

Methaanverwijdering door vacuümontgassing

IR. D. VAN DER WOERDT, WZHO

IR. R.M. SCHOTSMAN, IWACO

IR. P.J.M. MENSE, WZHO

IR. W.W.J.M. DE VET, WZHO

De N.V. Watermaatschappij Zuid-Holland Oost(WZHO) heeft op een aantal winlocaties problemen met het zuiveren van het oevergrondwater. Door het hoge methaangehalte in het water, verloopt de omzetting van ammonium in het droogfilter niet optimaal. Ook treedt in het filter overmatige groei van *Aeromonas* op. Zowel voor het rendement van het filter als voor het voorkómen van *Aeromonas* is het beter het methaan voor de behandeling in het filter te verwijderen uit het water. Het methaan kan worden verwijderd door een intensieve beluchtingstechniek toe te passen. Cascade-, toren- en plaatbeluchting en hoge-drukversproeiing komen hiervoor in aanmerking. Een methode om het methaan te verwijderen zonder dat het ruwe water in contact komt met zuurstof, is de techniek van vacuümontgassing.

Het grote voordeel hierbij is, dat er geen vervuiling (ijzeroxidatie) optreedt in het verdelingssysteem naar de droogfilters. In een experiment heeft WZHO de mogelijkheden van vacuümontgassing onderzocht. Uit de proeven blijkt dat met vacuümontgassing ongeveer 95 procent van het methaan uit het ruwe water kan worden verwijderd. Dit rendement is conform de theorie en wordt ook in een praktijkinstallatie verwacht. Om opschalingseffecten te kunnen onderzoeken is in de zomer van 1997 een proef op praktijk-schaal gerealiseerd.

Aanleiding

Sinds enkele jaren wordt binnen de WZHO onderzoek verricht naar de wijze waarop methaan, dat in het grondwater van enkele bestaande zuiveringsstations aanwezig is, kan worden verwijderd. Directe aanleiding voor dit onderzoek is het feit, dat de biologische verwijdering van ammonium in de eerste filtratiestap aanmerkelijk slechter blijkt te verlopen, als er methaan in het grondwater zit. Dit fenomeen treedt reeds op bij relatief lage methaangehaltes¹⁾. De onderzoeksresultaten hebben ertoe geleid dat op een aantal zuiveringsstations van WZHO een intensieve beluchtingstap in het bestaande proces is opgenomen. Dit leidde tot een sterke verbetering van de ammoniumomzetting in de filters.

Een apart probleem vormen die zuiveringsstations waar vanwege het hoge ammoniumgehalte droogfiltratie wordt toegepast of waar inpassing van intensieve beluchting niet mogelijk is, gezien de beschikbare ruimte of de toegestane bouwhoogte. Gebleken is namelijk, dat het toepassen van een pompfase op belucht grondwater, doorslag van ijzer in het navolgende zandfilter teweegbrengt. Ook ontstaan problemen met (ijzer-oxide)vervuiling in de leidingen en sproeiers waarmee het beluchte water over de droogfilters wordt verdeeld.

Om die redenen zijn ook methaan-verwijderingsmethoden onderzocht, waarbij het ruwe water niet in contact komt met zuurstof alvorens het de zandfilters bereikt. In dat kader is bijvoorbeeld gekeken naar de mogelijkheden van hogedruk versproeiing waarover al eerder in dit tijdschrift is gepubliceerd⁴⁾.

