacchariden (cellulose, zetmeel etc.)

Over het algemeen geldt dat korte ketens, dus monosacchariden, makkelijker afbreekbaar zijn. In tabel 4.1 worden de eigenschappen van de monosacchariden en de disacchariden weergegeven.

Voor alcoholen en suikers geldt dat hoe kleiner de C-keten is, hoe beter biologisch beschikbaar het product is.

MELKZUUR

Melkzuur is een carbonzuur met de naam 2-hydroxy-1-propaanzuur. De chemische formule van melkzuur is $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$.

VERSCHILLEN IN (HOOFD)EIGENSCHAPPEN VAN ALLE TYPEN C-BRONNEN

De belangrijkste eigenschappen van deze C-bronnen zijn weergegeven in tabel 4.1. Deze tabel is gebaseerd op de gegevens uit bijlage I. Bijlage I is samengesteld vanuit de literatuur en referenties weergegeven in Hoofdstuk 7. Deze eigenschappen zijn bepaald op basis van de verzamelde informatie van de beschikbare C-bronnen die bestaan uit één van bovenstaande groepen (acetaat, glycerine, alcoholen, suikers en melkzuur).

Tabel 4.1 geeft een indicatie van de verschillende eigenschappen. Er bestaat namelijk variatie in eigenschappen binnen de groepen. Zo varieert de BZV₅/CZV-verhouding voor de verschillende glycerineproducten tussen 0,39 – 0,85. Ook zijn de eigenschappen van een aantal producten niet bekend. Een aantal van de eigenschappen van deze C-bronnen zijn daarom niet meegenomen in tabel 4.1.

TABEL 4.1 HOOFDEIGENSCHAPPEN VAN HOOFDBESTANDELEN C-BRONNEN

Grondstof	Explosiviteit/ licht ontvlambaar ¹ [-]	Corrosiviteit [-]	Toxiciteit [-]	CZV/NO ₃ -N (20°C) [kg/kg]	BZV ₅ /CZV [-]	BZV ₁ /CZV [-]	Yield ² [g/g]
Methanol	ja	nee	Ja	4,5 - 5,3	1,0	1,0	0,40 - 0,45
Acetaat (Natrium acetaat)	nee	ja nee	nee	3,5 - 3,7 3,5 - 5,7	0,6 - 1,0	0,80 - 0,86	0,18 - 0,20 0,32 - 0,66
Glycerine	nee	nee	nee	4,51 - 5,57	0,39 - 0,85	nb	0,38
Alcohol	ja	nee	ja	4,5 - 6,45	0,63 - 1,0	0,80 - 1,0	0,20 - 0,51
Suikers	nee	nee	nee	4,5 - 7,9	0,62	nb	0,35 - 0,37
Melkzuur	nee	Ja	ja	-	nb	nb	nb

- 1 Er wordt een 'ja' gegeven wanneer de vloeistof een vlampunt heeft lager dan 21°C. De vloeistof is dan licht ontvlambaar. De kans op vorming van explosieve damp/luchtmengsels is groot bij het vrijkomen van de vloeistof bij normale binnen- en buiten temperatuur.
- 2 Yield is groeiofbrengst. De yield is van belang in verband met de looptijd, het C-verbruik en de extra slibproductie.

Wat opvalt in de tabel is:

- glycerine, suikers en melkzuur zijn niet licht ontvlambaar. Methanol en ethanol zijn dat wel;
- afhankelijk van het type acetaat is deze corrosief. Glycerine, methanol, ethanol en suikers zijn niet corrosief. Het veiligheidsblad van het product op basis van melkzuur is niet beschikbaar, melkzuur is een zuur product, er wordt vanuit gegaan dat producten op basis van melkzuur corrosief zijn;
- producten op basis van alcohol (methanol en ethanol) zijn vergiftig en/of irriterend. Producten op basis van melkzuur zijn irriterend. Daarom wordt aangegeven dat deze producten toxisch zijn;
- de dosering op basis van CZV/ NO₃-N ratio is het meest gunstig is bij acetaat. Het minst gunstig is de CZV/ NO₃-N ratio bij de suikers;
- de BZV₅/CZV en BZV₁/CZV verhouding van acetaat scoort hoog. Dit geldt ook alcohol en vooral voor methanol;
- acetaat heeft de laagste yield.

4.3 CATEGORIE-INDELING

Vanuit de inventarisatie worden de C-bronnen geselecteerd op basis van kosten per kg CZV. Deze categorie indeling is toegepast met methanol als referentie. Dat geldt zowel voor de werking als voor de kosten. Er is voor gekozen de eerste selectie uit te voeren op kosten, gereleerd aan de relatief lage prijs van methanol ten tijde van de inventarisatie (najaar 2009). Daarbij worden de drie categorieën aangehouden zoals weergegeven in tabel 4.2

TABEL 4.2

CATEGORIE INDELING

Categorie	Waarde [EUR/kg CZV]
1	< 0,17 (referentie methanol)
2	0,17 – 0,34
3	> 0,34

De categorie-indeling van de C-bronnen is een momentopname. Bij C-bronnen die in prijs sterk kunnen fluctueren, valt de indeling op een ander moment anders uit. Dit geldt met name voor methanol. Van de andere C-bronnen zijn de prijsfluctuaties niet gegeven, maar in de meeste gevallen zijn ze minder groot. Zo is door de leverancier van de Brenntapplus serie aangegeven dat de prijzen de afgelopen 2 jaar nagenoeg stabiel zijn gebleven.

Vervolgens worden de C-bronnen in de verschillende categorieën beoordeeld op de criteria die zijn weer gegeven in paragraaf 4.4.

4.4 BEOORDELINGSCRITEERIA

De C-bronnen zijn beoordeeld aan de hand van de volgende criteria:

- fysische aspecten
- veiligheidsaspecten
- bedrijfsvoeringaspecten
- biologische werking en biologische beschikbaarheid
- zuiverheid
- duurzaamheid
- referenties/ervaring met het product

4.4.1 FYSISCHE ASPECTEN

DICHTHEID

De dichtheid is van invloed op de verwerking en doseerbaarheid van de C-bron. Hoe lager de dichtheid hoe minder technische eisen er gesteld worden aan het doseren van de C-bron. Dit heeft ook een gunstige uitwerking op het energieverbruik. De verschillen tussen de C-bronnen zijn marginaal.

VISCOSITEIT

Een hoge viscositeit is lastiger te verpompen, wanneer de temperatuur daalt, zal bovendien de viscositeit toenemen. Een hoge viscositeit vraagt meer pompenergie. Daarnaast kan een hoge viscositeit nadelig zijn voor de menging van de C-bron met water. Het omslagpunt tussen hoge en lage viscositeit is de viscositeit van water. In de bouwfase dienen de opslag-faciliteiten en de doseerapparatuur gekozen te worden op basis van de minimaal en maximaal te verwachten viscositeit.

OPLOSBAARHEID IN WATER

Verder geldt dat de C-bron oplosbaar moet zijn in water. De C-bronnen vanuit de inventarisatie zijn allemaal oplosbaar in water.

STOLPUNT

C-bronnen worden gedoseerd in zowel zomer als winter. Daarom is het stolpunt van de C-bron van belang. Wanneer er sprake is van een hoog stolpunt zijn er extra maatregelen nodig voor de isolatie van de opslagfaciliteiten en de doseerapparatuur.

PH

Een indicatie van de pH is van belang voor de inschatting van de corrosiviteit van het product. De meest ideale pH ligt rond de 7. De corrosiviteit wordt uitgebreider toegelicht in de veiligheidsaspecten in paragraaf 4.4.2. De pH heeft bovendien invloed op de schimmelvorming. Bij een denitrificerend zandfilter is de kans op schimmelvorming kleiner bij een hoge pH.

4.4.2 VEILIGHEIDSASPECTEN**EXPLOSIVITEIT/LICHT ONTVLAMBAAR:**

Het begrip explosiviteit wordt gebruikt voor explosieve damp/luchtmengsels. Feitelijk is geen enkele C-bron in de inventarisatie explosief. Wanneer de C-bron een vlampunt heeft van lager dan 21 °C wordt deze vanuit de Wet milieugevaarlijke stoffen (Wms) als licht ontvlambaar betiteld. Voor deze stoffen gelden veiligheidsmaatregelen met betrekking tot opslag.




Van zuivere C-bronnen is het vlampunt bekend. Bij opgewerkte afvalproducten (C-bron mengsels) van leveranciers wordt op het veiligheidsblad en/of veiligheidsblad aangegeven of het product licht ontvlambaar is. In mengsels geldt altijd dat het laagste vlampunt van het de afzonderlijke stoffen als vlampunt van het totale mengsel wordt aangehouden.

TOXICITEIT EN CORROSIVITEIT

Toxiciteit is giftigheid. Giftigheid kan op verschillende manieren gedefinieerd worden, gerelateerd aan de opname van de stof (inademen, huid, ogen, inslikken) en/of de gevolgen voor het milieu. De Wet milieugevaarlijke stoffen schrijft voor dat chemicaliën moeten worden voorzien van een goed zichtbaar gevarenetiket. Op dit afleveringsetiket kunnen een aantal gevarensymbolen worden geplaatst. Voor toxiciteit wordt in dit rapport onderscheid gemaakt tussen vergiftig, schadelijke & irriterende stoffen en bijtende (=corrosieve) stoffen (zie tabel 4.3).

TABEL 4.3

GEVAREN SYMBOLEN MET BETREKKING TOT TOXICITEIT EN CORROSIVITEIT

Gevarensymbool	Beschrijving
	<p>Vergiftig</p> <p>Een gevaarlijke stof is vergiftig wanneer die stof door inademen of door opneming via de mond of de huid ernstige, acute of chronische gevaren of zelfs de dood kan veroorzaken.</p> <p>Noot: acute gevaren zijn gevaren waarvan men zich direct bewust is, die direct merkbaar zijn; Chronische gevaren zijn gevaren waarvan de invloed op het menselijk lichaam pas te merken is als men al heel lang verkeerd met de stof omgaat of waarvan de invloed pas na lange tijd tot uiting komt.</p>
	<p>Schadelijk</p> <p>Een gevaarlijke stof is schadelijk wanneer die stof door inademing of door opneming via de mond of de huid gevaren van beperkte aard kan opleveren.</p> <p>Irriterend</p> <p>Een gevaarlijke stof is irriterend wanneer die niet corrosief is, maar bij directe langdurige of herhaalde aanraking met de huid of de slijmvliezen een ontsteking kan veroorzaken.</p>
	<p>Bijtende (= corrosieve) stoffen</p> <p>Levende weefsels, maar ook bedrijfsmiddelen, worden bij contact met deze stoffen aangetast.</p> <p>Adem de dampen niet in en vermijd aanraking met huid, ogen en kleding.</p>

Producten die methanol bevatten zijn in dit geval giftig. Producten die ethanol bevatten zijn irriterend.

Afhankelijk van de toxiciteit dienen er veiligheidsmaatregelen met betrekking tot de installatie worden genomen zoals bijvoorbeeld, detectie apparatuur en afzuiging. Verder dienen er afhankelijk van de toxiciteit/corrosiviteit persoonlijke beschermingsmiddelen (PBM's) gebruikt te worden.

4.4.3 BEDRIJFSVOERINGASPECTEN

IMAGO

Een C-bron kan een slecht imago krijgen doordat deze giftig is of doordat er veiligheidsmaatregelen nodig zijn in verband met de licht ontvlambaarheid/explosiviteit. Dit is het geval voor methanol. Alle C-bronnen die dezelfde veiligheidsmaatregelen vergen als methanol kunnen in potentie een slecht imago krijgen. Omdat imago is een subjectief begrip is, wordt het niet als criterium meegenomen in de inventarisatie.

