



Arjan Dekker, Witteveen+Bos

Mathijs Oosterhuis, Waterschap Regge en Dinkel

Leon Korving, Slibverwerking Noord-Brabant

Erik Rekswinkel, Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden

Zwavel in de rioolwaterzuivering

STOWA heeft samen met Waterschap Regge en Dinkel, Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden en Slibverwerking Noord-Brabant (SNB) een onderzoek laten uitvoeren om inzicht te krijgen in de rol van zwavel in een rioolwaterzuivering. Deze studie had twee specifieke doelen. Ten eerste het verkennen van mogelijkheden voor het toepassen van denitrificatie op basis van zwavel en ten tweede vaststellen of het mogelijk is de aan zwavel gerelateerde kosten in de slibverwerkingsketen te verlagen. Uit metingen op rwzi Hengelo bleek dat zwavel hoofdzakelijk aanwezig is als sulfaat in het afvalwater en dat het grotendeels onveranderd door de zuivering gaat. Gereduceerd zwavel voor denitrificatie (sulfide of elementair zwavel) moet dus, in geconcentreerde vorm, van buiten de rwzi worden gehaald. Van de doorgerekende scenario's blijkt het doseren van een sulfiderijke afvalstroom het meest kansrijk. Opvallend is dat uit de kostenanalyse van zwavelbehandeling in de slibverwerkingsketen blijkt dat ijzerdosering aan de slibgisting voor de verlaging van het sulfidegehalte van het biogas maar in een beperkt aantal gevallen de voordeligste keus is. Biogasbehandeling is in veel gevallen kosteneffectiever.

De Europese Kaderrichtlijn Water (KRW) moet leiden tot een goede ecologische en chemische kwaliteit van het oppervlaktewater. Om dit te bereiken zal een aantal rwzi's in Nederland aan strengere effluenteisen moeten voldoen, onder meer voor stikstof. In sommige van deze rwzi's kan dit niet worden gehaald, bijvoorbeeld door een lage CZV/N-verhouding, verdergaande voorbezinging of een matig presterende zuivering. In die gevallen zal verdergaande biologische stikstofverwijdering met aanvullende zuiveringstechnologie noodzakelijk zijn.

Extra nitraatverwijdering vraagt om extra CZV of een efficiënter gebruik van het beschikbare CZV. De inzet van autotrofe denitrificatie maakt dit mogelijk. Hierbij kan zwavel als elektron donor worden gebruikt. Voor aanvullende heterotrofe denitrificatie is het gangbaar om een externe C-bron, zoals methanol, te doseren. Dit leidt wel tot veiligheidsrisico's en hogere kosten en is bovendien niet erg duurzaam. Voor zwavel gelden deze nadelen minder, zeker wanneer een interne stroom kan worden gebruikt.

Processen

Denitrificatie met gereduceerd zwavel (elementair zwavel of sulfide) heeft als eindproduct sulfaat en stikstofgas^{1),2)}. Andere opgeloste gereduceerde zwavelvormen komen in rwzi's niet significant

voor. Denitrificatie van 1 g nitraat-N vraagt 1,8 tot 2,3 g zwavel en 3,2 g methanol. Het verschil is te verklaren uit het feit dat zwavel meer gereduceerd is dan methanol. Ook heeft autotrofe denitrificatie met een slibproductie van 0,2 tot 0,5 g VSS/ g NO₃-N^{3),4)} een tot drie keer lagere slibproductie dan heterotrofe denitrificatie (zie voor de totale slibproductie en het elektrondonorverbruik tabel 1).

Autotrofe denitrificatie met sulfide verloopt theoretisch net zo snel als heterotrofe denitrificatie²⁾. Bij elementair zwavel is dat anders. Omdat elementair zwavel niet oplost, is in feite sprake van een biomassa-op-dragersysteem. De reactiesnelheid met elementair zwavel wordt bepaald door de diffusie van nitraat door de biofilm om de zwavelkorrel⁵⁾. Kleinere zwavelkorrels hebben een groter specifiek oppervlak en worden dus bij dezelfde hoeveelheid zwavel sneller omgezet dan grotere korrels.