Principe van vacuümontgassing

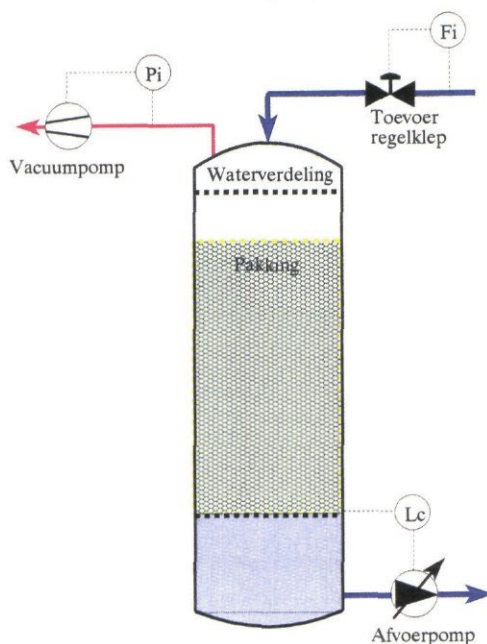
De oplosbaarheid van gasen in water is evenredig met de druk. Dit houdt in dat

methaan uit het ruwe water kan worden verwijderd door de druk te verlagen. Bij verlaging van de druk zal het methaan dat in het water is opgelost als kleine belletjes uit het water ontsnappen. Aangezien dit principe voor alle in het water opgeloste gasen geldig is, zullen naast methaan ook andere gasen, waaronder koolstofdioxide, uit het water worden verwijderd.

Het hart van een vacuümontgasinstallatie wordt gevormd door het zogenaamde vacuümvat (afbeelding 1). Met behulp van een vacuümpomp wordt dit vat, dat gedeeltelijk met pallringen (de pakking) gevuld is, drukloos gemaakt. Boven in het vat wordt het water over de pallringen versproeid. Het water stroomt via de pallringen naar beneden, waarbij het uitwisselingsoppervlak met het vacuüm belangrijk wordt vergroot en continu wordt ververst. Het methaan krijgt daarbij optimaal de gelegenheid uit het water te ontsnappen. Het wordt door de vacuümpomp naar de buitenlucht afgevoerd.

Het ontgaste water wordt onder in het vat verzameld, met behulp van een booster-pomp uit het vat gezogen en naar de zandfilters gevoerd. De aansturing van deze pomp vindt plaats met behulp van een niveau-regeling in het vat. Omdat het water bij deze zuiveringsstap niet met lucht in contact is geweest en dus nog geen zuurstof bevat, kan het zonder problemen door het bestaande sproeinnet over de droogfilters worden verdeeld. De ontgassingsinstallatie is dan ook vrij eenvoudig in een bestaande zuivering in te bouwen.

Afb. 1: Principe vacuümontgassing. (LC = niveau regelaar, Fi = debiet meter, Pi = druk meter).



Theorie vacuümontgassing

Op basis van onderstaande formules kan het theoretisch rendement van de vacuümontgassing als functie van de absolute druk worden berekend.

Formules

De berekening is gebaseerd op de Wet van Henry, voor elke gas i geldt:

$$p_i = H_i \cdot x_i \quad (1)$$

Hierin is H_i de constante van Henry (atm/mol/mol) (zie onderstaande tabel), x_i de concentratie van het desbetreffende gas in het water (mol/mol) en p_i de partiële druk van het gas (atm).

Tabel A: Constante van Henry

Parameter	Constante van Henry (atm/mol/mol) 10°C (indicatieve waarden)
CH ₄	29.900
CO ₂	1.070
O ₂	32.800
N ₂	66.500
H ₂ S	400

Rekening houdend met de waterdruk moet dit omgewerkt worden voor de absolute druk.

$$P \cdot Y_i \cdot (1 - Y_w) = H_i \cdot x_i \quad (2)$$

$$Y_w = \frac{P_d}{P} \quad (3)$$

Hierin is Y_i de fractie van het gas i in de gasfase, Y_w de fractie water in de gasfase, P de absolute druk en P_d de dampspanning (functie van de temperatuur).

Om met concentraties te kunnen werken moet de concentratie x_i in molen worden omgezet.