BENODIGDE OPSLAGFACILITEITEN EN BENODIGDE DOSEERINSTALLATIE

Wanneer er sprake is van een explosieve C-bron zijn er, net als bij methanol, speciale opslagfaciliteiten nodig (zie paragraaf 3.6).

Bovendien geldt voor corrosieve C-bronnen dat het materiaal van de opslagfaciliteiten en de benodigde doseerinstallatie hiertegen bestand moet zijn. De materiaalkeuze moet daarom worden afgestemd op de corrosiviteit van de C-bron. Aanbevolen wordt om corrosieve producten op te slaan in kunststof tanks.

Bij de keuze van de C-bron dient met de leverancier ervan overlegd te worden of de gebruikte opslagfaciliteit en doseerapparatuur ertegen bestand is. Het is aan te bevelen hierover garantieafspraken te maken met de leverancier van de C-bron.

Bij de keuze van de opslagfaciliteit en de doseerapparatuur dient met de leverancier overlegd te worden of deze bestand zijn tegen de gebruikte C-bron. Het is aan te bevelen garantieafspraken met de leverancier te maken.

Wanneer sprake is van toxische C-bronnen kan afzuiging- en detectieapparatuur nodig zijn.

De beoordeling op dit criterium is vorm gegeven door een kwalitatieve optelling van de veiligheidsaspecten rond de licht ontvlambaarheid/explosiviteit, corrosiviteit en toxiciteit.

Als een C bron slecht scoort op dit criterium zullen extra investeringen nodig zijn voor de toepassing van explosie veilige pompen, noodvoorzieningen etc.

LEVERINGSZEKERHEID

Om een constante bedrijfsvoering te garanderen dienen de C-bronnen ook op lange termijn beschikbaar te zijn. Een wisseling van C-bron vraagt vaak een adaptatieperiode voor de biomassa. Gedurende deze periode zal de effluentkwaliteit afnemen.

De onzekerheid of een C-bron op lange termijn beschikbaar is, geldt vooral als de bron oorspronkelijk een afvalproduct of restproduct is vanuit de chemische industrie. Wanneer de productielocatie stilvalt, zal ook het restproduct wegvallen. Deze restproducten zijn bij een enkele grondstofleverancier te verkrijgen, het is niet mogelijk om deze C-bronnen bij een andere leverancier te bestellen. C-bronnen op basis van (opgewerkte) afvalproducten van een enkele leverancier worden daarom als minder goed beoordeeld.

Als de samenstelling bekend is van C-bronnen die bestaan uit opgewerkte afvalproducten, is het soms mogelijk om deze mengsels samen te stellen uit afvalproducten van andere productielocaties. Dit is echter niet meegewogen in de vergelijking.

STANK/GEUR

Het type geur is in een aantal gevallen beschreven in de productinformatiebladen/veiligheidsbladen. Geurproblematiek is afhankelijk van een aantal factoren, zoals locatie en beleving. Het is in dit stadium niet na te gaan in hoeverre de geur van de C-bron een onderwerp is. Daarom is het aspect geur/stank niet meegenomen in de beoordeling.

4.4.4 BIOLOGISCHE WERKING EN BIOLOGISCHE BESCHIKBAARHEID

HOGЕ BZV/CZV RATIO

De BZV_(1 en/of 5)/CZV ratio is eenvoudig te analyseren. Voor de biologische beschikbaarheid is de BZV/CZV ratio een goede vergelijkingsparameter. Hoe hoger de BZV/CZV ratio, hoe beter en sneller de C-bron biologisch beschikbaar is. Dit is noodzakelijk gezien de korte retentietijd tijdens effluent nabehandeling van 10 - 20 minuten.

CZV/NO₃-N RATIO

De CZV/NO₃-N ratio geeft de hoeveelheid van desbetreffende C-bron aan wat daadwerkelijk per mg NO₃-N gedoseerd moet worden. Theoretisch is 2,86 g CZV nodig bij de omzetting van een g NO₃-N naar N₂. Daarnaast zal CZV gebruikt worden voor de celgroei, bovendien zal CZV gebruikt worden als gevolg van de aanwezigheid van zuurstof. De totaal benodigde CZV voor denitrificatie is dus hoger dan 2,86 g CZV/g NO₃-N. Hoeveel hoger is afhankelijk van de C-bron. De CZV/NO₃-N ratio zegt ook iets over de biologische beschikbaarheid van de C-bron. De CZV/NO₃-N ratio geeft bovendien informatie over de benodigde capaciteit van de doseerapparatuur. Een lage CZV/NO₃-N ratio is dus gunstig.

DE YIELD

Tijdens heterotrofe denitrificatie wordt een gedeelte van de C-bron gebruikt voor celgroei. De yield is afhankelijk van het type C-bron. Zo geldt voor azijnzuur een lagere yield dan voor methanol. De yield is van invloed op de bedrijfsvoering zoals het spoelen van het zandbed en de belasting van vuil spoelwater op de rwzi. Voor discontinu filters heeft een hoge yield invloed op de looptijd van het filter en de frequentie en intensiteit van het spoelen. Bij continue zandfiltratie zal de zandsnelheid en het waswaterdebiet stijgen.

De yield kan afhankelijk van de zuurstofconcentratie in het te behandelen effluent sterk afwijken.

SCHIMMELGROEI

Schimmelgroei is een lastig probleem bij nageschakelde discontinu zandfilters, omdat het verstoppingen veroorzaakt in het filterbed. Dit is ondermeer geconstateerd tijdens proeven op de rwzi Horstermeer met azijnzuur op discontinu filters. De spoelfrequentie is hoger, bovendien bestaat het risico dat tijdens het spoelen filtermateriaal uitspoelt. Bij continu filters geeft schimmelgroei nauwelijks tot geen problemen.

Gevoeligheid voor het ontstaan van schimmelgroei is mede afhankelijk van de gebruikte C-bron. Er zijn aanwijzingen dat dit probleem niet voorkomt bij methanol, maar wel bij C-bronnen met een complexere structuur. Mede daarom worden denitrificerende discontinu zandfilters meestal bedreven met methanol als C-bron.

Daarnaast zijn er aanwijzingen dat, ongeacht het type C-bron, de schimmelgroei beperkt kan worden als het zuurstofgehalte in de waterstroom naar het filter te beperken tot een concentratie < 0,5 mg/l.

In de vergelijking zullen producten op basis van methanol als goed beoordeeld worden, terwijl de complexere C-bronnen laag zullen scoren.

IS ER EEN ADAPTATIEPERIODE NOODZAKELIJK

De adaptatieperiode is afhankelijk van het type C-bron/mengsel, structuur, grootte van de C-keten etc. De adaptatieperiode is experimenteel te bepalen.

De adaptatieperiode verschilt per C-bron. Zo is bekend dat azijnzuur/acetaat een korte adaptatieperiode heeft terwijl methanol een langere adaptatieperiode vergt. Van de overige C-bronnen ontbreken duidelijke data over de adaptatie periode.

4.4.5 ZUIVERHEID

Voorkomen moet worden dat met het doseren van een C-bron de effluentkwaliteit negatief wordt beïnvloed. Dat betekent dat de bron er niet of nauwelijks nutriënten mag bevatten en ook geen microverontreinigingen. Van een aantal C-bronnen is bekend (bijvoorbeeld bepaalde glycerines) dat ze fosfor bevatten.

Bij de keuze van de C-bron dienen de productinformatiebladen beoordeeld te worden en eventueel aanvullende analyses te worden uitgevoerd. Als de vrachten zo hoog zijn dat ze effect hebben op de effluentkwaliteit, valt het gebruik van een dergelijk C-bron af. Dit is vooral van belang bij C-bronnen die oorspronkelijk afvalproducten of restproducten uit de chemische industrie zijn.

Verder is belangrijk dat de C-bron een constante kwaliteit heeft, zodat precies ingeschat kan worden wat de werking en de eventuele gevolgen voor de effluentkwaliteit zijn.

Van de C-bronnen in de inventarisatie zijn waar bekend de N en P concentraties weergegeven.

4.4.6 DUURZAAMHEID

Duurzaamheid hangt af van de systematiek die wordt gekozen en de criteria die worden gehanteerd om dit begrip vorm te geven. Dit is in deze studie niet uitgewerkt. Hier wordt de duurzaamheid van een C-bron bepaald op basis van:

- directe oorsprong van C-bron: afvalproduct/restproduct of geproduceerd;
- transportafstand: Europa of VS;
- transportfrequentie: De transportfrequentie wordt bepaald door zowel de CZV concentratie als de biologische beschikbaarheid/effectiviteit van de C-bron. Wanneer de CZV concentratie van het product vermenigvuldigd wordt met de BZV/CZV ratio kan dus de daadwerkelijke transportfrequentie berekend worden.

4.4.7 REFERENTIES

Van de C-bronnen in de inventarisatie wordt nagegaan of er referenties zijn voor het gebruik van deze C-bronnen in effluent nabehandeling toepassingen.

5

INVENTARISATIE EN SELECTIE

5.1 BRONNEN INVENTARISATIE

Voor de inventarisatie van de C-bronnen zijn verschillende informatiebronnen geraadpleegd. Deze bronnen zijn op verschillende manier benaderd. Een overzicht van de geraadpleegde bronnen met de wijze van inventarisatie zijn weergegeven in tabel 5.1.

TABEL 5.1 OVERZICHT GERAADPLEEGDE BRONNEN EN INVENTARISATIE

Bronnen	Wijze
Brenntag	Interview, e-mail en telefonisch
Melspring	Interview, e-mail en telefonisch
Overige leveranciers	e-mail
WERF (water environmental research foundation) VS Studie C-bronnen	Contacten vanuit bezoek VS
Literatuur	Deskstudie/quickscan
Waterschap	Aangeleverde (test)gegevens

5.2 ALLE C-BRONNEN

De C-bronnen die vanuit de inventarisatie naar voren zijn gekomen zijn weergegeven in tabel 5.2.

De geel gearceerde C-bronnen in tabel 5.2 worden in de verdere selectie niet meegenomen, zie ook tabel 5.3. Vanuit de afbakening (beschikbaarheid, leveringszekerheid en eigenschappen uit hoofdstuk 4.1) zijn ze ongeschikt. Van sommige geel gearceerde C-bronnen is de beschikbare informatie beperkt en zijn te weinig gegevens bekend om een goede afweging te maken. Carbo ACP is het enige product op basis van melkzuur, maar niet meer verkrijgbaar.

De inventarisatie bevat verschillende azijnzuuroplossingen. Azijnzuur 70% is meegenomen in de selectie. Waar mogelijk zullen deze gegevens compleet gemaakt worden met beschikbare informatie van andere azijnzuur producten uit de literatuur.

De C-bronnen die zijn afgefallen voor verdere selectie zijn weergegeven in tabel 5.3.

