

Overzicht van het onderzoek ten behoeve van de IAZI

1. Keuze zuiveringsmethode

Aan het einde van de jaren zestig werd duidelijk dat in de toekomst strengere eisen aan de lozing van het afvalwater van de Chemische Bedrijven zouden worden opgelegd. Dit vormde, voor de afdeling Milieuresearch van het Centraal Laboratorium, het researchinstituut van DSM, de aanleiding tot een omvangrijk onderzoek naar zuiveringsmethodieken voor het afvalwater van DSM, een programma dat ca. acht jaar heeft geduurd en waarbij centraal stond de vraag hoe de stikstof-



ING. V. E. A. BAENENS
Centraal Laboratorium DSM



DR. IR. F. DIJKSTRA
Centraal Laboratorium DSM

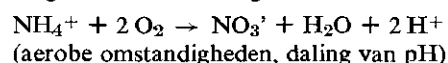
verbindingen het best konden worden verwijderd.

Op grond van een inventarisatie van de methodieken die bekend waren om de verontreinigende stoffen, nl. organische stoffen (CZV), nitraat en Kjeldahlstikstof te verwijderen (zie tabel I) werd al in een vrij vroeg stadium besloten de biologische weg te kiezen, gebruikmakend van de processen nitrificatie en denitrificatie.

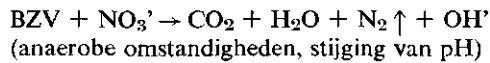
TABEL I - Enkele methoden voor de zuivering van afvalwater.

CZV:	Actieve kool Omgekeerde osmose Indampen en verbranden Biologische oxydatie
NH ₃ :	Strippen Ionenwisseling Breekpuntschloring Biologisch (nitrificatie + denitrificatie)
Kj-N (excl. NH ₃):	Actieve kool Biologisch (biologische oxydatie + nitrificatie + denitrificatie)
NO ₃ ⁻ :	Ionenwisseling Biologisch (denitrificatie)

Bij het nitrificatieproces wordt ammoniak omgezet in nitraat volgens:



Bij het denitrificatieproces wordt nitraat omgezet in gasvormige stikstof m.b.v. organische stof:



Deze biologische methode werd gekozen om een aantal redenen:

1. Voor de verwijdering van nitraat uit een afvalwaterstroom van complexe samenstelling was en is in feite alleen de biologische denitrificatie bruikbaar. Het alternatief, ionenwisseling, komt praktisch gezien niet in aanmerking omdat het (nog) niet mogelijk is nitraat enigszins selectief te verwijderen naast vele andere ionen zoals chloride en sulfaat.

2. Voor het verwijderen van het CZV in de concentraties zoals die in het afvalwater van DSM voorkomen is de biologische methode de enige economisch haalbare.

3. Met de toen bestaande biologische zuiveringsinstallatie van DSM, een grote pasveersloot, waren goede ervaringen opgedaan.

De kennis over nitrificatie en denitrificatie was destijds nog niet zover, zeker niet voor industrieel afvalwater, dat een zuiveringsinstallatie, gebruikmakend van deze processen, kon worden ontworpen. Bovendien had het afvalwater van DSM specifieke eigenschappen. De in 1969 gestarte research is daardoor vooral gericht geweest op het ontwikkelen van een betrouwbaar zuiveringsproces voor het afvalwater van DSM, gebruikmakend van nitrificatie en denitrificatie. De hierbij opgebouwde kennis is niet alleen voor DSM gebruikt, maar ook toegepast in zuiveringsinstallaties voor derden.

2. Zuiveringsschema

Bij het vastleggen van het schema van de zuivering heeft de verhouding tussen de hoeveelheid organische stof en de hoeveelheid stikstof in het afvalwater een grote rol gespeeld. Deze verhouding is zodanig dat de hoeveelheid BZV in het afvalwater onvoldoende is om alle nitraat, zowel de in het afvalwater aanwezige nitraat als de uit de Kjeldahl-N gevormde nitraat via denitrificatie te verwijderen. Er zal dus altijd een extra BZV-stroom bijgevoegd moeten worden, hetgeen extra kosten met

zich zal meebrengen. Het is dus zaak om de in het afvalwater aanwezige BZV zo volledig mogelijk te benutten voor het denitrificatieproces. Logischerwijs begint de zuivering in een dergelijke situatie met een denitrificatietrap (zie afb. 1).