Hierbij is de volgende formule van belang.

$$x_i = \frac{\text{aantal mol stof } i \text{ in bepaald volume}}{\text{aantal mol water in hetzelfde volume}} \quad (4)$$

Dit komt overeen met de molfractie. Uitgaande van 1 liter geeft dit:

$$1 \text{ liter} = \frac{1.000 \text{ g}}{18 \text{ g/mol}} = \frac{1}{18 \cdot 10^{-3}} [\text{mol/l}] \quad (5)$$

De molfractie x_i kan worden omgezet in $x_{cw,i}$ zijnde het aantal g. van een bepaalde stof:

$$x_{cw,i} = x_i \cdot M [\text{g}] \quad (6)$$

Omzetting hiervan in concentraties (middels formule 5) geeft vervolgens:

$$x_i = \frac{x_{cw,i} \cdot 18 \cdot 10^{-3}}{M} [\text{g/l}] \quad (7)$$

Invullen in formule (2) geeft hiermee de maximale oplosbaarheid van gas i , oftewel de evenwichtsconcentratie:

$$x_{cw,i} = \frac{P \cdot Y_i \cdot (1 - Y_w) \cdot M}{H_i \cdot 18 \cdot 10^{-3}} [\text{g/l}] \quad (8)$$

De samenstelling van de gasfase kan als volgt worden berekend:

$$Y_i = \frac{x_{\text{influent},i} - x_{cw,i}}{\sum_{i=1}^n (x_{\text{influent},i} - x_{cw,i})} \cdot (1 - Y_w) \quad (9)$$

waarbij n het aantal aanwezige gassen is en x_{influent} de concentratie van het gas in het influent-water (mol/l)

$$\sum_{i=1}^n Y_i = 1 \quad (10)$$

Dus voor de situatie dat de gassen CH₄, CO₂, O₂, N₂, H₂S aanwezig zijn

$$\sum_{i=1}^n Y_i = Y_{\text{CH}_4} + Y_{\text{CO}_2} + Y_{\text{O}_2} + Y_{\text{H}_2\text{S}} + Y_w = 1 \quad (11)$$

Dit geeft bij twee gassen in het totaal vier vergelijkingen, bij drie gassen zes vergelijkingen etc.

Berekeningswijze

Het model maakt gebruik van vergelijkingen 8 en 11. Door de uitkomst van de eerste vergelijking weer als invoer voor de tweede vergelijking te gebruiken en omgekeerd kan het stelsel worden opgelost (iteratie). De iteratie wordt gestopt als de concentraties in het water, per stof, nauwelijks meer wijzigen.

Aandachtspunten

Naar mate de fractie van de te verwijderen stof kleiner is zal het verwijderingsrendement relatief hoger zijn. Het gas kan dan eenvoudiger ontwijken. Bijvoorbeeld: hoge concentraties CO₂ bevorderen het verwijderingsrendement van CH₄.

Proefinstallatie

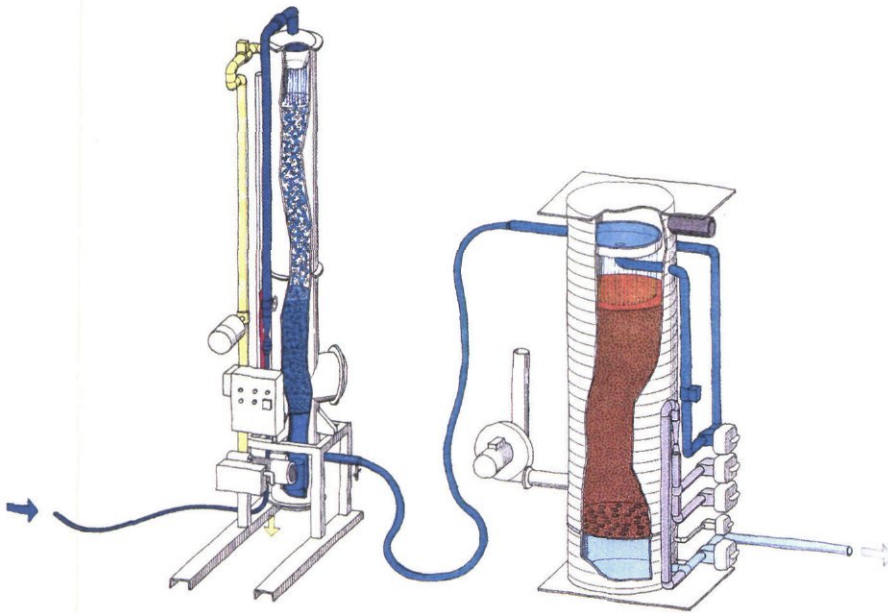
De proef-vacuümontgasser is ontworpen voor debieten tussen de 7,5 en 15 m³/h (oppervlakte belasting 60 tot 120 m/h), waarbij het mogelijk is, het vacuüm nauwkeurig in te stellen tussen de 3 en 30 kPa (30 en 300 mbar) en de valhoogte te variëren tussen de 0,2 en 3,2 meter. Afbeelding 2 toont een opengewerkte tekening van de installatie.

