



Anneke Abrahamse, Kiwa Water Research
Weren de Vet, Oasen
Petra Scholte, Waternet
Bas Heijman, Kiwa Water Research / TU Delft

Toepassing zeolieten voor verwijdering ammonium bij de drinkwaterzuivering

Bij meer dan 60 procent van de drinkwaterproductiebedrijven heeft het ruwe water een ammoniumgehalte dat boven de drinkwaternorm van 0,2 mg/l ligt. Bij grondwater gaat de aanwezigheid van ammonium vaak samen met die van methaan en ijzer- en/of mangaan. Methaan wordt grotendeels fysisch verwijderd door beluchting; de rest wordt door methanotrofe bacteriën omgezet tijdens snelfiltratie. Ammonium, ijzer en mangaan worden normaal gesproken ook in snelfilters verwijderd, waarbij het ammonium wordt omgezet door nitrificerende bacteriën. De omzetting van methaan en ammonium leidt tot vorming van biomassa. Deze hoopt op in de snelfilters en wordt gedeeltelijk door terugspoelen verwijderd. Bij sommige grondwaterzuiveringen is snelfiltratie de laatste zuiveringsstap; in dat geval kan biomassa uitspoelen naar het reinwater en in het distributienet terechtkomen, waar het mogelijk leidt tot groei van *Aeromonas* of *Legionella*¹⁾. Verwijdering van ammonium op een andere wijze biedt daarmee wellicht mogelijkheden voor het verhogen van de biologische stabiliteit. Het is daarom interessant aanvullende technieken voor ammoniumverwijdering te zoeken. Eén van de mogelijkheden is ionenwisseling met zeolieten.

Bepaalde zeolieten werken als kationwisselaars en verwijderen tamelijk specifiek ammonium; zij zouden kunnen dienen als fysisch-chemische (voor)behandeling. Een fysisch-chemische verwijdering zou ook nuttig kunnen zijn bij incidentele situaties waar de biologische ammoniumverwijdering moeizamer verloopt, bijvoorbeeld bij oppervlaktewaterwinningen bij een lage watertemperatuur. Om de toepassingsmogelijkheden van zeolieten voor ammoniumverwijdering te verkennen is een haalbaarheidsstudie verricht. Hiervoor zijn casussen ingebracht door Oasen en Waternet en zijn labexperimenten uitgevoerd. Hieruit blijkt dat de meerkosten van zeolietfiltratie beperkt zijn als het een gewone snelfiltratiestap kan vervangen. Het regenereren van de zeolieten en mogelijkheden voor hergebruik van het regeneraat moeten verder worden uitgewerkt.

Grondwater Oasen

Op pompstation Reijerwaard van Oasen in Ridderkerk wordt op dit moment grondwater

gezuiverd tot drinkwater met het volgende zuiveringsschema: cascadebeluchting, droogfiltratie, beluchting, droogfiltratie, pelletontharding, snelfiltratie, actieve koolfiltratie en UV. Ammonium komt in het grondwater gedurende het hele jaar in een hoge concentratie voor (gemiddeld 9 mg/l). De bedrijfsnorm van Oasen voor ammonium in het reine water bedraagt 0,1 mg/l. Bij incidentele piekproductie is dit niet altijd te realiseren. Door het gebruik van zeolieten kunnen deze pieken wellicht worden opgevangen.

In deze studie zijn de volgende twee opties bestudeerd: zeoliet als poederdosering aan het opgepompte water of het water na de eerste snelfilters én een zeolietfilter na het eerste snelfilter. Bij het verzameld filtraat van het eerste snelfilter wordt een ammoniumconcentratie van 3 mg/l aangenomen.

Oppervlaktewater Waternet

In de waterleidingplas te Loenderveen wordt grondwater uit de Bethunepolder verzameld. Dit water ondergaat de volgende

behandeling in Loenderveen en na transport op zuiveringsstation Weesperkarspel: vlokvorming, sedimentatie, waterleidingplas, snelfiltratie, ozonisatie, ontharding, biologische actieve koolfiltratie en langzame zandfiltratie. De ammoniumconcentratie in het influent van de snelfilters is in de zomer laag (0,2 mg/l) om in de winter toe te nemen tot boven 1 mg/l. Mede gezien de lage watertemperatuur is de nitrificatie in die periode kritisch. Een aangepaste bedrijfsvoering (onder andere fosforzuurdosering bij lage watertemperatuur) dient te worden toegepast om de gewenste ammoniumafbraak te kunnen waarborgen. De ammoniumconcentratie blijft hiermee onder de drinkwaternorm.