Afhankelijk van de verhouding tussen BZV en NO₃⁻ in het afvalwater zal na de eerste trap BZV of NO₃⁻ over zijn, naast natuurlijk NH₄⁺ die afkomstig is uit het afvalwater of ontstaan is uit de ontleding van de organische stikstofverbindingen.

In de tweede trap wordt de NH₄⁺-N en de eventuele overmaat BZV geoxydeerd m.b.v. luchtzuurstof die in het water moet worden gebracht.

In de derde trap wordt het uit NH₄⁺-N gevormde nitraat door denitrificatie verwijderd. Voor een volledige nitraatverwijdering is in principe een overmaat organische stof nodig die tenslotte in een vierde trap oxydatief moet worden verwijderd.

Bovengenoemd schema bezit twee nadelen. Ten eerste wordt in de nitrificatiestap een gedeelte van het BZV, dat in het afvalwater aanwezig is, verwijderd. Dit kost niet alleen energie, doch ook de toegevoerde hoeveelheid BZV in de derde trap wordt hierdoor groter. Om dit te voorkomen werd een recirculatiestroom ingebouwd vanaf de nitrificatie naar de 1e denitrificatie. Een gedeelte van NO₃⁻-N, die ontstaan is uit de oxydatie van NH₄⁺-N wordt daardoor teruggevoerd naar de 1e denitrificatie, zodat daar altijd een overmaat NO₃⁻-N aanwezig is. Deze recirculatie heeft bovendien nog twee voordelen:

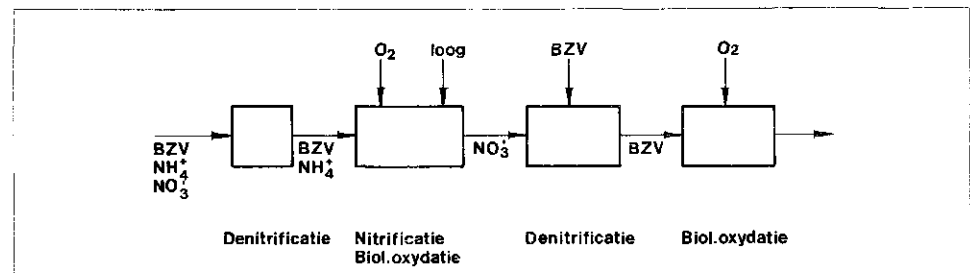
1. Het binnenkomende afvalwater wordt verdund waardoor de toxiciteit ervan wordt verminderd en pieken worden afgevlakt.

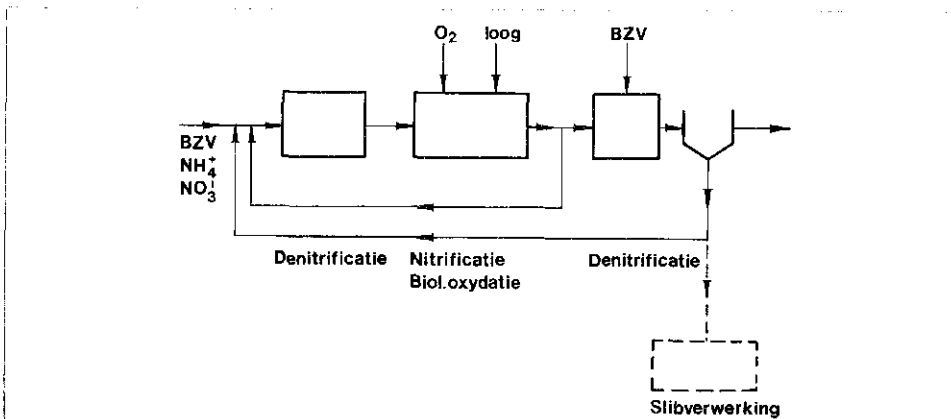
De vermindering van toxiciteit geldt natuurlijk alleen maar voor die componenten die in het verdere proces worden afgebroken (zoals CN⁻).