Het ruwe water passeert allereerst een debietmeter waar handmatig het debiet kan worden ingesteld. Daarna wordt het water aan de bovenzijde van de ontgasser ingelaten en via een gaatjesplaat verdeeld over het oppervlak. De kolom is gevuld met pallringen. Aan de benedenzijde wordt het ontgaste water afgevoerd door een in de bodem opgenomen pomp. De vacuümpomp is aangesloten aan de bovenzijde van de ontgasser. De mate van vacuüm in de ontgasser wordt geregeld door een modulerende kogelkraan in de aanzuigleiding van de vacuümpomp. Het niveau in de ontgasser kan worden ingesteld op de magneetrol niveau indicatie, die via een bypass op de ontgasser is geïnstalleerd. Op deze niveaumeter zijn ook het hoog-hoog en laag-laag alarm gemonteerd. De installatie wordt bestuurd door een kleine PLC.

Onderzoeksprogramma

Voorafgaand aan het proefonderzoek heeft een bureaustudie plaatsgevonden. In deze studie is nagegaan wat de mogelijke procesvariabelen zijn en welk verwijderingsrendement mogelijk is. Mogelijke procesvariabelen zijn de valhoogte, het pakkingsmateriaal, de oppervlaktebelasting en de toe te passen onderdruk. Uit het literatuuronderzoek bleek dat bij een valhoogte van 1,5 tot 2,0 m het rendement niet verder toeneemt, de invloed van het pakkingsmateriaal beperkt is en de oppervlaktebelasting tot circa 90 m/uur geen invloed op het rendement heeft.

Ondanks dat het toepassen van pakkingsmateriaal geen invloed zou hebben, is toch



Afb. 2: Proefopstelling vacuümontgassing.

besloten in de proefopstelling de kolom met pakkingsmateriaal te vullen (pallringen, rond 18 mm). De valhoogte is instelbaar gemaakt, aangezien die van grote invloed is op de bouw- hoogte en bouwkosten.

Op basis van de literatuurgegevens is een model opgesteld, dat gegeven een bepaalde influentkwaliteit als functie van de onder- druk, het verwijderingsrendement en de gas- samenstelling kan bepalen. De theorie van vacuümontgassing en de berekening van het theoretisch rendement is in het kader toe- gelicht. Op basis van het literatuuronderzoek en berekeningen is een onderzoeksprogramma opgesteld. De invloed van drie parameters op het rendement is onder de loep genomen:

- de valhoogte (1,0, 1,5, 2,0 en 3,0 m)
- de onderdruk (3 tot 30 kPa absoluut)
- de oppervlaktebelasting (32, 60, 90, 107 m/uur)

De volgende chemische parameters zijn hierbij onderzocht: (CH_4 , CO_2 , O_2 , HCO_3^- , pH, EGV, Ca^{2+}).

In een tweede fase is de vacuümontgasser in serie geschakeld met een droogfilter. Doel- stelling van dit onderzoek was het nagaan van de invloed op het verwijderingsrendement van het ammonium in het droogfilter (nitrificatie).