Bij de zuivering in Loenderveen en Weesperkarspel kunnen zeolieten op de volgende manieren worden ingezet: als een apart zeolietfilter direct na de snelfiltratiestap in Loenderveen én als laag op de langzame zandfilters. Bij de berekeningen aan deze casus is als ammoniumconcentratie van het influent 0,3 mg/l genomen, dat met de

behandeling moet worden teruggebracht tot maximaal 0,04 mg/l.

Capaciteit ionenwisseling

Looptijden van zeolietfiltratie zijn berekend in de modelomgeving Stimela. De benodigde parameters, K en n uit de Freundlich adsorptie-isotherm werden voor beide watertypes afzonderlijk bepaald in batchexperimenten (zie afbeelding 1). Vanwege de relatief lagere ammoniumconcentratie in het water uit Loenderveen bestaat meer competitie met de andere kationen dan in de casus van Oasen. Hierdoor is de adsorptie van ammonium per gram zeoliet lager dan bij het water van Oasen. De selectiviteit van verschillende kationen voor clinoptiloliet (het gebruikte zeoliet) neemt af in de volgorde: $Cs > Pb > NH_4 > K > Na > Cd > Ca > Fe > Mg$. Hoewel de selectiviteit van de meest voorkomende ionen in water lager is dan die van ammonium, worden toch behoorlijke hoeveelheden van deze kationen uitgewisseld, omdat ze in hogere concentraties aanwezig zijn dan ammonium. Dit is in tabel 1 te zien voor kalium, calcium en magnesium.

Tabel 1: Adsorptie van kationen op clinoptiloliet (4 g zeoliet/l), bepaald in een erlenmeyer.

	ion start-concentratie (mg/l)	evenwichtsconcentratie (mg/l)
NH_4^+	3,0	1,1
K^+	9,7	3,0
Ca^{2+}	130	86
Mg^{2+}	23	20

Zeolieten zijn mineralen met een poreuze structuur. Zo'n 50 à 60 verschillende soorten natuurlijke zeolieten zijn te onderscheiden die op uitgebreide schaal worden gedolven op vele vulkanische plaatsen ter wereld. Daarnaast bestaan inmiddels meer dan 100 synthetische zeolieten, die onder andere worden gebruikt in wasmiddelen en als katalysator in de petrochemische industrie. Zeolieten zijn aluminosilicaten met een open structuur waarin kationen kunnen worden gebonden. Afhankelijk van de grootte van de holtes zullen sommige ionen wel en andere niet door de zeolieten kunnen worden opgenomen. De ionen zijn niet sterk gebonden, zodat zeolieten als ionenwisselaar kunnen worden gebruikt. Drie veel gebruikte typen zeoliet voor ammoniumverwijdering zijn clinoptiloliet, phillipsiet en mordeniet. De drie typen verschillen in de ordening van de kristalroosters, waardoor de poriediameters verschillend zijn. Voor toepassing in de waterzuivering blijkt clinoptiloliet het meest geschikte type vanwege de goede verhouding tussen de ammoniumadsorptie en de slijtvastheid.



Poederzeolietdosering

In de casus van Oasen is aangenomen dat na het eerste snelfilter de ammoniumconcentratie circa 3 mg/l bedraagt (bij pieken kan dit overigens hoger zijn). Bij een gewenste effluentconcentratie van 0,1 mg/l kan met behulp van de adsorptie-isotherm worden berekend dat 13 gram zeoliet per liter moet worden gedoseerd. Hierbij is ervan uitgegaan dat binnen de realiseerbare contacttijd, die waarschijnlijk maximaal 20 minuten is, volledig evenwicht is ingesteld. Uit experimenten blijkt dit voor een korrelgrootte van 0,2-0,5 mm niet zo te zijn, maar bij kleinere korrelgroottes wellicht wel. Het poederzeoliet wordt afgevangen op het volgende filter en zal daar tijdens spoelen worden verwijderd. Naar verwachting is hergebruik niet mogelijk, omdat het zeoliet vervuild zal zijn met deeltjes (onder andere ijzer- en mangaanoxides). Voor dosering is bij een gemiddeld debiet van 285 kubieke meter per uur 91 ton zeoliet per dag nodig. Toepassing van poederzeolietdosering is daarmee geen reële optie.