2. Doordat meer NO₃⁻-N wordt verwijderd in de 1e trap komt hier meer alkaliteit vrij (bij denitrificatie ontstaan OH⁻-ionen), zodat de noodzakelijk gebleken loogdosering in de nitrificatietrap kleiner kan worden.

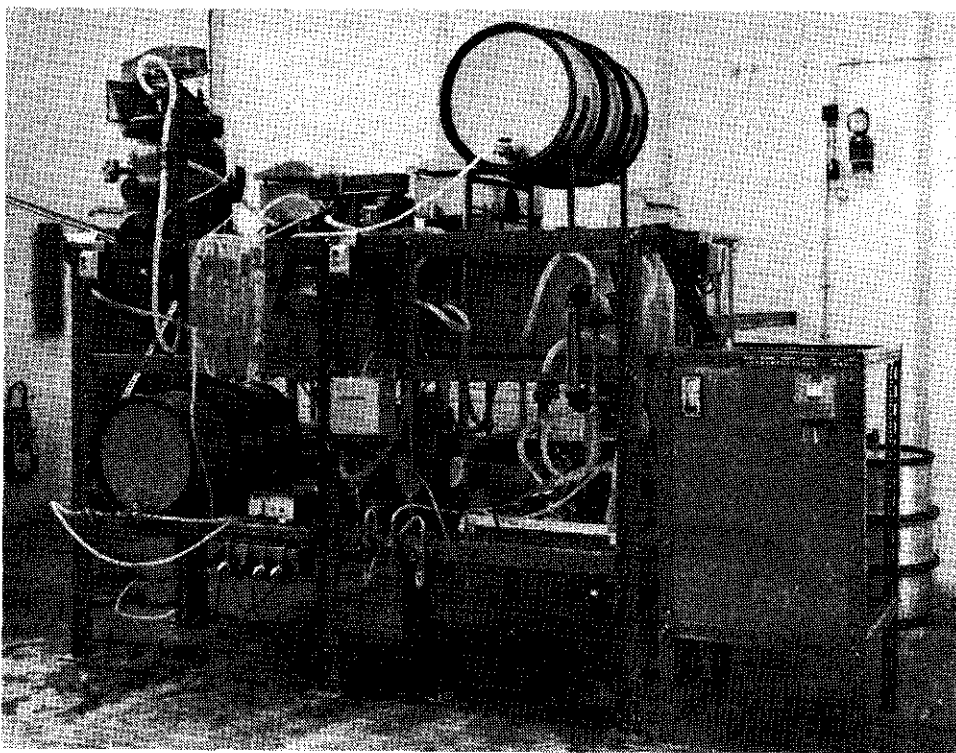
Het tweede nadeel bij het grondschema is

Afb. 1 - Grondschema van het zuiveringsproces.





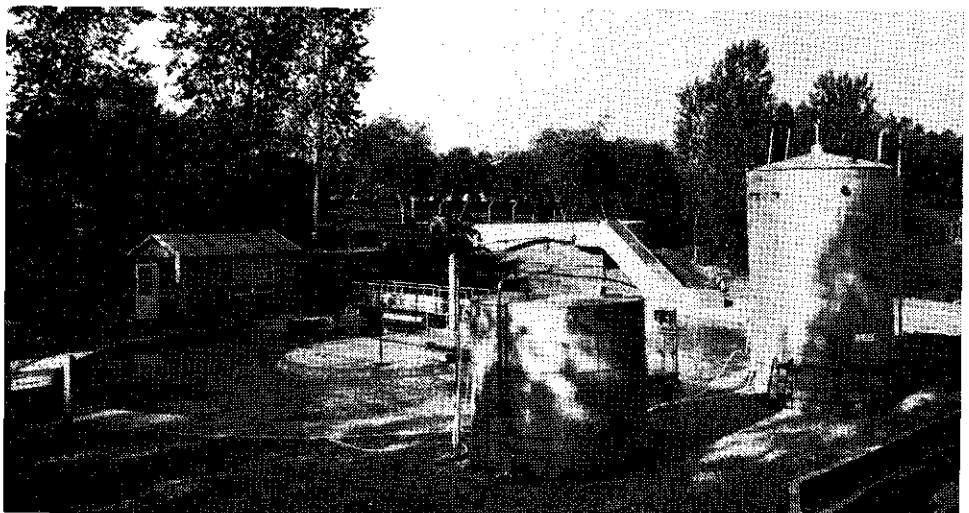
Afb. 2 - Definitief zuiveringsschema.