Onderzoeksresultaten

Fysisch onderzoek vacuümontgassing

Het onderzoek is in twee delen opgesplitst:

- variabele absolute druk en oppervlakte- belasting, doch vaste valhoogte van 2 m
- vaste absolute druk (5 kPa) en oppervlakte- belasting (60 m/uur), maar variabele val- hoogte

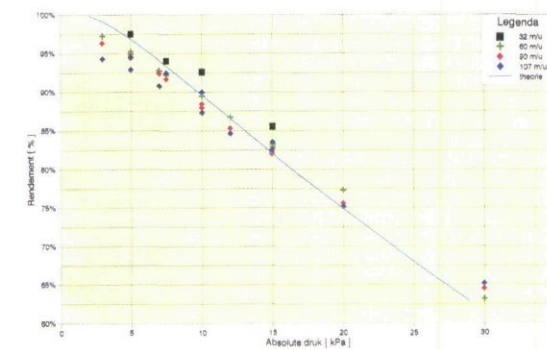
A variabele druk en oppervlaktebelasting

Het CH_4 - en CO_2 -rendement is als functie van de absolute druk en oppervlaktebelasting

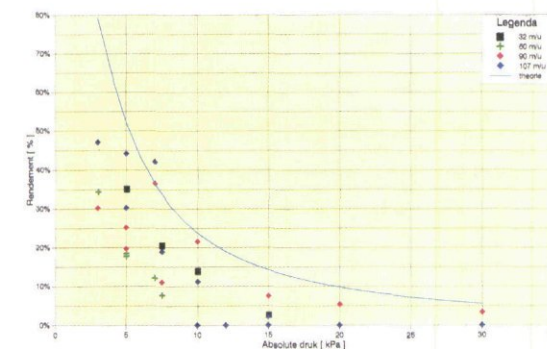
bepaald. De resultaten hiervan zijn in afbeel- ding 3 en 4 samengevat. In tabel 1 is het CH_4 rendement getalsmatig weergegeven.

Uit deze afbeeldingen kan worden opge- maakt dat:

- het CH_4 -rendement nagenoeg het theore- tisch rendement bereikt, zeker als in ogen- schouw wordt genomen dat:
- een aantal instellingen tijdens de proef varieerde (druk ongeveer 0,5 kPa, val- hoogte ongeveer 15 cm)
- het theoretisch rendement gebaseerd is op



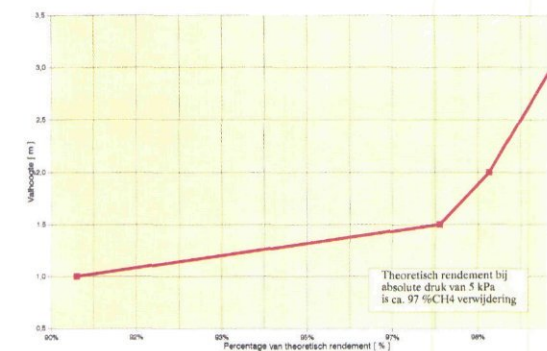
Afb. 3: CH_4 -rendement bij verschillende drukken en verschillende oppervlaktebelastingen.



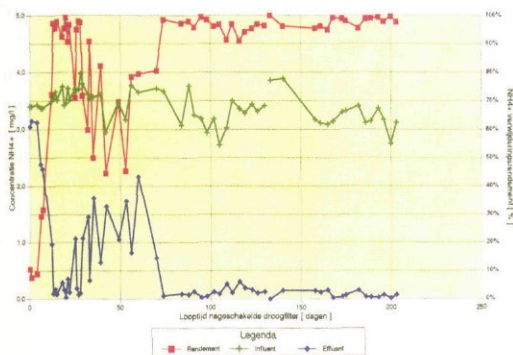
Afb. 4: CO_2 -rendement bij verschillende drukken en verschillende oppervlaktebelastingen.

Tabel 1. CH_4 -rendement bij verschillende drukken en verschillende oppervlaktebelastingen.