TABEL 5.2 GEÏNVENTARISEERDE C-BRONNEN

C-bronnen	Categorie indeling [EUR/kg CZV]	Basis
Carbo BE	< 0,17	Bio-ethanol
Carbo CAC	< 0,17	Glycerine, methanol, vetzuren van koolzaadolie
Carbo CAC+	< 0,17	Glycerine, methanol, vetzuren van koolzaadolie
Carbo ACP	0,17 - 0,34	Melkzuur
Carbo BWB-60	0,17 - 0,34	Glycerine
Carbo M-70	0,17 - 0,34	Suikers
Acetol 380	> 0,34	Acetaat
Acetol 80	> 0,34	Acetaat
Acetol 300	> 0,34	Acetaten/alcoholen
Azijnzuur 70%	niet bekend	Acetaat
Azijnzuur 75%	niet bekend	Azijnzuur
Brenntaplus VP1	> 0,34	Alcoholen/suikerverbindingen
Brenntaplus CL 51	0,17 - 0,34	Glycerine > 83%
Brenntaplus CL 50	< 0,17	Glycerine 80%
Brenntaplus CL 16	> 0,34	Azijnzuur en suikerverbindingen
Brenntaplus CL 65	0,17 - 0,34	-
Acetaat melkzuur blend	niet bekend	Melkzuur, natriumacetaat
Nutrolase	niet bekend	Zuren, suikers, eiwitten
Methanol	< 0,17	Methanol
MicroCm™	> 0,34	componenten uit agrarische industrie en < 5 - 6 % Methanol
MicroCg™	> 0,34	Mengsel
MicroCglycerin™	0,17 - 0,34	Glycerine 65% (< 1% methanol)
UnicarbDN	niet bekend	Glycerine 50-60%
UnicarbDX	niet bekend	Glycerine
Chematron	niet bekend	Glycerine 75%
Denite	niet bekend	Glycerine 70%
Virginia Biodiesel	niet bekend	Glycerine 65-75%
Azijnzuur 100%	niet bekend	Acetaat
Azijnzuur 20%	niet bekend	Acetaat
Natrium acetaat 30%	niet bekend	Acetaat
Ethanol	> 0,34	Ethanol
Glucose	niet bekend	Glucose
Maïssirop 50%	3	Suiker (maltose, fructose, sucrose, lactose)
Gefermenteerd primair slib	-	Voornamelijk azijnzuur en propionzuren

TABEL 5.3 OVERZICHT C-BRONNEN DIE AFGEVALLEN ZIJN TIJDENS DE SELECTIE

C-bron	Reden voor afvallen
Carbo ACP	Niet meer verkrijgbaar
Acetaat melkzuur blend	Te weinig basisgegevens
Nutrolase	Te lage BZV _g /CZV ratio, te weinig basisgegevens ²
Unicarb DN ¹	Niet beschikbaar op grote schaal ³
Unicarb DX ¹	Niet beschikbaar op grote schaal ³
Chematron ¹	Te weinig basisgegevens
Denite ¹	Te weinig basisgegevens
Virginia Biodiesel	Te weinig basisgegevens
Natrium acetaat 30%	Te weinig basisgegevens
Glucose	Te weinig basisgegevens

¹ Op glycerine basis² Door leverancier indicatief aangegeven³ Door leverancier aangegeven

Het laten afvallen van deze producten leidt niet tot verlies van informatie voor de resterende C-bronnen. Onder de overgebleven C-bronnen zijn voldoende producten beschikbaar op basis van:

- glycerine: bijvoorbeeld Brenntaplus Cl 50 en Brenntaplus Cl 51 etc.;
- acetaat: bijvoorbeeld Acetol en Azijnzuur;
- suiker(s): bijvoorbeeld Maissiroop en Carbo M70.

5.3 VOORSELECTIE

Van sommige C-bronnen is veel bekend, van de meeste C-bronnen is de beschikbare informatie beperkt.

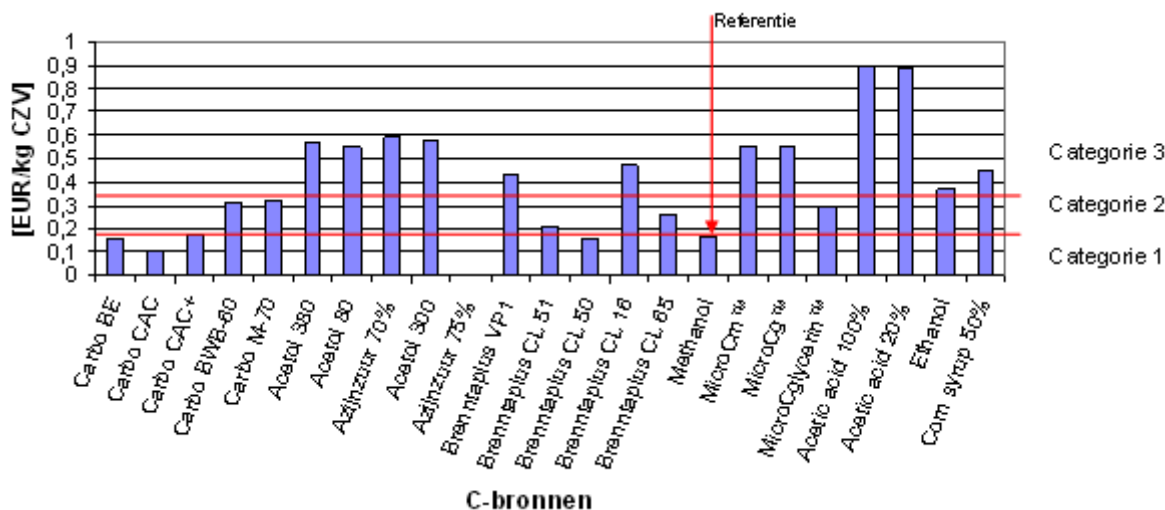
In bijna alle gevallen is er informatie beschikbaar over:

- kosten (EUR/ton product);
- CZV-concentratie.

Een eerste selectie is gemaakt op basis van kosten per kg CZV. Deze kosten zijn weergegeven in figuur 5.1.

FIGUUR 5.1

KOSTEN C-BRONNEN



Vanuit figuur 5.1 kan een selectie gemaakt van de C-bronnen op basis van kosten volgens de eerder genoemde categorieën. De uitkomst van deze selectie is weergegeven in tabel 5.4

TABEL 5.4

SELECTIE C-BRONNEN OP BASIS VAN KOSTEN

Categorie C-bronnen	Kosten [EUR/kg CZV]	Basis
Categorie 1	0 – 0,17	
Carbo CAC	0,10	Glycerine, methanol (+/- 20%), vetzuren
Carbo CAC+	0,16	Glycerine, methanol (+/- 15%), vetzuren
Carbo BE	0,16	Bio-ethanol
Brenntaplus CL 50	0,16	Glycerine 80%
Categorie 2	0,17 – 0,35	
Carbo BWB-60	0,31	Glycerine, < 2,5% methanol
Carbo M-70	0,32	Suikers
Brenntaplus CL 51	0,21	Glycerine > 83%
Brenntaplus CL 65	0,26	?
MicroCGlycerin (USA)	0,29	Glycerine 65%
Categorie 3	0,35 – ...	
Acetol 380	0,56	Acetaat
Acetol 300	0,58	Acetaat en alcoholen
Acetol 80	0,55	Acetaat
Azijnzuur (20 – 100%) ¹		Azijnzuur
Brenntaplus VP1	0,43	Alcoholen en suikerverbindingen
Brenntaplus CL 16	0,47	Azijnzuur en suikerverbindingen
MicroCm (USA)	0,55	Methyl alcohol
MicroCg (USA)	0,55	Mengsel
Ethanol	0,37	Ethanol
Maïssirop 50% (USA)	0,45	Suiker (maltose, fructose, sucrose, lactose)

¹ Kosten voor azijnzuur zijn op moment van schrijven niet bekend bij chemicaliënleverancier in verband met productiestop van een grote Europese productielocatie.

5.4 VERGELIJKINGEN C-BRONNEN OP BASIS VAN BEOORDELINGSCRITERIA

In de voorselectie zijn de C-bronnen ingedeeld op basis van kosten en wordt vervolgens op basis van andere aspecten een vergelijking, dan wel beoordeling gemaakt.

Een tabel met alle informatie van alle meegenomen C-bronnen is weergegeven in bijlage I.

5.4.1 VERGELIJKING KOSTENCATEGORIE 1 (< 0,17 EUR/KG CZV)

De vergelijking van de C-bronnen uit categorie 1 is weergegeven in tabel 5.5.

TABEL 5.5 VERGELIJKING KOSTEN CATEGORIE 1

Parameter	Eenheid	Carbo BE	Carbo CAC	Carbo CAC+	Brenntaplus CL 50	Methanol Referentie
Fysische aspecten						
Soortelijk gewicht	[g/l]	0,80	1,15	1,08	1,20	0,79
Viscositeit (20°C)	[cP]	1,2	70	40	nb	0,6
Stolpunt	[oC]	< -20	< 0	< -20	nb	- 98
pH	[-]	> 5	12	10	4,5 - 7	nb
Veiligheidsaspecten						
Corrosiviteit	[-]	nee	nee	nee	nee	nee
Licht ontvlambaar	[-]	ja	ja	ja	nee	ja
Toxiciteit	[-]	irriterend	vergiftig	vergiftig	nee	vergiftig
Bedrijfsvoering						
Opslag/doseerinstallatie	[-]	-	-	-	+	-
Leveringszekerheid	[-]	+/-	+/-	+/-	+/-	+
Biologische werking en biologische beschikbaarheid						
BZV ₅ /CZV	[-]	nb	nb	nb	nb	1
BZV ₁ /CZV	[-]	0,8	nb	nb	nb	1
CZV/NO ₃ -N (20°C)	[kg/kg]	nb	nb	nb	nb	4,5 - 5,3
Yield (20°C)	[g/g]	nb	nb	nb	nb	0,4 - 0,45
Schimmelgroei	[-]	nb	+	+	nb	++
Adaptatie periode	[-]	nb	-	-	nb	--
Zuiverheid						
Concentratie zware	[µg/l]	nb	nb	nb	nb	nb
Concentratie N	[mg/l]	nb	nb	nb	nb	3.590
Concentratie P	[mg/l]	nb	nb	nb	nb	nb
Duurzaamheid						
Oorsprong	[-]	+	+	+	+	-
Transport afstand	[-]	+	+	+	+	+
CZV gehalte	[mg CZV/l]	1.500.000	2.000.000	1.000.000	1.300.000	1.188000.
BZV ₅ gehalte	[mg BZV5/l]	nb	Ja	nb	nb	1.188.000
Referenties						
Getest/ervaring	[ja/nee]	nb	nb	nb	nb	ja

[+] positief; +/- niet positief, niet negatief; [-] negatief

Carbo CAC heeft de hoogste viscositeit en het hoogste stolpunt. Vooral dit laatste punt kan problemen geven met het doseren. Hierom is het alternatieve Carbo CAC+ op de markt te verkrijgen, dat een lager stolpunt heeft. Nadeel van dit alternatieve product is dat het CZV gehalte aanzienlijk lager is, waardoor de doseercapaciteit hoger moet zijn.

Brenntaplus CL 50 scoort opvallend goed op veiligheid. Dit is van invloed op de opslag en de bedrijfsvoering. De veiligheidsmaatregelen kunnen beperkt blijven. De kosten zijn vergelijkbaar met methanol.

Methanol is bij verschillende leveranciers verkrijgbaar, waardoor de leveringszekerheid per definitie goed is. De overige producten zijn (opgewerkte) afvalproducten/restproducten vanuit andere industrieën, waardoor de leveringszekerheid minder goed kan worden gegarandeerd dan van methanol.

Het meeste is bekend van de biologische werking en beschikbaarheid van methanol. Hier van is BZV/CZV verhouding zeer goed, en er zijn aanwijzingen dat methanol schimmelgroei tegengaat. Daarom scoren de producten die substantieel methanol bevatten (Carbo CAC en Carbo CAC+) als methanol goed. De adaptatieperiode voor methanol is langer dan die van azijnzuur.