Afb. 3 - Semi-technische opstelling.

dat aan de derde trap een overmaat BZV wordt toegevoerd waardoor een vierde trap noodzakelijk is om deze overmaat weer te oxyderen. Dit werd opgevangen door in de 2e denitrificatie continu het NO₃⁻-N gehalte te meten en aan de hand hiervan de BZV-dosering automatisch te sturen. Het bleek in de proefopstelling mogelijk deze regeling zo uit te voeren dat in het effluent zowel een laag BZV- als NO₃⁻-gehalte werd bereikt. Op grond hiervan stemde de Overheid er mee in de vierde trap achterwege te laten, wat een aanzienlijke besparing betekende. Voorwaarde was dat er voldoende ruimte zou zijn deze vierde trap alsnog te bouwen, als de regeling in de praktijk niet zou voldoen. Het uiteindelijke zuiveringsschema volgens welke de IAZI is gebouwd, is gegeven in afb. 2.

Afb. 4 - Het proefbedrijf.



3. Verricht onderzoek

Gestart werd op laboratoriumschaal in reactievaatjes van enkele liters inhoud. Reeds in 1970 werd een semi-technische opstelling gebouwd en in bedrijf genomen (afb. 3). Deze installatie had reactietrappen met een inhoud van enkele tientallen tot enkele honderden liters. De toegevoerde hoeveelheid afvalwater bedroeg 10 - 15 l/h en werd tweemaal per week m.b.v. tanks aangevoerd.

In 1972 werd tenslotte een proefinstallatie op technische schaal, het zgn. proefbedrijf gebouwd en in bedrijf genomen (afb. 4). De semi-technische installatie werd toen uit bedrijf genomen.

De redenen om een grote proefinstallatie te bouwen waren:

1. De stap van de semi-technische installatie naar de werkelijke zuiveringsinstallatie was erg groot (300.000 x). De schaal van het proefbedrijf was 1 : 300.
2. De invloed van de klimatologische omstandigheden op het zuiveringsproces, in het bijzonder de invloed van de winter kon worden nagegaan. De semi-technische installatie was immers in een verwarmde hal gebouwd.
3. De invloed van de bedrijfsfluctuaties in het afvalwater (pieklozingen, toxische stoffen, etc.) kon worden bestudeerd. Het proefbedrijf werd direkt gekoppeld aan het rioleringsstelsel, zodat ten alle tijde het echte afvalwater werd gedoseerd.
4. Er werd een voldoende grote hoeveelheid, representatief slib verkregen voor het verrichten van proeven ter bepaling van de slibverwerkingsmethode en de dimensionering van de daarvoor noodzakelijke apparatuur.

TABEL II - Overzicht van de belangrijkste onderzochte parameters.

parameters	laboratorium schaal	semi-technische schaal	technische schaal
slib op drager	x		x
slibbelastingen van de diverse stappen	x	x	x
recirculatieverhouding	x	x	x
pH-waarde in de nitrificatie		x	x
kalk of loog als neutralisatiemiddel			x
invloed temperatuur	x		x
BZV			
— verhouding bij denitrificatie	x	x	x
N			
automatische BZV-dosering 2e denitrificatie			x
verschillende BZV-bronnen voor 2e denitrificatie	x		x
storingsanalyse:			
— invloed mechanische storingen			x
— invloed pieklozingen			x
slibeigenschappen		x	x
waterstraalbeluchting	x	x	x

De experimenten in het proefbedrijf zijn voortgezet tot eind 1977, zodat hiermee meer dan 5 jaar lang ervaring is opgedaan. Daarnaast heeft ook onderzoek op laboratoriumschaal plaatsgevonden. Een overzicht van de belangrijkste onderzochte parameters en de schaal waarop dit gebeurd is, staat in tabel II. Een korte bespreking volgt hieronder.