Oppervlakte belasting (m / uur)	Absolute druk (kPa)			
	5	7,5	10	15
32	97,5 %	94,1 %	92,6 %	85,6 %
60	94,9 %	92,2 %	89,9 %	83,3 %
90	94,6 %	91,7 %	88,4 %	82,3 %
107	94,4 %	92,4 %	89,9 %	83,5 %
theorie	96,8 %	93,3 %	89,5 %	82,0 %



Afb. 5: Invloed van de valhoogte op CH_4 - en CO_2 -rendement.



Afb. 6: Ammonium-verwijdering in nageschakeld droogfilter.

- een gemiddelde ruwwatersamenstelling - de valhoogte een zekere invloed heeft (zie onder punt B)
- de invloed van de oppervlaktebelasting bij CH_4 minimaal is;
 - het CO_2 -rendement beduidend achterblijft bij het theoretisch rendement, doch verder in verhouding het theoretisch rendement volgt. Dit wordt naar verwachting veroorzaakt door een aantal zaken (tijd tussen monsternamen en analyse, wijze van analyse, verschuivend kalkkoolzuurevenwicht)

B invloed valhoogte

In afbeelding 5 zijn de resultaten van de valhoogte proef weergegeven. Hieruit kan worden geconcludeerd dat het CH_4 -rendement pas bij een valhoogte van 1,5 tot 2 meter, 97 tot 98 procent van de waarde van het theoretische rendement bereikt.

Bij deze proef is ook gebleken, dat het CO_2 -rendement zelfs bij drie meter nog geen 70 procent van de waarde van het theoretische rendement bereikt.

Verbetering filtratie

Om het effect van de ontgassing op het rendement van een nageschakeld droogfilter te testen, is een duurproef uitgevoerd met de proef vacuümontgasser en een nageschakeld proef(droog)filter (afbeelding 2).

Getest is bij een absolute druk van 5 kPa, een valhoogte van twee meter en een debiet van $2 \text{ m}^3/\text{h}$ over de proef vacuümontgasser. De oppervlaktebelasting van het proeffilter was $3,6 \text{ m}/\text{h}$.

De resultaten (afbeelding 6) tonen dat de nitrificatie in het proeffilter, bij een influentconcentratie van tussen de 3 en 4 mg/l NH_4 , zeer snel op gang is gekomen. Het inwerken van het proeffilter is gedaan volgens het principe van recirculatie, waarbij gestart is met 35 procent vers ruwwater en 65 procent recir-

culatie water. Nitrificatie was nagenoeg volledig na 15 dagen. Daarna is in een periode van 45 dagen de recirculatie in stappen teruggebracht tot nul.

Na circa 80 dagen was de nitrificatie nagenoeg volledig, met 100 procent vers ruwwater. Dit beeld is gedurende langere tijd bevestigd. De looptijd (de periode tussen twee spoelingen) van het filter bedroeg aanvankelijk 72 uur. Door de constatering van plasvorming op het filteroppervlak is dit nader onderzocht. Een verklaring voor de plasvorming is een versnelde vervuiling van het filter, door nagenoeg totale verwijdering van ijzer, mangaan en ammonium. Door die vervuiling liep de weerstand van het proeffilter op, waardoor enerzijds de zuurstofsuppletie niet meer optimaal werkte en anderzijds de lokale snelheden in het proeffilter (poriënoppervlak verkleint) toenamen. Het onderzoek toonde aan dat na circa 50 uur de verwijderingspercentages van ammonium en mangaan sterk terugliepen. De ijzerverwijdering had hier geen last van. Op basis van deze resultaten is de looptijd teruggebracht naar 48 uur. Na afloop van de duurproef is het proeffilter gevoed met niet-ontgast ruwwater. Het methaangehalte in het influent van het proeffilter verhoogde hierdoor met een factor tien, van 0,04 naar $0,4 \text{ mg/l}$. Het effect hiervan is de eerste drie looptijden (drie maal 48 uur) nauwgezet gevolgd.