Sulfidevorming vindt plaats onder strikt anaerobe omstandigheden, bijvoorbeeld in de slibgisting en lange persleidingen in het rioolstelsel. Bij de aanwezigheid van sulfaat wint sulfidevorming van methaanproductie bij de competitie om vetzuren (niet om methanol), voornamelijk door de hogere groeisnelheid van sulfaat-reduceerders, substraataffiniteit en vrije-energieopbrengst⁶⁾. De slibopbrengst van sulfaatreductie is met 0,05 tot 0,1 g VSS/g BZV laag. Door deze lage slibproductie is autotrofe denitrificatie in combinatie met sulfaatreductie met een totaal CZV-verbruik van circa 4,1 g CZV/g N (4,3 gram acetaat/g N) efficiënter dan heterotrofe denitrificatie.

Zwavel in de rwzi

Een rwzi met biologische fosfaatverwijdering kent drie verschillende zones (anaeroob, anoxisch, aeroob). Gelet op opgeloste zwavelvormen is in een anaerobe zone voornamelijk sulfide te verwachten,

Tabel 1. Elektrondonorconsumptie en sulfaatproductie bij denitrificatie.

elektron donor	consumptie (g CZV/ g N)	consumptie (g S / g N)	productie (g SO ₄ /g N)
elementair zwavel	3,9 (bij 0,4 g VSS/g N)	2,3	6,9
sulfide	3,9 (bij 0,4 g VSS/g N)	1,8	5,4
methanol	4,9 (bij 0,9 g VSS/g N)	3,2 (g methanol)	-

in de anoxische zone een combinatie van sulfide en sulfaat en in de aerobe zone hoofdzakelijk sulfaat. Uit metingen op rwzi Hengelo blijkt echter dat sulfaat overall in de zuivering verreweg de belangrijkste zwavelcomponent is en significante vrachten gereduceerd zwavel nergens voorkomen. Ook de aanwezige sulfide in het uitgeste slibmengsel of in het biogas is ruim onvoldoende voor het bereiken van verdergaande stikstofverwijdering met autotrofe denitrificatie. Het in het influent aanwezige sulfaat zit voor 90 tot 95 procent weer in het effluent, het overige deel, vijf tot tien procent verdwijnt (hoofdzakelijk in gebonden vorm) met de sliblijn. Het opgelost zwavelgehalte in de slibgisting en de sliblijn zijn daar weer slechts een fractie van (minder dan vijf procent). Een geschikte zwavelbron voor denitrificatie moet dus van buiten de rwzi komen of specifiek worden geproduceerd uit het op de rwzi aanwezige sulfaat.

Afbeelding 1 geeft een overzicht van de zwavelstromen door rwzi Hengelo op basis van historische data en aanvullende metingen.

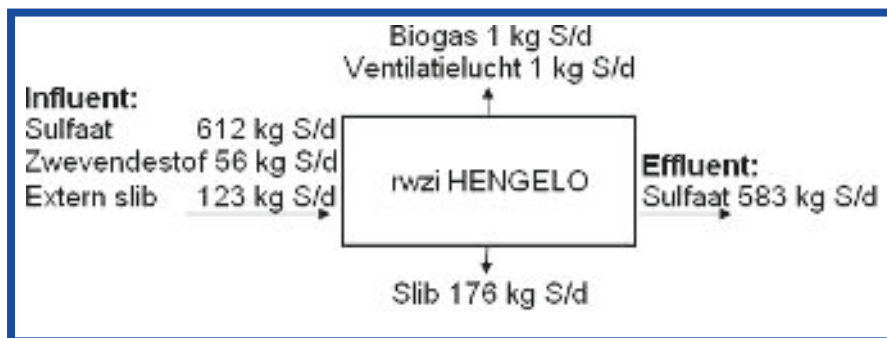
Buiten de opgeloste vorm wordt ook een deel van het zwavel organisch en chemisch gebonden. Het organisch zwavelgehalte van slib is maximaal circa één procent. Hogere gebonden zwavelfracties worden veroorzaakt door chemische binding. Voornamelijk defosfatering in de rwzi of sulfidebestrijding in de slibgisting door middel van ijzerdosering leidt tot neerslag van ijzermonosulfide. Daardoor kan de gebonden zwavelfractie oplopen tot twee procent in communale rwzi's⁸⁾. Het gevolg van ijzerdosering is dat sulfide minder tot niet beschikbaar is voor autotrofe denitrificatie. Het doseren van aluminium voor fosfaatbinding leidt niet tot sulfideneerslag.