Van de zuiverheid van de C-bronnen is weinig bekend. Opvallend is dat het technisch methanol in deze inventarisatie ammoniak bevat. Omgerekend betekent dit een concentratie van 3.590 mg N/l. Uit Amerikaanse informatie blijkt dat bepaalde glycerines een veel fosfor kunnen bevatten. Het gebruik er van dient daarom getoetst te worden op het risico van hogere fosforconcentraties in het effluent in relatie tot de vergunningseisen.

Methanol scoort minder in duurzaamheid omdat het een primair product is gewonnen uit aardgas. De overige C-bronnen zijn restproducten uit de industrie. Alle producten zijn in Europa binnen een redelijke afstand verkrijgbaar. De transportfrequentie wordt ingeschat op basis van het aangevoerde BZV5 door de BZV5/CZV verhouding te vermenigvuldigen met de CZV concentratie. De transportfrequentie, en daarmee de milieubelasting, kan met deze gegevens (BZV5 concentratie) enkel voor methanol goed ingeschat worden.

Voor methanol zijn er wereldwijd referenties.

Carbo CAC werd gebruikt door Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden op rwzi Utrecht in de deelstroombehandeling (bioreactor) en de tweede trap van de hoofdstroom. Later is vanwege de viscositeit overgestapt op 97% zuivere methanol. Carbo CAC bleek wat betreft viscositeit niet geschikt voor de toepassing op de rwzi Utrecht.

5.4.2 VERGELIJKING KOSTENCATEGORIE 2 (0,17 - 0,34 EUR/KG CZV)

De vergelijking van de C-bronnen uit categorie 2 zijn weergegeven in tabel 5.6.

TABEL 5.6 VERGELIJKING KOSTEN CATEGORIE 2

Parameter	Eenheid	Carbo BWB-60	Carbo M-70	Brenntaplus CL 51	Brenntaplus CL 65	MicroC Glycerin
Fysische aspecten						
Soortelijk gewicht	[g/l]	1,15	1,3	1,2	1,3	1,2
Viscositeit (20 °C)	[cP]	25	45	nb	150	45
Stolpunt	[oC]	< -20	<-10	nb	nb	<-18
pH	[-]	6 - 8	6 - 7	nb	6 - 7	6
Veiligheidsaspecten						
Corrosiviteit	[-]	Nee	Nee	Nee	Nee	Nee
Licht ontvlambaar	[-]	Nee	Nee	Nee	Nee	Nee
Toxiciteit	[-]	Nee	Nee	Nee	Nee	Nee
Bedrijfsvoering						
Opslag/doseerinstallatie	[-]	+	+	+	+	+
Leveringszekerheid	[-]	+/-	+/-	+/-	+/-	nb
Biologische werking en biologische beschikbaarheid						
BZV ₅ /CZV	[-]	0,85 - 0,90	nb	nb	nb	0,598
BZV ₁ /CZV	[-]	0,80	0,8	nb	nb	nb
CZV/NO ₃ -N (20°C)	[kg/kg]	nb	nb	nb	nb	nb
Yield (20°C)	[g/g]	nb	nb	nb	nb	0,387
Schimmelgroei	[-]	nb	nb	nb	nb	nb
Adaptatie periode	[-]	nb	nb	nb	nb	nb
Zuiverheid						
Concentratie zware metalen	[µg/l]	5.000	nb	nb	nb	1.640
Concentratie N	[mg/l]	nb	nb	nb	nb	0,81
Concentratie P	[mg/l]	nb	nb	nb	nb	19,37
Duurzaamheid						
Oorsprong	[-]	+	+	+	+	nb
Transport afstand	[-]	+	+	+	+	-
CZV gehalte	[mg CZV/l]	950.000	1.000.000	1.300.000	800.000	1.016.000
BZV ₅ gehalte	[mg BZV5/l]	831.000	nb	nb	nb	607.570
Referenties						
Getest/ervaring	[ja/nee]	Ja	Ja	nb	nb	nb

¹ Gegevens zijn ingeschat op basis van productmengsel

Wat betreft de fysische eigenschappen zijn er weinig belangrijke verschillen.

Uit tabel 5.6 blijkt wel dat alle producten wat betreft veiligheid goed scoren.

MicroCGlycerin is in de Verenigde Staten verkrijgbaar. De leveringszekerheid van de producten uit de VS is in deze beoordeling voor Nederland niet meegenomen. De overige producten zijn restproducten vanuit industrieën en hebben daarom mogelijk een lagere leveringszekerheid.

Over de biologische werking is weinig bekend. Wel zijn gegevens bekend van Carbo BWB-60 en van MicroCGlycerin. Van deze 2 producten heeft Carbo BWB-60 de hoogste BZV/CZV verhouding. Dit product onderscheidt zich door de hoge BZV/CZV ratio en heeft dus een goede beschikbaarheid.

Ook over de zuiverheid zijn enkel van deze twee producten gegevens bekend. Opvalt dat MicroCGlycerin bijna 20 mg/l fosfaat bevat. Bij 5 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$ verwijdering zal de fosfaat-toename in het effluent verwaarloosbaar zijn.

Qua duurzaamheid (beoordeeld op het CZV-gehalte en de daaraan gerelateerde transportbewegingen) is er weinig onderscheid tussen de C-bronnen. Brenntag CL51 scoort door de hogere CZV concentratie het best.

Carbo BWB 60 is getest in labschaalkolommen van de pilotinstallatie op de rwzi Horstermeer. Er zijn te weinig data beschikbaar om conclusies te trekken over verwijderingsrendementen. De nitraatverwijdering bleek redelijk tot goed te verlopen. Verder viel op dat in de discontinu filter/labschaalkolom schimmelgroei ontstond.

Carbo M70 is kortstondig getest onder niet representatieve omstandigheden (lage temperatuur en lage pH), er zijn te weinig data beschikbaar om conclusies te trekken.

5.4.3 VERGELIJKING KOSTENCATEGORIE 3 (> 0,34 EUR/KG CZV)

De vergelijking van de C-bronnen uit categorie 3 zijn weergegeven in tabel 5.7.

TABEL 5.7 VERGELIJKING KOSTEN CATEGORIE 3

Parameter	Eenheid	Acetol 380	Acetol 300	Acetol 80	Azijnzuur (70%)	Brennta- plus VP1	Brennta- plus CL 16	MicroCm	Micro Cg	Ethanol	Maïssiroop 50%
Fysische aspecten											
Soortelijk gewicht	[g/l]	1,1	1,1	1,1	1,1	1,26	1,2	1,18	1,22	1,04	1,22
Viscositeit (20oC)	[cP]	20	85	2	2	11,5	5	16,4	20	1,2	14,9
Stolpunt	[°C]	<-20	< -30	<-10	< -17	nb	nb	-20	-7,8	-114	-12
pH	[-]	< 4	6 - 7	4	4	8 - 9	3	5,6	5,5	nb	4 - 5
Veiligheidsaspecten											
Corrosiviteit	[-]	Ja	Nee	Ja	Ja	Nee	Ja	Nee	Nee	Nee	Nee ²
Licht ontvlambaar	[-]	Nee	Nee	Nee	Nee	Nee	Nee	Ja	Nee	Ja	Nee ²
Toxiciteit	[-]	Nee	Nee	Nee	Nee	Nee	Nee	Ja	Nee	irriterend	Nee ²
Bedrijfsvoering											
Opslag/ doseerinstallatie	[-]	-	+	-	-	+	-	-	+	-	+/-
Leveringszekerheid	[-]	+/-	+/-	+/-	+	+/-	+/-	-	-	+	-
Biologische werking en biologische beschikbaarheid											
BZV ₅ /CZV	[-]	1,0	0,93	1,0	nb	nb	nb	nb	0,607	0,63	nb
BZV ₁ /CZV	[-]	0,86	0,8	0,80	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
CZV/NO ₃ -N (20°C)	[kg/kg]	3 ¹	2,5 ¹	3 - 4 ¹	3,6 (- 5 ¹)	nb	nb	5,8 - 6,45	5,8 - 6,45	5,9	6,3 - 7,9
Yield (20°C)	[g/g]	nb	nb	nb	0,19	nb	nb	0,36	0,39	0,39 - 0,51	0,35
Schimmelgroei	[-]	-	nb	-	-	-	-	+	nb	nb	nb
Adaptatie periode	[-]	+	nb	+	+	-	+	-	nb	nb	nb
Zuiverheid											
Concentratie zware metalen	[µg/l]	nb	nb	nb	3.000	< 6.170	< 6.170	nb	660	nb	nb
Concentratie N	[mg/l]	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	<10	nb	nb
Concentratie P	[mg/l]	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	<10	nb	nb
Duurzaamheid											
Oorsprong	[-]	+	+	+	+	+	+	-	-	-	-
Transport afstand	[-]	+	+	+	+	+	+	-	-	+	-
CZV gehalte	[mg CZV/l]	1.400.000	1.500.000	1.000.000	770.000	1.000.000	800.000	670.000	670.000	1.649.000	6.500.000
BZV5 gehalte	[mg BZV5/l]	1.400.000	1.395.000	1.000.000	nb	nb	nb	nb	0,607	1.038.870	nb
Referenties											
Getest/ervaring	[ja/nee]	nb	nb	Ja	Ja	Ja	nb	nb ³	nb ³	Ja	nb ³

¹ Aanbeveling leverancier op hoofdzuivering

² Sommige gegevens met betrekking tot bedrijfsvoering zijn geschat op basis van productmengsel

³ Getest op hoofdzuivering, geen gegevens beschikbaar hoe deze C-bronnen zich gedragen op nageschakelde zandfilters.

Qua fysische eigenschappen valt geen van de C-bronnen op. In de literatuur is aangegeven dat Maïssiroop 50% warm (circa 30°C) moet worden opgeslagen. Ook moet de doseerleiding geïsoleerd worden om afkoeling en kristallisatie te voorkomen. Deze eigenschappen zijn van invloed op de bedrijfsvoering.

Voor de veiligheid zijn de corrosieve producten Acetol 380, Acetol 80, Azijnzuur 70% en Brenntaplus CL16 van belang. Deze producten zijn niet toxisch en licht ontvlambaar.

MicroCm is wel toxisch en licht ontvlambaar, omdat dit product methanol bevat. Verder wordt ethanol aangemerkt als toxisch en irriterend. Acetol 300, Brenntaplus VP1, MicroCg en Maïssirop zijn niet corrosief, licht ontvlambaar of toxisch.

MicroCg, MicroCm en maïssirop zijn in Nederland niet verkrijgbaar en negatief beoordeeld. Azijnzuur en ethanol producten zijn die bij meerdere leveranciers te verkrijgen. Daarom is de leveringszekerheid hiervan beoordeeld als goed. De overige producten zijn restproducten vanuit industrieën. Deze producten hebben daarom mogelijk een lagere leveringszekerheid.

De BZV/CZV verhouding is bij de acetol producten (basis acetaat) erg goed. Deze producten hebben een goede biologische beschikbaarheid. Ook de CZV/NO₃-N ratio is bij de producten gunstig. Door de acetaatbasis van de acetol producten is de beoordeling voor schimmelgroei minder gunstig. MicroCm bevat methanol waardoor er bij deze C-bron minder kans is op schimmelgroei. Daardoor is de adaptatieperiode tegelijkertijd langer.

Qua zuiverheid is er geen groot onderscheid tussen de verschillende C-bronnen.