Gebleken is dat het rendement qua nitrificatie en ontmanganing op hetzelfde hoge niveau bleef in het begin van de looptijden, maar dat het rendement eerder afnam. In de eerste looptijd na circa 40 uur, in de tweede looptijd na circa 32 uur en in de derde looptijd na circa 26 uur. Dit klopt met de veronderstelling dat er methaanbiologie op gang komt die een verstoppende werking heeft op het filter en daarmee een snellere achteruitgang van andere processen veroorzaakt. De ontijzering bleek geen last te hebben van achteruitgang in rendement gedurende deze eerste drie looptijden.

Conclusies

De in de literatuur genoemde effecten van beperkte invloed van de oppervlaktebelasting en verbetering van het rendement bij vergroting van de valhoogte zijn in het onderzoek bevestigd. Het verwijderingsrendement van CH_4 volgt nagenoeg het theoretisch rendement, waardoor een goede procesparameter beschikbaar is om het proces te sturen. Bij een absolute druk van 50 mbar (5 kPa) kan een minimaal verwijderingsrendement van circa 95 procent worden bereikt. Dit houdt in dat, gegeven navolgende versproeiing boven een filterbed (circa 60 pro-

cent verwijderingsrendement) vacuümontgassing kan worden toegepast tot 2 mg/l (in het ruwe water), als een influentconcentratie op het filterbed van 50 g/l is toegestaan. Het CO_2 -rendement en daarmee de pH is voor WZHO niet bepalend, aangezien de pH kleiner blijft dan 8,0 (kritische waarde voor Fe verwijdering).

De resultaten van het onderzoek hebben ertoe geleid de volgende instellingen voor te stellen voor verdere proefnemingen en het ontwerp van een praktijkinstallatie:

- de absolute druk instelbaar van 4-8 kPa (40-80 mbar)
- en een oppervlaktebelasting van 60-120 m/uur .

Volgens nader onderzoek is gebleken dat de toepassing van vacuümontgassing, qua investerings- en exploitatielasten, in dezelfde orde grootte ligt als bijvoorbeeld hoge-drukversproeiing. Gebaseerd op de conclusies uit dit onderzoek, heeft NV WZHO besloten vacuümontgassing op praktijkschaal te gaan toepassen. Om opschalingseffecten en bedrijfsvoeringsaspecten te kunnen beoordelen is vorig jaar zomer een proef op praktijkschaal gerealiseerd op zuiveringsstation Lekkerkerk. Gedurende minimaal een jaar zal het zuiveringstechnologische effect op twee van de acht voorfilters worden onderzocht. De installatie is geschikt om maximaal $186 \text{ m}^3/\text{h}$ ruw water te ontgassen. 

LITERATUUR

- 1) Kiwa Mededeling nr. 123; Behandeling van methaanhoudend grondwater; Nieuwegein december 1994.
- 2) Aeration and Gas transfer; Prof.Dr.Ing. H.J. Pöpel; Delft University of Technology; Delft november 1981.
- 3) Kwaliteitsverbetering zuiveringsstation De Laak door plaatbeluchting; A. Haasnoot, L.J.W. Hendriks, G.K. Reijnen; H_2O 26/1994.
- 4) Hogedrukversproeiing, een alternatief voor methaanverwijdering?; D. van der Woerd, R.M. Schotsman, P.J.M. Mense; H_2O , nr. 7/1997.
- 5) The use of vacuum deaeration in biological nitrate removal processes; J.P. van der Hoek, J.W.N.M. Kappelhof, J.C. Schippers; AQUA volume 43, pagina 84-94, 1994.
- 6) Eerste praktijkinstallatie voor nitraatverwijdering in bedrijf gesteld door N.V. Waterleidingmaatschappij Oostelijk Gelderland; J.P. van der Hoek, F.G. Mulder, B.J. Mijnenarends, C.A. van Bennekom; H_2O , nr. 23/1991.