Verder komt H₂S tijdens de slibgisting vrij, dat vervolgens in het rookgas van de gasmotor is terug te vinden als SO_x. Het vastgelegde zwavel (in biomassa of met ijzer) wordt afgevoerd naar de centrale slibverwerking. In de slibverwerking wordt door verbranding vrijwel alle zwavel omgezet in SO_x. Deze wordt in de verbranding vastgelegd in de as door toevoeging van kalk of daarna in de rookgasreiniging afgevangen. De SO_x in het rookgas van de slibverwerking is een belangrijke kostencomponent⁹⁾.

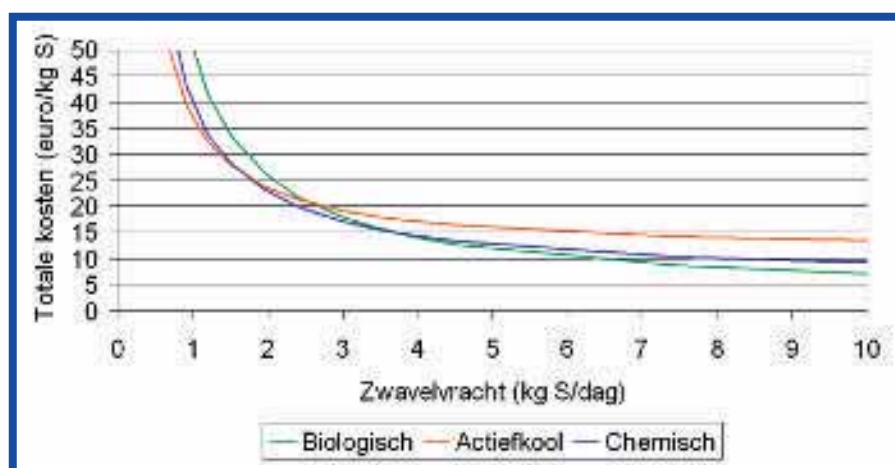
Vermindering van zwavel in slib

Om de kosten van ontzwaveling van rookgassen bij verbranding van slib te reduceren, is onderzocht of het zwavelgehalte in slib te verlagen is. Om dit te bereiken, moeten de sulfideproductie en de afgifte naar biogas tijdens vergisting worden verbeterd, gevolgd door biogasbehandeling ter plaatse. Hiermee stijgen de kosten van biogasbehandeling op de zuivering, maar worden anderzijds kosten bespaard op ijzerdosering aan de slibgisting op de rwzi zelf en bij de rookgasbehandeling van slibverbranding.

Uit de economische verkenning (zie afbeelding 2) blijkt dat, zowel binnen de



Afb. 1: Totaaloverzicht zwavelbalans rwzi Hengelo.



Afb. 2: Totale kosten voor zwavelverwijdering in de gehele slibverwerkingsketen.

parameter	waarde	eenheid
slibbelasting (heterotroof)	0,015-0,025	gram NO ₃ -N/gram VSS.dag-1
slibgroei (heterotroof)	0,3	gram VSS/gram CZV
slibbelasting (autotroof)	0,015-0,025	gram NO ₃ -N/gram VSS.dag-1
slibgroei (autotroof)	0,2-0,5	gram VSS/gram NO ₃ -N
slibbelasting (sulfaatreductie)	0,05-0,25	gram CZV/gram VSS.dag-1
slibgroei (sulfaatreductie)	0,05-0,1	gram VSS/gram CZV

Tabel 2. Technologische ontwerpuitgangspunten.

grenzen van de rwzi als in de gehele slibverwerkingsketen, zwavelvrachten in het biogas tot circa 1,5 kilo per dag voordeliger met actiefkool uit het biogas zijn te halen dan via chemische vastlegging. Dit geldt ook voor zwavelvrachten vanaf circa 4,5 kilo per dag met biologische gasbehandeling. Wanneer op de rwzi een ijzerdoseerinstallatie aanwezig is, geldt dit kostenvoordeel niet.

Bij het berekenen van de hoeveelheid te doseren ijzer aan de slibgisting is het zwavelgehalte in het biogas als uitgangspunt gebruikt. In werkelijkheid bindt ijzer niet alleen sulfide maar bijvoorbeeld ook fosfaat. Door nevenreacties en chemische evenwichten zal een overdosering van ijzer worden toegepast. Daarmee zullen de kosten van de chemische optie nog hoger en ongunstiger zijn dan biogasbehandeling.