3.1. Slib op drager

Hoewel uiteindelijk gekozen is voor actief, gesuspendeerd slib, zijn zowel voor het denitrificatie- als voor nitrificatieproces proeven uitgevoerd waarbij het slib zich bevond op vast dragermateriaal. Bij denitrificatie werden hoge omzettingssnelheden verkregen, doch door de relatief grote slibgroei traden veelvuldig verstoppingen op van het 'submerged bed', zodat regelmatig spoelen noodzakelijk was. Omdat dit zou leiden tot een gecompliceerde bedrijfsvoering werd dit systeem verlaten. Bij het nitrificatieproces werd zowel het trickling filter (met kunststof vulmateriaal) als slib, gehecht aan gesuspendeerde inerte stof (kraakkatalysator) getest. Bij het trickling filter vond een te grote afkoeling plaats voor het temperatuurgevoelige nitrificatieproces en bij het systeem waarbij het slib gehecht was aan de kraakkatalysator werden geen verschillen geconstateerd t.o.v. normaal gesuspendeerd slib.

3.2. De slibbelastingen van de diverse stappen

In tegenstelling tot zuiveringsinstallaties voor bijv. huishoudelijk afvalwater, die meestal worden ontworpen op basis van BZV-slibbelasting die dan tevens een maat is voor het al dan niet optreden van nitrificatie, moesten hier geheel andere ontwerp-normen gehanteerd worden. Bij een afvalwater zoals dat van DSM, waarbij de stikstof in overmaat aanwezig is t.o.v. de organische stof, waarbij een nagenoeg

volledige stikstofverwijdering vereist is en waarbij de zuivering gebeurt in verschillende processtappen moet een procedure gevolgd worden, waarbij de grootte van de verschillende bassins gebaseerd is op de specifieke omzettingssnelheid in kg Kj-N of $\text{NO}_3\text{-N}$ per eenheid van tijd en per eenheid van slib (of volume).

Een zeer groot deel van de research is erop gebaseerd geweest deze specifieke omzettingssnelheden voor het afvalwater van DSM te vinden en vooral ook hun afhankelijkheid na te gaan van diverse parameters zoals bijv. pH, temperatuur, zuurstofgehalte, de hoeveelheid organische stof, de toxiciteit van het afvalwater, enz.

3.3. De recirculatieverhouding

De recirculatie speelt een belangrijke rol bij het zuiveringsproces. Naarmate meer wordt gerecirculeerd, zal de eventuele giftigheid van het binnenkomende water afnemen en zal er minder loog gedoseerd moeten worden.

Bij de proefnemingen is echter gebleken dat bij een hogere recirculatieverhouding het verbruik aan organische stof bij de

denitrificatie sterk toeneemt (afb. 5). Aangezien er een tekort is aan organische stof zal dit kostenverhogend werken. Ook zullen bij hogere recirculatieverhoudingen de pompkosten toenemen.

3.4. De pH-waarde in de nitrificatiestap en het gebruik van loog of kalkmelk

Zoals uit de literatuur bekend is, hangt de nitrificatiesnelheid sterk af van de pH, normaal moet deze liggen tussen ca. 7 en 9 voor een optimale nitrificatiesnelheid. Bij de hoge concentraties aan Kj-N dient een te sterke pH-daling in de nitrificatiestap te worden voorkomen door het toevoegen van loog. Om deze loogdosering zo klein mogelijk te houden, was het belangrijk na te gaan bij welke minimale pH nog goede omzettingssnelheden werden verkregen. Tevens werden de verschillen nagegaan bij het gebruik van natronloog of gebluste kalk als neutralisatiemiddel. Kalkmelk bleek een enorme verbetering van de bezinkeigenschappen van het slib op te leveren.