Het CZV-gehalte verschilt sterk per product. Maïssirop scoort behoorlijk goed en acetol 300 en ethanol goed. Dit werkt bij acetol 300 en ethanol door in het aspect duurzaamheid (vervoersbewegingen).

Acetol 80 wordt in Nederland gebruikt op een Astrasand filter bij waterschap Rivierenland op rwzi Maasbommel. Naar aanleiding van dit onderzoek wordt gesteld dat – bij goede inregeling van alle meet- en regelapparatuur - aan de NO₃-N effluent eis van < 1 mg/l kan worden voldaan. Daarbij is hooguit sprake van een lichte overdosering.

Azijnzuur is het huidige alternatief voor methanol. Azijnzuur wordt regelmatig gebruikt, zo is in de pilotinstallatie op de rwzi Horstermeer azijnzuur getest. Azijnzuur heeft een goede werking maar veroorzaakt op discontinu filters schimmelgroei. Deze ongewenste groei kan ingeperkt worden door de zuurstofconcentratie in het te behandelen effluent zo laag mogelijk te houden, maar dit was om technische redenen niet mogelijk en is de test gestopt.

Brenntaplus VP1 is getest in labschaalkolommen van de pilotinstallatie op de rwzi Horstermeer. Er is te weinig data beschikbaar om conclusies te trekken. De nitraatverwijdering bleek redelijk tot goed te verlopen en verder viel op dat in de discontinu filter/labschaal kolom schimmelgroei ontstond.

6

CONCLUSIE EN AANBEVELINGEN

6.1 EINDSELECTIE

De volgende twee C-bronnen zijn op basis van de beschikbare gegevens geselecteerd met de aanbeveling om nader te onderzoeken:

- Brenntaplus CL50;
- Carbo BE.

Als mogelijk extra te testen C-bronnen zijn Carbo M70 en Acetol 300 geselecteerd.

De selectie is gemaakt op basis van de huidige prijs en stofeigenschappen, waarbij de geselecteerde C-bronnen een verschillende grondstofbasis hebben. Hierdoor kan tijdens het testen maximaal informatie worden verzameld over verschillende producten en kan een goed onderbouwde rangorde worden vastgesteld in de geselecteerde alternatieven. In tabel 6.1 zijn de eigenschappen van de geselecteerde bronnen weergegeven.

BRENTAPLUS CL50

- scoort verreweg het beste in categorie 1 (< 0,17 EUR/kg CZV);
- is een C-bron op basis van Glycerine;
- de prijs is gunstig;
- er zijn geen veiligheidsmaatregelen nodig. Dit in tegenstelling tot de andere C-bronnen in categorie 1, die zijn allemaal explosief en giftig/irriterend;
- de leveringszekerheid is gunstig.

Potentieel nadeel is echter de grotere kans op schimmelgroei op discontinu filters.

CARBO BE

De 2^e C-bron dient een andere basis te hebben dan glycerine. Gekozen is voor Carbo BE is op basis van bio-ethanol.

Het nadeel van bio-ethanol zijn de veiligheidsaspecten. Hoewel ethanol minder toxisch is dan methanol, is de stof licht ontvlambaar. Een voordeel van bio-ethanol is de gunstige CZV concentratie met een BZV₁/CZV ratio vergelijkbaar met producten op basis van acetaat. Bovendien is de prijs gunstig.

CARBO M70

Carbo M 70 is een C-bron op basis van suikers. De C-bron valt nog wel in kostencategorie 2. Carbo M70 heeft als voordeel dat er geen veiligheidsrisico's zijn. Verder zijn er relatief weinig gegevens beschikbaar van dit product.

ACETOL 300

In de duurste categorie 3 (> 0,34 EUR/kg CZV) zijn er enkele C-bronnen op basis van acetaat aanwezig. Acetol 300 is de meest interessante C-bron. Voor Acetol 300 zijn geen veiligheidsrisico's noodzakelijk, bovendien heeft de stof een goede BZV/CZV ratio.

TABEL 6.1 EIGENSCHAPPEN VAN DE GESELECTEERDE C-BRONNEN

Parameter	Eenheid	Brenntaplus CL 50	Carbo BE	Carbo M-70	Acetol 300	Methanol Referentie
Fysische aspecten						
Soortelijk gewicht	[g/l]	1,20	0,80	1,3	1,1	0,79
Viscositeit (20°C)	[cP]	nb	1,2	45	85	0,6
Stolpunt	[°C]	nb	< -20	<-10	< -30	- 98
pH	[-]	4,5 - 7	> 5	6 - 7	6 - 7	nb
Veiligheidsaspecten						
Corrosiviteit	[-]	Nee	Nee	Nee	Nee	Nee
Licht ontvlambaar	[-]	Nee	Ja	Nee	Nee	Ja
Toxiciteit	[-]	Nee	Irriterend	Nee	Nee	Vergiftig
Bedrijfsvoering						
Opslag/doseerinstallatie	[-]	+	-	+	+	--
Leveringszekerheid	[-]	+/-	+/-	+/-	+/-	+
Biologische werking en biologische beschikbaarheid						
BZV ₅ /CZV	[-]	nb	nb	nb	0,93	1
BZV ₁ /CZV	[-]	nb	0,8	0,8	0,8	1
CZV/NO ₃ -N (20°C)	[kg/kg]	nb	nb	nb	2,5 ¹	4,5 - 5,3
Yield (20°C)	[g/g]	nb	nb	nb	nb	0,4 - 0,45
Schimmelgroei	[-]	nb	nb	nb	nb	++
Adaptatie periode	[-]	nb	nb	nb	nb	--
Zuiverheid						
Concentratie zware metalen	[µg/l]	nb	nb	nb	nb	nb
Concentratie N	[mg/l]	nb	nb	nb	nb	3.590
Concentratie P	[mg/l]	nb	nb	nb	nb	nb
Duurzaamheid						
Oorsprong	[-]	+	+	+	+	-
Transport afstand	[-]	+	+	+	+	+
CZV gehalte	[mg CZV/l]	1.300.000	1.500.000	1.000.000	1.500.000	1.188.000
BZV ₅ gehalte	[mg BZV ₅ /l]	nb	nb	nb	1.395.000	1.188.000
Referenties						
Getest/ervaring	[ja/nee]	nb	nb	Ja	nb	ja

[+] positief; [+/-] niet positief, niet negatief; [-] negatief

Wanneer een vierde C-bron getest wordt is acetol 300 de meest interessante optie.

In zijn algemeenheid wordt opgemerkt dat waterschappen een eigen afweging maken ten aanzien van de beoordelingscriteria in dit rapport. Dit betekent dat deze waterschappen, in lijn met de prioriteiten die zij zelf stellen, tot een andere keuze voor een C-bron kunnen komen.

Aanbevolen wordt om met betrekking tot de opslag- en doseerinstallatie zoveel mogelijk flexibiliteit te bouwen, omdat de samenstelling van de C-bronnen verschillend kan zijn. Bij het ontwerp en de bouw van de installatie dient rekening te worden gehouden met mogelijke corrosieve eigenschappen van de C-bronnen, en met de mogelijkheid dat in de toekomst naar andere bronnen wordt overgestapt.

6.2 AANBEVELING TE TESTEN C-BRONNEN

De resultaten van de C-bronnen zijn afhankelijk van het type zandfilter (continu of discontinu), en kunnen anders presteren in verschillende systemen. Voorkeur heeft daarom om de geselecteerde C-bronnen op beide type zandfilters te testen.

Ook de procesomstandigheden van groot belang. Hoe complexer de C-bronnen hoe groter het risico op ongewenste schimmelgroei op discontinu filters. Dit risico lijkt sterk ingeperkt te worden door een O₂ concentratie lager dan 0,5 mg/l in het te behandelen effluent. In de testinstallatie dient daarom de zuurstofconcentratie in het te behandelen effluent gemeten te worden. Daarnaast dient zuurstofinslag, vooral bij discontinu filters, zoveel mogelijk te worden voorkomen.

7

LITERATUUR EN REFERENTIES

- 1 Christine deBarbadillo, Paul Miller, Sam Ledwell, A Comparison of Operating Issues and Dosing Requirements for Alternative Carbon Sources in Denitrification Filters, Water Environment Federation, 2008.
- 2 Paques, Waterschap Rivierenland – RWZI Maasbommel, Denitrificatie onderzoek werking Acetol-80 (rev01), Balk, 18 november 2002
- 3 Christine deBarbadillo, James Barnard, Steve Tarallo, Mark Steichen; Got carbon? Widespread biological nutrient removal is increasing the demand for supplemental sources; januari 2008
- 4 Physical Properties of Commercially Available Electron Donors, Environmental Operating Solutions
- 5 MicroGlycerin™, Environmental Operating Solutions, June 2009
- 6 Annalisa Onnis-Hayden¹, Carla Cherchi¹, Samuel Ledwell², Phil Pedros³ and April Z. Gu, Investigation of MicroC™ as an alternative carbon source for denitrification.
- 7 MicroC brochure, Environmental Operating Solutions
- 8 MicroC Product Specs-MSDS-Guidelines, Environmental Operating Solutions
- 9 Katya Bilyk, P.E., Joe Rohrbacher, P.E., Theresa Bruton, P.E., Paul Pitt, PhD, P.E., and Ron Latimer, P.E., Evaluating the cost and process performance of carbon alternatives to methanol, Nutrient Removal, 2009
- 10 Katya Bilyk, P.E., Alan Stone, P.E., Ron Latimer, P.E., Paul Pitt, PhD, P.E., TJ Lynch, and Tony Mencome, Full-Scale Denitrification Evaluations using Sugar Water, Glycerin and Methanol in Denitrification Filters and Activated Sludge, Nutrient Removal, 2009
- 11 Karel Verschuren, handbook of environmental data on organic chemicals, 2001
- 12 Chemiekaarten online, <http://chemiekaarten.sdu.nl/chkonline/>, 2009

Websites:

http://www.gates.com/brochure.cfm?brochure=2625&location_id=3046

http://www.efunda.com/Materials/common_matl/show_liquid.cfm?MatlName=AlcoholEthanol

http://www.engineeringtoolbox.com/specific-gravity-liquid-fluids-d_294.html

<http://www.werf.org/am/template.cfm?section=Search&template=/cm/ContentDisplay.cfm&ContentID=7229>

<http://www.werf.org/am/template.cfm?section=Search&template=/cm/ContentDisplay.cfm&ContentID=7204>