Zeolietfiltratie

Met het model Stimela is voor de casus van Oasen de doorbraakcurve van ammonium berekend voor een twee meter dik zeolietbed met een filtratiesnelheid van 2,8 m/uur, zoals in de huidige snelfilters het geval is. Het model voorspelt dat ammonium gedurende een aantal dagen volledig wordt verwijderd, vervolgens doorbreekt en dat na negen tot 13 dagen een effluentconcentratie van 0,1 mg ammonium per liter wordt bereikt. Voor de casus van Waternet is een doorbraakcurve van ammonium berekend voor een twee meter dik filterbed en een snelheid van zes meter per uur. De looptijd bedraagt ongeveer acht dagen. Het lijkt niet mogelijk

een zodanig zeolietfilter te ontwerpen dat gedurende de gehele moeilijke (winter) periode van ongeveer 50 dagen de ammoniumconcentratie tot de gewenste waarde kan worden verlaagd zonder tussentijdse regeneratie.

Een zeolietlaag van enkele tientallen centimeters op de langzame zandfilters zou dankzij de lage filtratiesnelheid waarschijnlijk gedurende maximaal een maand ammonium kunnen adsorberen. Ook dit is echter een te korte periode. Chemische regeneratie van de zeolietlaag lijkt niet mogelijk, omdat dit het langzame zandfilter verstoort; vervanging van de laag is in de praktijk waarschijnlijk lastig uit te voeren.

Regeneratie

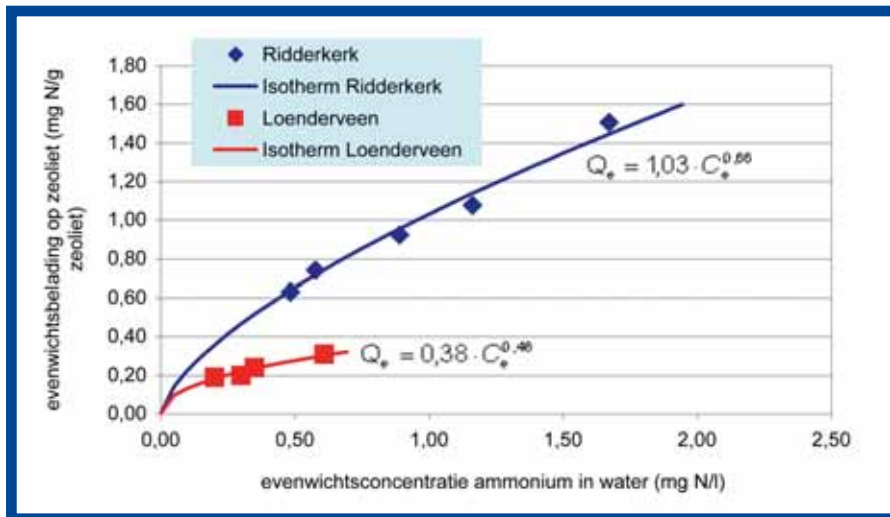
Na gemeten doorslag van ammonium kan de ionenwisselingscapaciteit worden hersteld door het zeolietbed te regenereren. Uit literatuur en kostenberekeningen blijkt dat zeolietfiltratie alleen economisch kan worden bedreven als de regeneratievloeistof wordt hergebruikt. Om ophoping van ammonium in het regeneraat te voorkomen, kan dit microbiologisch of door middel van strippen worden verwijderd. In onderzoeken naar microbiologische omzetting van ammonium werd ammonium met een zoutoplossing vrijgemaakt uit het zeoliet. Of het ammonium ook zonder zout beschikbaar kan komen voor de micro-organismen zal nader moeten worden onderzocht.