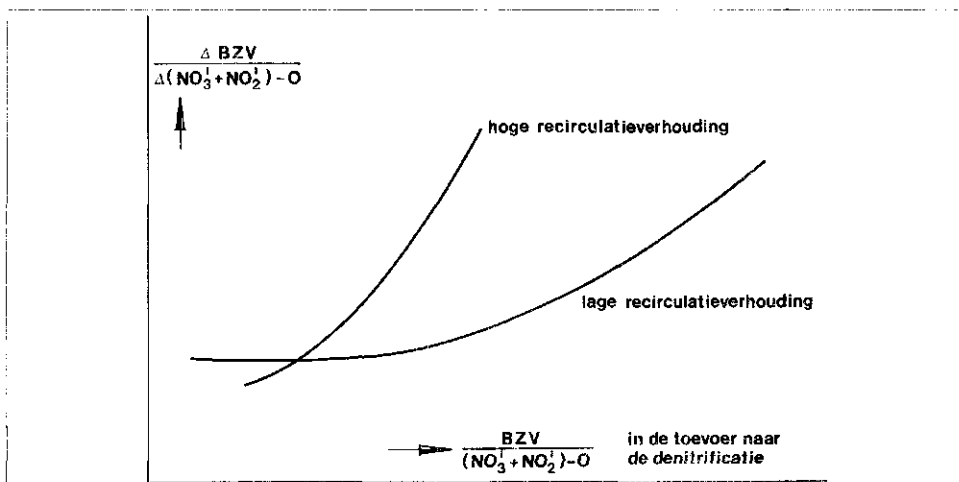
3.5. Invloed temperatuur

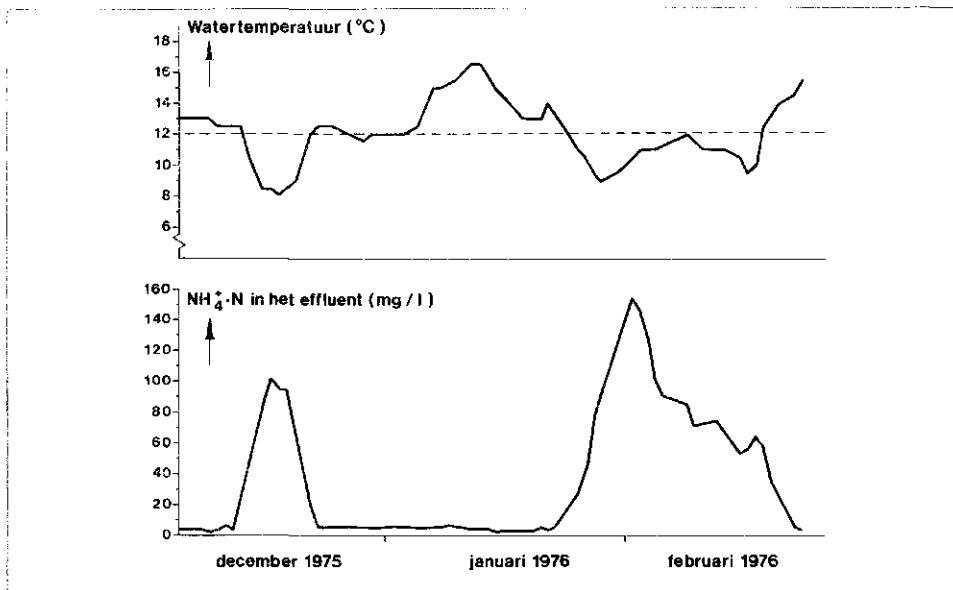
Een belangrijk aspect was vooral hoe de installatie zich in de winter zou gedragen. Vooral in het proefbedrijf werd nagegaan hoe nitrificatie zich bij lage temperaturen zou gedragen. Een voorbeeld is gegeven in afb. 6. Bij temperaturen lager dan ca. 12 °C bleek de nitrificatiesnelheid snel af te nemen, dit effect werd nog versterkt naarmate meer CN^- in het afvalwater aanwezig was. Voor de DSM installatie die voor een deel gevoed wordt met relatief warme koeltorensplui werd een minimum temperatuur van 12 °C aangehouden.

3.6. BZV-/N-verhouding bij denitrificatie

Gebleken is dat deze grootte een belangrijke invloed heeft op het gebruik van

Afb. 5 - Het verbruik aan organische stof in de denitrificatiestap.