BIJLAGE I

ALLE BESCHOUWDE C-BRONNEN INCLUSIEF INFORMATIE

Parameter	Eenheid	Referentie	Categorie 1			Brenntaplus CL 50
			Methanol	Carbo BE	Carbo CAC	
Inventarisatie bron	[-]	Brenntag	Melspring	Melspring	Melspring	Brenntag
Kosten	[EUR/kg CZV]	0,17	0,16	0,10	0,16	0,16
Invloed olieprijs op kosten	[-]	-	nb	nb	nb	nb
Basis	[-]	Methanol	Bio-ethanol	Glycerine, methanol, vetzuren	Glycerine, methanol, vetzuren	Glycerine 80%
Fysische aspecten						
Soortelijk gewicht	[g/l]	0,79	0,80	1,15	1,08	1,20
Viscositeit (20°C)	[cP]	0,6	1,2	70	40	nb
Stolpunt	[°C]	- 98	< -20	< 0	< -20	nb
pH	[-]	nb	> 5	12	10	4,5 - 7
Veiligheidsaspecten						
Corrosiviteit	[-]	Nee	Nee	Nee	Nee	Nee
Licht ontvlambaar	[-]	Ja	Ja	Ja	Ja	Nee
Toxiciteit	[-]	Vergiftig	Irriterend	Vergiftig	Vergiftig	Nee
Bedrijfsvoering						
Opslag/doseerinstallatie	[-]	- -	-	- -	- -	+
Leveringszekerheid	[-]	+	+/-	+/-	+/-	+/-
Biologische werking en biologische beschikbaarheid						
BZV ₅ /CZV	[-]	1	nb	nb	nb	nb
BZV ₅ /CZV	[-]	1	0,8	nb	nb	nb
CZV/NO ₃ -N (20°C)	[kg/kg]	4,5 - 5,3	nb	nb	nb	nb
Yield (20°C)	[g/g]	0,4 - 0,45	nb	nb	nb	nb
Schimmelgroei	[-]	++	nb	+	+	nb
Adaptatie periode	[-]	- -	nb	-	-	nb
Zuiverheid						
Concentratie zware metalen	[µg/l]	nb	nb	nb	nb	nb
Concentratie N	[mg/l]	3.590	nb	nb	nb	nb
Concentratie P	[mg/l]	nb	nb	nb	nb	nb
Duurzaamheid						
Oorsprong	[-]	-	+	+	+	+
Transport afstand	[-]	+	+	+	+	+
CZV gehalte	[mg CZV/l]	1.188.000	1.500.000	2.000.000	1.000.000	1.300.000
BZV5 gehalte	[mg BZV5/l]	1.188.000	nb	Ja	nb	nb
Referenties						
Getest/ervaring	[ja/nee]	ja	nb	nb	nb	nb

[+] positief; +/- niet positief, niet negatief; [-] negatief

- 1 Kosten voor azijnzuur zijn nog niet bekend bij de chemicaliënleverancier in verband met een productiestop bij een grote Europese productielocatie
- 2 Negatief, Maissiroop dient warm opgeslagen te worden om kristallisatie te voorkomen
- 3 Aanbeveling leverancier op hoofdzuivering
- 4 Sommige gegevens met betrekking tot bedrijfsvoering zijn geschat op basis van productmengsel
- 5 Getest op hoofdzuivering, geen gegevens beschikbaar hoe deze C-bronnen zich gedragen op nageschakelde zandfilters.

Parameter	Eenheid	Referentie	Categorie 2				
		Methanol	Carbo BWB-60	Carbo M-70	Brenntaplus CL 51	Brenntaplus CL 65	MicroC Glycerin
Inventarisatie bron	[-]	Brenntag	Melspring	Melspring	Brenntag	Brenntag	EOS
Kosten	[EUR/kg CZV]	0,17	0,31	0,32	0,21	0,26	0,29
Invloed olieprijs op kosten	[-]	-	nb	nb	nb	nb	nb
Basis	[-]	Methanol	Glycerine, < 2,5% methanol	Suikers	Glycerine > 83%	?	Glycerine 65%
Fysische aspecten							
Soortelijk gewicht	[g/l]	0,79	1,15	1,3	1,2	1,3	1,2
Viscositeit (20°C)	[cP]	0,6	25	45	nb	150	45
Stolpunt	[oC]	- 98	< -20	<-10	nb	nb	<-18
pH	[-]	nb	6 - 8	6 - 7	nb	6 - 7	6
Veiligheidsaspecten							
Corrosiviteit	[-]	Nee	Nee	Nee	Nee	Nee	Nee
Licht ontvlambaar	[-]	Ja	Nee	Nee	Nee	Nee	Nee
Toxiciteit	[-]	Vergiftig	Nee	Nee	Nee	Nee	Nee
Bedrijfsvoering							
Opslag/doseerinstallatie	[-]	- -	+	+	+	+	+
Leveringszekerheid	[-]	+	+/-	+/-	+/-	+/-	nb
Biologische werking en biologische beschikbaarheid							
BZV ₅ /CZV	[-]	1	0,85 - 0,90	nb	nb	nb	0,598
BZV ₅ /CZV	[-]	1	0,80	0,8	nb	nb	nb
CZV/NO ₃ -N (20°C)	[kg/kg]	4,5 - 5,3	nb	nb	nb	nb	nb
Yield (20°C)	[g/g]	0,4 - 0,45	nb	nb	nb	nb	0,387
Schimmelgroei	[-]	++	nb	nb	nb	nb	nb
Adaptatie periode	[-]	- -	nb	nb	nb	nb	nb
Zuiverheid							
Concentratie zware metalen	[µg/l]	nb	5.000	nb	nb	nb	1.640
Concentratie N	[mg/l]	3.590	nb	nb	nb	nb	0,81
Concentratie P	[mg/l]	nb	nb	nb	nb	nb	19,37
Duurzaamheid							
Oorsprong	[-]	-	+	+	+	+	nb
Transport afstand	[-]	+	+	+	+	+	-
CZV gehalte	[mg CZV/l]	1.188.000.	950.000	1.000.000	1.300.000	800.000	1.016.000
BZV5 gehalte	[mg BZV5/l]	1.188.000	831.000	nb	nb	nb	607.570
Referenties							
Getest/ervaring	[ja/nee]	ja	Ja	Ja	nb	nb	nb

Parameter	Eenheid	Referentie	Categorie 3										
			Methanol	Acetol 380	Acetol 300	Acetol 80	Azijnzuur (70%) ¹	Brenntaplus VP1	Brenntaplus CL 16	MicroCm	Micro Cg	Ethanol	Maïssirop 50%
Inventarisatie bron	[-]	Brenntag	Melspring	Melspring	Melspring	Melspring	Melspring	Brenntag	Brenntag	EOS	EOS	literatuur	literatuur
Kosten	[EUR/kg CZV]	0,17	0,56	0,58	0,55			0,43	0,47	0,55	0,55	0,37	0,45
Invloed olieprijs op kosten	[-]	-	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb
Basis	[-]	Methanol	Azijnzuur	Azijnzuur en alcoholen	Azijnzuur	Azijnzuur	Alcoholen en suikerverbindingen	Azijnzuur en suikerverbindingen	Methyl alcohol	Mengsel	Ethanol	Suiker (maltose, fructose, sucrose, lactose)	
Fysische aspecten													
Soortelijk gewicht	[g/l]	0,79	1,1	1,1	1,1	1,1	1,26	1,2	1,18	1,22	1,04	1,22	
Viscositeit (20°C)	[cP]	0,6	20	85	2	2	11,5	5	16,4	20	1,2	14,9	
Stolpunt	[°C]	- 98	<-20	< -30	<-10	< -17	nb	nb	-20	-7,8	-114	-12	
pH	[-]	nb	< 4	6 - 7	4	4	8 - 9	3	5,6	5,5	nb	4 - 5	
Veiligheidsaspecten													
Corrosiviteit	[-]	Nee	Ja	Nee	Ja	Ja	Nee	Ja	Nee	Nee	Nee	Nee ⁴	
Licht ontvlambaar	[-]	Ja	Nee	Nee	Nee	Nee	Nee	Nee	Ja	Nee	Ja	Nee ⁴	
Toxiciteit	[-]	Vergiftig	Nee	Nee	Nee	Nee	Nee	Nee	Ja	Nee	irriterend	Nee ⁴	
Bedrijfsvoering													
Opslag/doseerinstallatie	[-]	- -	-	+	-	-	+	-	-	+	-	- ²	
Leveringszekerheid	[-]	+	+/-	+/-	+/-	+	+/-	+/-	nb	nb	+	nb	
Biologische werking en biologische beschikbaarheid													
BZV _v /CZV	[-]	1	1,0	0,93	1,0	nb	nb	nb	nb	0,607	0,63	nb	
BZV _v /CZV	[-]	1	0,86	0,8	0,80	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	
CZV/NO _x -N (20°C)	[kg/kg]	4,5 - 5,3	3 ⁴	2,5 ³	3 - 4 ³	3,6 (- 5 ³)	nb	nb	5,8 - 6,45	5,8 - 6,45	5,9	6,3 - 7,9	
Yield (20°C)	[g/g]	0,4 - 0,45	nb	nb	nb	0,19	nb	nb	0,36	0,39	0,39 - 0,51	0,35	
Schimmelgroei	[-]	++	-	nb	-	-	-	-	+	nb	nb	nb	
Adaptatie periode	[-]	- -	+	nb	+	+	-	+	-	nb	nb	nb	
Zuiverheid													
Concentratie zware metalen	[µg/l]	nb	nb	nb	nb	3.000	< 6.170	< 6.170	nb	660	nb	nb	
Concentratie N	[mg/l]	3.590	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	<10	nb	nb	
Concentratie P	[mg/l]	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	nb	<10	nb	nb	
Duurzaamheid													
Oorsprong	[-]	-	+	+	+	+	+	+	-	nb	-	nb	
Transport afstand	[-]	+	+	+	+	+	+	+	-	-	+	-	
CZV gehalte	[mg CZV/l]	1.188.000	1.400.000	1.500.000	1.000.000	770.000	1.000.000	800.000	670.000	670.000	1.649.000	6.500.000	
BZV5 gehalte	[mg BZV5/l]	1.188.000	1.400.000	1.395.000	1.000.000	nb	nb	nb	nb	0,607	1.038.870	nb	
Referenties													
Getest/ervaring	[ja/nee]	ja	nb	nb	Ja	Ja	Ja	nb	ja ⁵	ja ⁵	Ja	ja ⁵	

[+] positief; +/- niet positief, niet negatief; [-] negatief

- 1 Kosten voor azijnzuur zijn nog niet bekend bij de chemicaliënleverancier in verband met een productiestop bij een grote Europese productielocatie
- 2 Negatief, Maïssirop dient warm opgeslagen te worden om kristallisatie te voorkomen
- 3 Aanbeveling leverancier op hoofdzuivering
- 4 Sommige gegevens met betrekking tot bedrijfsvoering zijn geschat op basis van productmengsel
- 5 Getest op hoofdzuivering, geen gegevens beschikbaar hoe deze C-bronnen zich gedragen op nageschakelde zandfilters.

BIJLAGE 2

PROTOCOL

Om een C-bron selectie te maken dient de afweging beperkt te worden op enkel de belangrijkste en noodzakelijke eigenschappen. Deze eigenschappen moeten bovendien bekend zijn, of door een analyse snel te achterhalen zijn, zodat er snel een selectie gemaakt kan worden. Dit selectie protocol is dus anders van opzet dan de gehanteerde methode in deze inventarisatie. In tabel II.1 zijn deze eigenschappen in een multi criteria analyse aangegeven. Aan deze eigenschappen dient vervolgens een bepaalde waarde (+, - of +/-) worden gegeven.

In de gekozen multi criteria komen alle eigenschappen van de C-bron terug.

Toelichting multi criteria:

- kosten (EUR/kg CZV);
- mogelijk heeft de olieprijs invloed op de prijs van de C-bron. Deze invloed dient zo mogelijk met de leverancier te worden ingeschat;
- stolpunt boven -10 graden Celsius is van belang zodat de C-bron gedurende het hele jaar ingezet kan worden;
- corrosiviteit, explosiviteit en toxiciteit is belangrijk in verband met de bedrijfsvoering zoals; de te nemen veiligheidsmaatregelen en de noodzakelijk aanpassingen (investeringen) in de opslagfaciliteiten en doseerapparatuur;
- de BZV/CZV ratio is een belangrijke makkelijk te bepalen indicatie voor de biologische beschikbaarheid. Tegelijkertijd kan met de BZV/CZV ratio in combinatie met het CZV gehalte het aangevoerde BZV1 en BZV5 gehalte bepaald worden. Dit is indirect een maat voor de benodigde transport beweging aangezien het uiteindelijk gaat om het aangevoerde biologisch beschikbare CZV. Daarmee is dit dus ook een maat voor de duurzaamheid, naast de herkomst van de C-bron;
- er zijn sterke aanwijzingen dat de kans op schimmelgroei op een discontinu filter toeneemt bij een complexere C-bron. Dit is van invloed op de procesvoering van het filter;
- wanneer de C-bron een restroom/opgewerkt afvalproduct is vanuit een industrie is er sprake hergebruik van een afvalproduct, dit is een maat voor de duurzaamheid.