Afhankelijk van de toepassing zijn verschillende concepten denkbaar voor verwijdering van ammonium met zeolieten en regeneratie van de zeolieten:

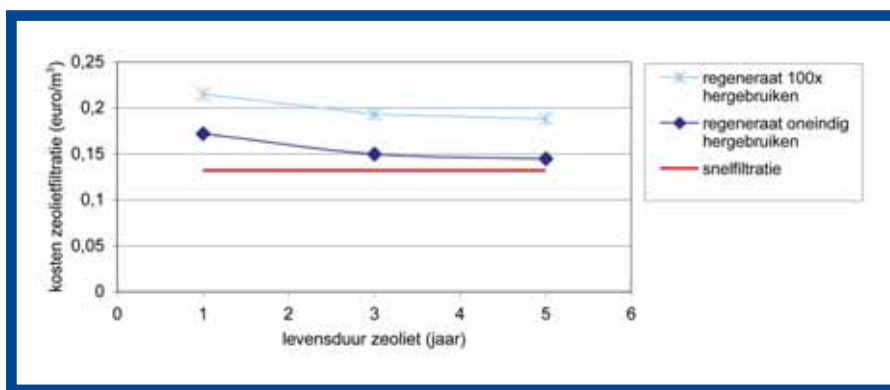
1. het opvangen van pieken gevolgd door biologische regeneratie
2. polishing gevolgd door biologische regeneratie
3. anaërobe verwijdering van ammonium gevolgd door aërobe biologische regeneratie
4. anaërobe verwijdering van ammonium gevolgd door regeneratie met $NaCl + NaOH$, waarbij ammoniak uit de regeneratievloeistof wordt gestript
5. én anaërobe verwijdering van ammonium gevolgd door directe uitblazing van ammoniak uit de kolom.

Ad 1. Gedurende korte perioden optredende ammoniumpieken kunnen door zeolieten worden afgevlakt, doordat deze ammonium snel kunnen adsorberen. Zodra de ammoniumconcentratie weer naar beneden gaat, komt ammonium (wellicht) vrij en wordt microbiologisch omgezet. Of ammonium vanzelf vrijkomt of dat daarvoor regeneratie met een zoutoplossing nodig is, is, zoals hierboven aangegeven, nog niet duidelijk.

Ad 2. Voor het verwijderen van de laatste restjes ammonium (polishing) moet ervoor worden gezorgd dat de belading van de zeolieten laag is. Dit wordt waarschijnlijk niet bereikt met een microbiologische omzetting, maar wel door een beladen filter te spoelen met een zoutoplossing. Het ammonium in de zoutoplossing kan vervolgens in een aparte reactor door micro-organismen worden



Afb. 1: Evenwicht tussen opgelost ammonium en belading van zeoliet voor de twee casussen en de daaruit berekende ionenwisselingsisothermen, bepaald met verzameld voorfilteraat uit Ridderkerk en synthetisch water met een ionensamenstelling vergelijkbaar met snelfiltraat uit Loenderveen (11°C, zeolietkorrel diameter 0,5-1,0 mm). Q_e = evenwichtskoncentratie van ammonium geadsorbeerd door het zeoliet (in mg/g), C_e = evenwichtskoncentratie van ammonium in de oplossing (in mg/l).



Afb. 2: Kosten van zeoliefiltratie op pompstation Reijerwaard te Ridderkerk ten opzichte van (enkele) snelfiltratie, bij honderd maal en oneindig hergebruik van het regeneraat.

omgezet, mits de zoutconcentratie niet te hoog is. Door de zeoliefilters afwisselend te regenereren, kan een continue microbiologische regeneratiebehandeling worden gerealiseerd. De biologische regeneratie kan uitgevoerd worden als nitrificatiesysteem (filter of slib) of gecombineerd worden met denitrificatie in bijvoorbeeld Annamox. In het laatste geval wordt NH_4 geheel omgezet in N_2 -gas en hoeft geen NO_3 te worden geloosd.

Ad 3. In dit nieuwe concept wordt het zeoliefilter anaëroob bedreven en aëroob geregenereerd in een nitrificatiefase. De nitrificerende micro-organismen zijn inactief tijdens de anaërobe adsorptiefase, maar worden weer actief tijdens de beluchte nitrificatiefase. Door recirculatie kan desgewenst waterverlies worden geminimaliseerd. Onderzekerheden in dit concept zijn de desorptiesnelheid van ammonium tijdens de aërobe fase en de overleving en herstelduur van de gewenste micro-organismen.