Autotrofe denitrificatie in de rwzi

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

- gecombineerde sulfaatreductie en autotrofe denitrificatie, omdat zwavel voornamelijk aanwezig is als sulfaat en denitrificatie via sulfaatreductie efficiënter is dan heterotrofe denitrificatie;
- sulfidedosering aan de anoxische zone in de waterlijn, uitgaande van een sulfiderijke afvalwaterstroom zoals opgewerkt Spent Sulfur Caustic: een alkalische sulfideoplossing uit de petrochemische industrie;
- autotrofe denitrificatie in een nageschakeld filter, de enige variant waarmee elementair zwavel in te zetten is voor autotrofe denitrificatie in een rwzi.

De twee eerste scenario's zijn vergeleken met methanoldosering aan de anoxische zone, het laatste scenario is vergeleken met een heterotroof denitrificerend filter. De belangrijkste technologische uitgangspunten zijn opgenomen in tabel 2, waarbij de kosten zijn afgestemd met leveranciers.

De resultaten staan in afbeelding 3.

Conclusie

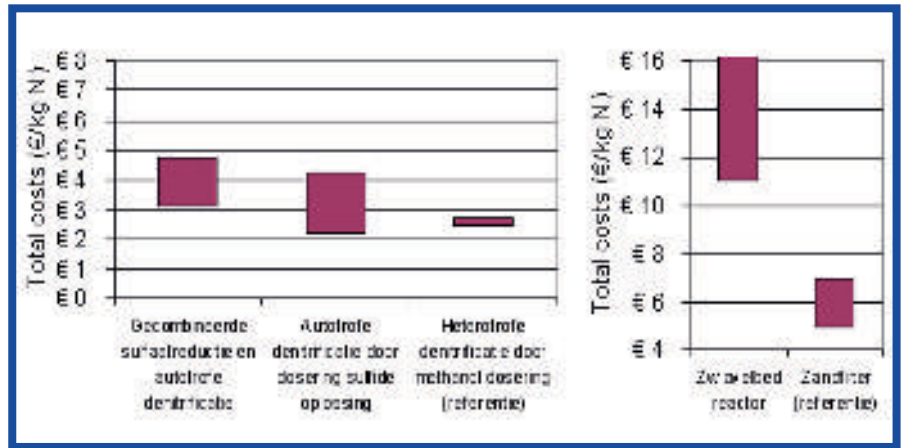
Uit de studie zijn de volgende conclusies naar voren gekomen:

- Op een gangbare rwzi is onvoldoende sulfide aanwezig voor autotrofe denitrificatie. Daarom moet zwavel extern worden aangevoerd of specifiek ter plaatse worden geproduceerd;
- Uitgaande van een situatie waarin het nodig is te investeren in nieuwe zwavelbehandelingstechnologie, zijn kosten te besparen door het toepassen van biogasbehandeling in plaats van ijzerdosering aan de slibgisting. De zwavelvrucht in het biogas is bepalend voor de haalbaarheid;
- Bij externe sulfidedosering of een zwavelbedreactor neemt het sulfaatgehalte in het effluent toe;
- Het doseren van een sulfiderijke afvalstroom, zoals Spent Sulfur Caustic, heeft de grootste potentie. Sulfidegehalte, transport van deze reststroom en opwerking bepalen de haalbaarheid bij een specifieke rwzi;
- Het gebruik van elementair zwavel in een filterbed is een factor 2 duurder dan een heterotroof filter.

Aanbevelingen

Hoewel deze studie geen directe toepassingskansen voor autotrofe denitrificatie in een communale rwzi heeft opgeleverd verdienen de volgende punten extra aandacht:

- Zwavelbedreactoren zijn niet interessant voor rwzi's vanwege de combinatie van een hoog debiet en een laag nitraatgehalte. De behandeling van specifieke hooggeconcentreerde industriële stromen kan wel interessant zijn. Dit is ook het type afvalwater waar veel voorgaande onderzoeken zich op hebben gericht;
- Zwavelverwijdering door biogasbehandeling is in veel gevallen meer kosteneffectief dan zwavelvastlegging en afvoer naar de centrale slibverwerking. Vanuit kostenperspectief kan het dus juist lonend zijn om het sulfidegehalte in biogas te maximaliseren en vervolgens te behandelen.