Afb. 6 - De invloed van de temperatuur op de nitrificatie.

organische stof per verwijderde hoeveelheid nitraat (zie afb. 5). Gezien het boven gesignaleerde tekort aan BZV, is erg veel aandacht geschonken aan de invloed van deze grootte, teneinde de noodzakelijke suppletie van BZV te minimaliseren.

3.7. Automatische BZV-dosering bij de 2e denitrificatie

Zoals hierboven reeds vermeld kan op grond van dit onderzoek besloten worden de vierde trap niet te bouwen [1].

3.8. Storingsanalyse

In het proefbedrijf is zeer veel aandacht geschonken aan de invloed van storingen zowel mechanische storingen zoals het uitvallen van pompen e.d. als storingen t.g.v. pieklozingen en lozing van toxische stoffen bij calamiteiten. Vooral de invloed van CN⁻ werd nagegaan.

3.9. Slibeigenschappen

Bij het proefbedrijf is een uitvoerig programma afgewerkt ter bepaling van de slibeigenschappen op grond waarvan de slibverwerkingsmethode kon worden vastgesteld.

3.10. Waterstraalbeluchting

Dit systeem van beluchten werd ontwikkeld bij DSM door de afdeling Apparatenproefstation en werd ook gekozen voor de IAZI. De zeer uitvoerige research, gericht op algemene toepassing, dus niet alleen t.b.v. de IAZI is reeds beschreven [2], waarnaar hier kortheidshalve wordt verwezen.

4. Ontwerp

Op grond van de informatie verkregen uit

het bovenaangeduide experimentele werk konden de basisgegevens voor het ontwerp van de nieuwe zuiveringsinstallatie worden vastgesteld. De installatie werd berekend voor een minimale temperatuur in de installatie 12 °C en een recirculatieverhouding van 5 tot 10 maal het toevoervolume, met mogelijkheden tot uitbreiden tot 20 maal. Indien natronloog zou worden gebruikt bij de nitrificatietrap is de slibconcentratie 4 kg/m³. Door het toepassen van kalkmelk wordt de concentratie veel hoger, nl. ca. 8 à 10 kg/m³, door een sterke stijging van het anorganische deel in het slib. De concentratie aan organisch materiaal blijft echter ongeveer gelijk: ca. 3 kg/m³.

Uitgaande van deze gegevens en de noodzakelijke zuiveringscapaciteit komt men tot de dimensies die zijn vastgelegd in tabel III.

Terwille van de bedrijfszekerheid werd besloten de installatie in drie parallele

TABEL III - Gegevens Afvalwaterzuiveringsinstallatie DSM.

Maximale belasting	
hoeveelheid afvalwater:	4500 m ³ /h
Kj-N:	800 kg/h
NO ₃ ⁻ -N:	235 kg/h
CZV:	5600 kg/h
Aantal straten	
3	
Dimensies per straat	
1e denitrificatie	13.800 m ³ ; 59 m diameter
nitrificatie	37.400 m ³ ; 114 m diameter
2e denitrificatie	4.450 m ³ ; 34 m diameter
bezinkbassins (2 x)	4.100 m ³ ; 50 m diameter

Beluchting

aantal waterstraalbeluchters 36, 12 per nitrificatie
zuurstofinslag (OC) 5000 kg O₂/h, 140 kg/h per beluchter

straten uit te voeren, die geheel identiek zijn met uitzondering van het feit dat ingeval van ernstige calamiteiten één van drie straten het totale debiet kan verwerken.

5. Kosten

De totale kosten van het onderzoek t.b.v. de IAZI bedragen ca. f 11 miljoen. Deze uitgave werd aangewend enerzijds om over betrouwbare gegevens te beschikken voor het ontwerpen van de installatie, anderzijds om voldoende informatie en inzicht te krijgen nodig voor een bedrijfszeker zuiveringsproces.

Literatuur

1. Baenens, V. E. A., Procestechiek Pt - p. 33 (1978), nr. 2, p. 62.
2. Jennekens, H., H₂O 8 (1975) nr. 23, p. 479.