In onderstaande tabel is een overzicht gegeven voor de opzet van een protocol.

TABEL II.1

MULTI CRITERIA ANALYSE VOOR EEN SNELLE C-BRON SELECTIE.

Parameter	Weegfactor	Naam C-bron
Kosten in categorie 1, 2 of 3		
Invloed olieprijs op kosten ¹		
Stolpunt (> -10°C)		
Viscositeit		
Corrosiviteit		
Explosiviteit		
Toxiciteit		
BZV5/CZV ratio		
BZV1/CZV ratio		
Kans op schimmelgroei		
N, P en zware metalen		
CZV gehalte		
Afvalproduct		
CO ₂ footprint		
Leveringszekerheid		
TOTAAL		

TOELICHTING INVULLEN TABEL

- kosten categorie 1 wordt beoordeeld met een +, categorie 2 met een 0 en categorie 3 met een -;
- wanneer er geen invloed is van de olieprijs op de C-bron wordt deze C-bron beoordeeld met een +, wanneer er een geringe invloed is wordt de C-bron beoordeeld met een 0 wanneer de olieprijs een grote invloed heeft op C-bron kosten, zoals methanol, dan wordt deze beoordeeld met een -;
- wanneer het stolpunt lager is dan -10 oC wordt de C-bron beoordeeld met een +, anders met een -;
- wanneer de viscositeit van de C-bron hoog is (slecht verpompbaar) wordt deze beoordeeld met een -, anders met een +;
- wanneer de C-bron corrosief is wordt deze beoordeeld met een -, anders met een +;
- wanneer de C-bron explosief is wordt deze beoordeeld met een -, anders met een +;
- wanneer de C-bron toxisch is wordt deze beoordeeld met een -, wanneer de C-bron irriterend is wordt deze beoordeeld met een 0, wanneer de C-bron niet irriterend en niet toxisch is wordt deze beoordeeld met een +;
- wanneer de BZV(1of 5)/CZV ratio ligt tussen de 0,9 en 1,0 wordt deze beoordeeld met een +. Wanneer de BZV/CZV ratio ligt tussen de 0,8 en 0,9 wordt deze beoordeeld met een 0, wanneer de BZV/CZV ratio < 0,8 wordt deze beoordeeld met een -;
- wanneer de C-bron vervuilingen bevat in de vorm van een N, P en/of zware metalen wordt deze beoordeeld met een -, wanneer de C-bron geen vervuilingen bevat wordt deze beoordeeld met +. Wanneer de C-bron vervuilingen bevat dient er altijd een berekening gemaakt te worden of deze vervuilingen van invloed zijn op het effluent en/of biologisch proces;

- wanneer het CZV gehalte > 1.500.000 mg/l wordt deze beoordeeld met een +, wanneer het CZV gehalte ligt tussen 1.000.000 en 1.500.000 mg/l wordt de C-bron beoordeeld met een 0, wanneer het CZV gehalte < 1.000.000 mg/l wordt de C-bron beoordeeld met een -;
- wanneer de C-bron een (opgewerkt)afvalproduct is wordt deze beoordeeld met een + anders met een -;
- wanneer het product een lage leveringszekerheid heeft (bij slechts een leverancier te verkrijgen en/of afvalproduct) wordt deze beoordeeld met een -, anders met een +;
- wanneer de C-bron op basis is van een fossiele brandstof zoals aardgas wordt deze beoordeeld met een -, anders met een +;
- elk criterium heeft in deze tabel dezelfde wegingsfactor. Dit kan echter per waterschap verschillen. In dat geval kan er voor bepaalde eigenschappen een wegingsfactor worden ingevuld. Zoveel plussen/minnen worden vervolgens ingevuld.

Vervolgens worden de plussen en de minnen bij elkaar opgeteld. Een + staat voor 1, een ++ staat voor 2, een min staat voor -1 en een 0 staat voor 0 etc.

BIJLAGE 3

AUTOTROFE DENITRIFICATIE

1 INLEIDING

1.1 ACHTERGROND

Door de Europese Kaderrichtlijn Water (KRW) zullen er voor een aantal rioolwaterzuiveringen (rwzi's) strengere effluenteisen komen. Om in 2015 te kunnen voldoen aan de KRW, is er onder andere verdergaande stikstofverwijdering nodig. Om de gewenste stikstof effluentconcentratie te behalen is in veel gevallen een extra zuiveringsstap nodig voor verdergaande denitrificatie. Hiervoor is bij heterotrofe denitrificatie een externe koolstofbron (C-bron) nodig. Meestal wordt uitgegaan van methanol, maar er worden ook andere alternatieven, zoals bijvoorbeeld azijnzuur, toegepast.

Het gebruik van een externe C-bron leidt tot extra kosten en scoort negatief bij de beoordeling op duurzaamheidsaspecten (onder andere: energie, CO₂ balans, chemicaliëngebruik, etc.). In een aantal gevallen zijn veiligheidsmaatregelen noodzakelijk. Methanol is bijvoorbeeld 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. Methanol heeft daarom vaak een slecht imago.

Een alternatief voor heterotrofe denitrificatie is autotrofe denitrificatie. Deze duurzame en innovatieve techniek wordt nog nauwelijks toegepast in Nederland en is zeer interessant. In deze denitrificatietechniek is namelijk helemaal geen C-bron nodig, maar wordt elementair zwavel als elektronendonor gebruikt. Daardoor ontstaat een gunstige Ausgangssituatie voor de evaluatie van de duurzaamheidsaspecten. Omdat er geen C-bron nodig is, levert deze techniek mogelijk ook kostenbesparing op.

1.2 LEESWIJZER

Eerst zal ingegaan worden op het theoretische verschil tussen de verschillende vormen van denitrificatie. Daarna zal er verder worden ingegaan op denitrificatie met behulp van zwavel (autotrofe denitrificatie). Vervolgens zal er een vergelijking gemaakt worden tussen heterotrofe denitrificatie en autotrofe denitrificatie met behulp van zwavel. Tot slot worden referenties en referentieonderzoeken genoemd.

2 THEORIE DENITRIFICATIE

Nitraatverwijdering kan door middel van heterotrofe of autotrofe bacteriën plaatsvinden. Heterotrofe bacteriën gebruiken organische stoffen om hun celwand mee op te bouwen, terwijl autotrofe bacteriën CO₂ of HCO₃ als koolstofbron gebruiken.

In anoxische omstandigheden wordt nitraat als oxidator gebruikt. Nitraat zal in deze redoxreactie dus elektronen opnemen terwijl de reductor elektronen zal afstaan. De energie die daarbij vrijkomt wordt gebruikt in de mitochondriën van de cellen.

Als reductor wordt in het geval van de heterotrofe bacteriën organisch materiaal (CZV) gebruikt. Een voorbeeld van een reductor is methanol of azijnzuur. Terwijl in het geval van autotrofe bacteriën bijvoorbeeld zwavel als reductor kan worden gebruikt.

3 AUTOTROFE DENITRIFICATIE MET BEHULP VAN ZWAVEL

3.1 PROCESOMSTANDIGHEDEN

De nitraatverwijdering met behulp van autotrofe bacteriën die zwavel als reductor gebruiken, wordt beschreven met de volgende reactie:



In deze reactie is weergegeven dat theoretisch 1 mol nitraat (62 g/mol) wordt uitgewisseld voor 1,1 mol sulfaat (96 g/mol). Daarnaast valt op dat er weinig biomassa groei plaatsvindt. In de ideale situatie wordt stoichiometrisch 1 mg nitraat omgezet in 1,7 mg sulfaat.

Denitrificatie met behulp van zwavelpellets vindt plaats met de bacterie *Thiobacillus denitrificans*. De optimale pH voor denitrificatie met behulp van zwavel ligt tussen 6,2 en 7. Zoals weergegeven in de reactievergelijking is denitrificatie met behulp van zwavel een sterk verzurende reactie. De pH dient op peil gehouden te worden. Dit kan bij een zwavelbed of zwavel/kalksteenbed gedaan worden met behulp van de bufferende werking van calciumcarbonaat (hoofdbestanddeel in kalksteen) eventueel aangevuld met nog een andere buffer zoals magnesiumoxide. Calciumcarbonaat functioneert in dit proces tegelijkertijd als koolstofbron. Verdere C-brondosering is niet nodig.

Verder is van belang is dat er voldoende fosfaat aanwezig is. Voldoende fosfaat is essentieel voor de groei van bacteriën. Ook dient er zo min mogelijk opgelost stikstofgas en/of zuurstof in het water aanwezig te zijn. Door te veel opgelost stikstofgas kan in de kalkzandsteenreactor oververzadiging optreden met stikstofgas. Dit heeft tot gevolg dat er verstoppingsverschijnselen en/of kortsluitstromen zouden kunnen optreden in het zwavel/kalksteenbed. Te veel zuurstof heeft een hogere biomassaproductie tot gevolg met als mogelijk gevolg dat niet het gehele zwavel/kalksteenbed benut kan worden voor denitrificatie.

Sulfidevorming is een ongewenste nevenreactie die plaats kan vinden wanneer acetaat en/of andere carbonzuren (bijvoorbeeld door afbraak van celmateriaal) aanwezig zijn. Die worden gevormd wanneer er sprake is van anaërobe omstandigheden. In algemene zin zal dit bij nabehandeling van effluent niet snel optreden, omdat water uit nabezinktanks veelal een zuurstofgehalte heeft van meer dan 2 mg/l. Tevens kunnen anaërobe omstandigheden vermeden worden door een voldoende hoge nitraatbelasting toe te passen ter voorkoming van anaërobe omstandigheden.

Zoals weergegeven in de reactievergelijking zal het sulfaatgehalte toenemen. Wanneer effluent direct of indirect richting zee zal stromen is dit geen probleem. Sulfaat is met gemiddeld 2700 mg/l in het zeewater aanwezig (BINAS), en dus een natuurlijke stof in zeewater. De MTR-waarde voor sulfaat in zoet water is 100 mg/l². Voor iedere omgezette mg NO₃ ontstaat er ongeveer 1,7 mg SO₄.

2 Zie compendium 'rwzi-effluent als bron voor ander water' 2001-14, SO₄ gemiddelde in rwzi effluent is 60 - 110 mg SO₄/l

Voor nabehandeling betekent dit, uitgaande van een verwijdering van 5 mg/l N – NO₃, dat er 38 mg/l SO₄ ontstaat. Bij een voldoende lage concentratie aan sulfaat in het influent is deze toepassing ook bij directe of indirecte lozing op zoet oppervlakte water toepasbaar.

De samenvatting van de procesomstandigheden voor autotrofe denitrificatie met behulp van zwavel is weergegeven in tabel 3.1.