Ad 4. Wanneer ammonium in een eerste (anaërobe) zuiveringsstap met zeolieten uit het anaërobe grondwater wordt verwijderd, hoeft het merendeel van het ammonium niet meer biologisch te worden omgezet. Hierdoor wordt minder biomassa gevormd in de zuivering. De zeolieten worden chemisch

geregenereerd met NaCl in basische oplossing, waarbij ammonium vrijkomt door uitwisseling met natriumionen. Door de hoge pH wordt ammonium omgezet in ammoniak. Dit kan vervolgens worden verwijderd in een striptoren, waarna de regeneratievloeistof weer opnieuw kan worden gebruikt. Om het water anaëroob te houden, moet worden gewerkt met gesloten filters en ook in de striptoren mag geen zuurstof worden overgedragen naar het regeneraat. Voordat dit concept kan worden toegepast, zal moeten worden bekeken of calciumcarbonaatsneerslag een probleem vormt. Omdat bij dit concept de zeolieten worden toegepast op het ruwe water, wordt de uitwisselingscapaciteit maximaal benut. Als fysisch-chemische verwijdering van ammonium inderdaad een positief effect heeft op de biologische stabiliteit, dan is anaërobe zeoliefiltratie als eerste stap de meest gunstige optie.

Ad 5. Gelijk aan het voorgaande concept, maar misschien is het ook mogelijk ammonium vrij te maken van het zeoliet door alleen met natronloog te spoelen en vervolgens de ammoniak uit het filter te blazen. Dan is geen aparte striptoren nodig.

Om de twee laatste concepten bij de huidige productielocaties toe te passen, zouden

behoorlijke aanpassingen nodig zijn die de nodige kosten met zich meebrengen. In een nieuwe zuiveringsopzet zijn het echter reële en potentieel interessante concepten.

Kosten van zeoliefiltratie

Als de zeoliefiltratie op pompstation Reijerwaard de tweede droogfiltratiestap geheel vervangt (casus Oasen, tweede optie), bedragen de meerkosten van het gebruik van zeolieten twee eurocent per kubieke meter, bij een levensduur van het zeoliet van drie jaar of 4,5 eurocent per kubieke meter als het zeoliet jaarlijks moet worden vervangen (zie afbeelding 2). Voor Loenderveen liggen de kosten bij een zeoliefilter na de huidige snelfiltratie hoger. Aangenomen is dat met een zoutoplossing wordt geregenereerd waarbij tien bedvolumes aan regeneratievloeistof nodig is, dat honderd maal wordt hergebruikt. De kosten zitten voornamelijk in het verdampen van de vloeistof nadat het honderd maal is gebruikt. De kosten voor randapparatuur om de regeneraatstroom te kunnen hergebruiken, zijn niet meegenomen bij de berekening.

Nog te beantwoorden vragen

Bij onderzoek naar de haalbaarheid van fysisch-chemische ammoniumverwijdering met zeolieten werd geconcludeerd dat ammonium reproduceerbaar wordt verwijderd met clinoptiloliet. De adsorptiecapaciteit neemt af door de aanwezigheid van andere kationen in het te behandelen water. In beide praktijksituaties lijkt ammoniumverwijdering met zeolieten mogelijk te zijn voor enkele centen per kubieke meter geproduceerd water - in de casus Oasen geldt dit alleen bij vervanging van een snelfiltratiestap door zeoliefiltratie. Voor de oppervlaktewatercasus wegen de kosten niet op tegen de huidige bedrijfsvoering met fosforzuurdosering in koude periodes.

De belangrijkste te beantwoorden vragen liggen op het gebied van regeneratie: Kan het regeneraat langdurig worden hergebruikt of neemt daardoor de ionenwisselingscapaciteit van de zeolieten teveel af met als resultaat korte looptijden? Het antwoord hierop is bepalend voor de werkelijke kosten. Of met deze fysisch-chemische verwijdering van ammonium een verbetering van de reinwaterkwaliteit kan worden gerealiseerd in termen van biologische stabiliteit, zou nog kunnen worden onderzocht.

LITERATUUR

- 1) Van der Wielen P. (2006). Moleculaire detectie van nitrificerende en methanotrofe bacteriën in de grondwaterzuivering. Kiwa Water Research. BTO 2006.069.