Afb. 3: Kostenvergelijking tussen autotrofe en heterotrofe denitrificatie.

Hopelijk biedt dit artikel de aanleiding om met een ander oog naar de rol van zwavel in de afvalwaterketen te kijken. Onder andere omstandigheden dan bij een communale rwzi zijn er wellicht mogelijkheden voor nieuwe technieken en kostenbesparingen.

Zie voor meer informatie het volledige rapport¹⁰.

LITERATUUR

- Batchelor B. en A. Lawrence (1978). Autotrophic denitrification using elemental sulfur. *Journal Water Pollution Control Federation* jaargang 50, nr. 8, pag. 1986-2001.
- Kleerebezem R. en R. Mendez (2002). Autotrophic denitrification for combined hydrogen sulfide removal from biogas and post/denitrification. *Water Science and Technology* jaargang 45, nr. 10, pag. 349-356.
- Oh S-E., K-S. Kim, H-C. Choi, J. Cho en I. Kim (2000). Kinetics and physiological characteristics of autotrophic denitrification by denitrifying sulfur bacteria. *Water Science and Technology* jaargang 42, nr. 3-4, pag. 59-68.
- Lau G., K. Sharma, G. Chen en M. van Loosdrecht (2006). Integration of sulfate reduction, autotrophic denitrification and nitrification to achieve low cost excess sludge minimisation for Hong Kong sewage. *Water Science and Technology* jaargang 53, nr. 3, pag. 227-235.
- Koenig A. en L. Liu (2001). Kinetic model of autotrophic denitrification in sulphur packed-bed reactors. *Water Research* jaargang 35, nr. 8, pag. 1969-1978.
- Omil F., P. Lens, A. Visser, L. Hulshoff Pol en G. Lettinga (1998). Long-term competition between sulphate reducing and methanogenic bacteria in UASB reactors treating volatile fatty acids. *Biotechnology and bioengineering* jaargang 57, nr. 6, pag. 676-685.
- Schoonenberg B., B. Mijnders, J-P. van der Hoek en C. van Bennekom (1994). Twee jaar praktijkervaring met kalksteen/zwavel-denitrificatie. *H₂O* nr. 20, pag. 610-615.
- Dewil R., J. Baeyens, J. Roels en B. van de Steene (2008). Evolution of the total sulphur content in full-scale wastewater sludge treatment. *Env. Eng. Sc.* jaargang 26, nr. 4, pag. 867-872.
- Korving L. (2010). Zuiveringsslib: kostenpost, energiedrager of grondstof? Slibverwerking Noord Brabant. *WT-Afvalwater* nr. 2, pag. 126-137.
- STOWA (2011). Zwavel in de rwzi. Autotrofe denitrificatie en zwavelterugwinning als zuiveringstechniek voor rwzi's. Een haalbaarheidsstudie. Rapport 2011-21.

advertentie

Altijd precies weten wat er in 't water zit!

BEST Instruments; On-line analyse apparatuur voor:

alkaliniteit • ammonia • arseen • benzeen • BOD • boron • cadmium • chloor • chloordioxide • chlorofyl A • chroom • COD • DOC • ethylbenzeen • fenol • fluoride • fosfaat • geleidbaarheid • H₂S • hardheid • hydrazine • indigo • kleur • koper kwik • koolwaterstoffen • lood • molybdeen • natrium • natriumchloride • natronloog • nikkel • nitraat • nitriet • olie in water • ozon • peroxide • pH • redox • rhodamine • SAC • salpeterzuur • silica • sulfide • sulfiet • styreen • TDS • titraties • TOC • toluen • totaal N • totaal P • toxicity • troebelheid • TSS • vrij en totaal zuur • xyleen • ijzer • zink • zoutzuur • zuur-base • zuurstof • zware metalen • zwavelzuur • en meer...

hi **BEST**[®]
instruments
ANALYTICAL INSTRUMENTATION

Bezoek onze website: www.bestinstruments.nl
E: info@bestinstruments.nl
T: +31 (0)594-513373 • vanuit België: 0800-40884
Industriepark 5^e, 9351 PA Leek, Nederland

BEST Instruments is exclusief leverancier van Swan, WTW, Tethys, Cogent en AppliTek instrumentatie.