TABEL 3.1 PROCESOMSTANDIGHEDEN ZWAVELDENITRIFICATIE

parameter	waarde
bacterie	thiobacillus denitrificans
pH	tussen 6,2 en 7
buffering bij een zwavel/kalksteenbed	kalksteen eventueel aangevuld met MgO
C-bron	kalksteen, CO ₂
P	dient voldoende aanwezig te zijn in influent
nitraatbelasting	ongeveer 40 g NO ₃ ⁻ /m ³ .h ter voorkoming van sulfide vorming ¹

Deze waarden zijn vastgesteld bij hoge nitraat ingangconcentraties (drinkwaterbehandeling) van rond de 80 – 90 mg/l.

3.2 DIMENSIONERING

Autotrofe denitrificatie met behulp van zwavel kan uitgevoerd worden als zwavelbed of bij voorkeur als zwavelbed in combinatie met kalksteen. Ontwerpcriteria tussen deze beide systemen zijn nagenoeg gelijk. De dimensionering van het zwavel/kalksteenbed is weergegeven in tabel 3.2.

TABEL 3.2 DIMENSIONERING ZWAVEL/KALKSTEENBED (LANGZAAM BEDFILTRATIE)

parameter	waarde
volume verhouding zwavel/kalksteen	1:2
massaverhouding zwavel/kalksteen ¹	1:2,7
opstarttijd na enting	ongeveer 1 week
zwavelgranulaat	3 – 6 mm
kalksteengranulaat	2,5 – 4 mm
filtratiesnelheid	0,8 – 1 m/h
looptijd	20 – 100 dagen

¹ Wanneer bedhoogte lager wordt kan er aangevuld worden met dezelfde verhouding zwavel/kalksteen

4 VERGELIJKING/ RESULTATEN

Een kwalitatieve vergelijking tussen heterotrofe denitrificatie en autotrofe denitrificatie met behulp van zwavel wordt weergegeven in tabel 4.1. In deze tabel zijn gegevens opgenomen voor heterotrofe denitrificatie toegepast bij effluentpolishing en zijn praktijkwaarden van autotrofe denitrificatie weergegeven toegepast bij bereiding van drinkwater.

TABEL 4.1 VERGELIJKING HETEROTROFE DENITRIFICATIE EN AUTOTROFE DENITRIFICATIE MET BEHULP VAN ZWAVEL

parameter	eenheid	heterotrofe denitrificatie bij effluentpolishing	streefwaarden autotrofe denitrificatie bij effluentpolishing	praktijkwaarden autotrofe denitrificatie met behulp van zwavel in drinkwaterbereiding
nitraatverwijdering	[mg/l]	8 → 2	8 → 2	60 – 100 → 5 – 15
filtratiesnelheid	[m/h]	10 – 15	2 – 5	0,8 – 1,0
toepasbaarheid	[-]	op alle rwzi's	afhankelijk van sulfaat concentraties in influent	afhankelijk van directe of indirecte sulfaatnorm
beheersing proces	[FTE]	0,2	0,2	0,2
C-brondosering	[-]	ja	nee	nee
bedhoogte	[m]	2,0 – 2,5	2,0 – (2,5 – 5) ¹	2,0 – 2,5
spoelcyclus	[dagen]	0,5 – 1,0	1,0 – 2,0 ²	100 – 20

¹ Met hogere bedhoogte tot 5 m is er mogelijk een hogere filtersnelheid te behalen.

² Afhankelijk of er met hetzelfde filter ook zwevende stof verwijderd dient te worden hoeft er veel minder gespoeld te worden, met name omdat er nagenoeg geen slibgroei plaatsvindt.

Een multi criteria analyse voor heterotrofe denitrificatie en autotrofe denitrificatie met behulp van zwavel is weergegeven in tabel 4.2.

TABEL 4.2 KWANTITATIEVE VERGELIJKING HETEROTROFE DENITRIFICATIE EN AUTOTROFE DENITRIFICATIE MET BEHULP VAN ZWAVEL

parameter	heterotroof	autotroof met behulp van zwavel
investeringskosten	+	-
kosten chemicaliën	--	++
overige operationele kosten	--	++
afhankelijkheid olieprijs	--	++
beheersbaarheid	-	++
nitraatverwijdering	+	+
sulfaattoename in effluent	0	--
zwevende stofverwijdering	++	++
duurzaamheid	--	++
toepasbaarheid	+	[?]

[++] = zeer gunstig, [+] gunstig, [+/] niet gunstig, niet ongunstig, [-] ongunstig, [-] zeer ongunstig

5 TOEPASSINGSMOGELIJKHEDEN/ONDERZOEKSVORSTEL

5.1 TOEPASSINGSMOGELIJKHEDEN

Op de rwzi's Leiden Zuid-West en Horstermeer is onderzoek gedaan naar onder andere verdergaande nitraatverwijdering met filtratietechnieken. (heterotrofe denitrificatie). Met als nadeel, voor wat betreft duurzaamheid en kosten, de noodzakelijke C-bron dosering.

Een inschatting voor een full-scale filterinstallatie voor de rwzi Horstermeer is weergegeven in tabel 5.1. Hieruit blijkt dat de jaarlijkse kosten in dezelfde orde van grootte liggen voor de twee denitrificatie systemen. Voor autotrofe denitrificatie is wel meer filtratieoppervlak nodig. De investeringskosten voor autotrofe denitrificatie zullen daarom hoger uitvallen. Om meer inzicht te krijgen in de kosten voor heterotrofe en autotrofe denitrificatie en hoe deze zich verhouden is onderzoek nodig.

TABEL 5.1 VERGELIJKING JAARLIJKSE KOSTEN HETEROTROFE EN AUTOTROFE DENITRIFICATIE

parameter	eenheid	heterotroof	autotroof
i.e	[-]	175.000	175.000
gemiddeld debiet (24 h)	[m ³ /h]	1000	1000
gemiddelde filtratiesnelheid	[m/h]	12,5	3,5 ¹
oppervlakte	[m ²]	80	285 ¹
hoogte	[m]	2	2 ¹
volume	[m ³]	160	570
vervanging na	[j]	5	5
influent concentratie NO ₃ -N	[mg/l]	10	10
effluent concentratie NO ₃ -N	[mg/l]	2	2
vracht te verwijderen NO ₃ -N	[kg/d]	192	192
doseerverhouding	[g CZV/g NO ₃ -N]	4,5	-
C-bron noodzakelijk	[kg/j]	262.150	-
S-noodzakelijk	[kg/j]		176.500
S-noodzakelijk	[m ³ /j]		92
CO ₂ uitstoot	[kg/j]	359.150	p.m. ³
zand	[E]	21.440 (a 140 E/m ³)	-
jaarlijkse kosten zwavel	[E]		56.500 ² (EUR 320/1000 kg)
jaarlijkse kosten kalksteen (volume verhouding 1:2)	[E]		32.000 (a 125 E/m ³)
jaarlijkse kosten filtermateriaal	[E/j]	5.300	88.500
totale kosten C-bron	[E/j]	41.950 (a 0,17 E/kg ⁴)	-
totale jaarlijkse kosten	[E/j]	63.400	88.500

- 1 Deze waarden zullen verder onderzocht moeten worden voor de toepassing van effluentpolishing. Afhankelijk van de onderzoeksresultaten kan er voor een hogere filtersnelheid gekozen worden eventueel in combinatie met een hoger filter en een kleiner oppervlak.
- 2 Telefonische afgegeven prijsindicatie 2 – 5 mm afleveren per vrachtauto voor maart 2009 www.cs-additive.de.
- 3 Door zuurreactie met CaCO₃ komt CO₂ vrij. Afhankelijk van de bron van CaCO₃ is dit lang of kort cyclisch CO₂.
- 4 Prijspeil methanol november 2009

Bij bovenstaand rekenvoorbeeld bedragen de extra investeringskosten voor het grotere autotrofe filter M€ 1,5 – 2,5, resulterend in k€ 125 – 250 per jaar extra kapitaalkosten. Voor de heterotrofe denitrificatie geldt dat jaarlijkse lasten voor een belangrijk deel bepaald worden door de kosten voor de C-bron. In dit geval is uitgegaan van methanol en deze is afhankelijk van de olieprijs. Zo was de prijs voor methanol in 2008 bijna 3 maal hoger dan in november 2009.

De uitwisseling van nitraat in het effluent tot sulfaat is ongeveer 1 g : 1,7 g. Voor nabehandeling betekent dit, uitgaande van een verwijdering van 5 – 8 mg/l N – NO₃ dat er 38 – 61 mg/l SO₄ ontstaat. De gemiddelde sulfaatconcentratie in het influent is 60 – 110 mg/l is. Deze techniek is in potentie mogelijk. De sulfaatconcentratie in het te behandelen water moet om deze reden wel voldoende laag zijn en de sulfaat effluentnormen (mede afhankelijk van locatie) voldoende ruim.

5.2 OVERWEGINGEN

De C-bron die gedoseerd wordt komt direct of indirect als CO₂gas in de atmosfeer terecht. Wanneer er geen C-bron wordt gedoseerd, wordt in het geval van Horstermeer de CO₂uitstoot met ongeveer 359 ton per jaar teruggedrongen. Daartegenover staat dat ook bij autotrofe denitrificatie een bepaalde hoeveelheid(?) CO₂vrijkomt.

In de toekomst zou in principe de sulfide die in de gistingstank wordt gevormd on-site omgezet kunnen worden in elementair zwavel. Daarmee zou een klein deel van de benodigde zwavelpellets voor het zwavelbedfilter worden gevormd.

Het filtermateriaal wordt bij autotrofe denitrificatie gebruikt als grondstof. Dit kan van invloed zijn op de hydraulische werking van het filter.

6 REFERENTIES

Denitrificatie met behulp van zwavel is 6 jaar lang in Nederland (pompstation Dr. Van Heek / Montferland) onderzocht voor de toepassing van drinkwaterbereiding. Na deze 6 jaar is er enkele jaren een full-scale installatie in bedrijf geweest met een capaciteit van ongeveer 100 m³/h. (1)(2)(3)

In Nederland staan er bij dierentuin Burgers Zoo in Arnhem een aantal denitrificatie filters waarbij autotrofe denitrificatie wordt toegepast met behulp van zwavel. Er is hier weinig aanvullende informatie over. Er wordt gestreefd naar een nitraatwaarde in het effluent van 10 mg/l. Deze waarde wordt behaald.

Naast enkele buitenlandse studies op labschaal zijn er echter geen ervaringen waarin dit proces full-scale gebruikt wordt voor nabehandeling van effluent voor vedergaande stikstof(nitraat) verwijdering. (4)(5)(6).

7 LITERATUURLIJST

- 1 Twee jaar praktijkervaring met kalksteen / zwavel denitrificatie; Vakblad H₂O; F. Schoonenberg, B.J. Mijnaerends, J.P. van der Hoek; 1994.
- 2 Onderzoek naar optimalisatie van het zwavel/kalksteen denitrificatie proces door het toepassen van een variabele belasting; Kiwa; J.P. van der Hoek, W.A.M. Hijnen; 1991.
- 3 Biologische nitraatverwijdering; Kiwa N.V; J.W.N.M. Kappelhof; 1996 (ISBN 90-74741-13-4).
- 4 Autotrophic Denitrification with Elemental Sulphur in Small-Scale Wastewater Treatment Facilities; Environmental Technology; Kuai L.1, Verstraete W.1; 1999.
- 5 Evaluation of sulfur-based autotrophic denitrification; Department of Civil Engineering, University of Nebraska-Lincoln at Omaha Campus, Omaha; D.G. Lampe and T.C. Zhang.
- 6 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; Tian C. Zhang* and David G. Lampe; 1999.

