

Theorie en praktijk van de ammoniakverwijdering uit afvalwater langs fysisch-chemische weg

Vanaf het begin van de ontwikkeling van de afvalwaterbehandeling heeft men gelet op de aanwezigheid van ammoniakstikstof. Gold in het begin de aanwezigheid hiervan slechts als een aanwijzing voor een recente lozing van (huishoudelijk) afvalwater op de betreffende stroom, tegenwoordig is men er zich hoe langer hoe meer bewust van geworden dat de aanwezigheid van ammoniakstikstof op zichzelf schadelijke gevolgen kan hebben en dat verwijdering noodzakelijk kan zijn (zie het voorgaande artikel van J. Hermans en A. van Haute (1) in dit blad).



IR. P. STOLWIJK

Instituut Industriële Scheikunde
Afdeling Waterverontreiniging
Katholieke Universiteit,
Leuven



PROF. IR. A. VAN HAUTE

Instituut Industriële Scheikunde
Afdeling Waterverontreiniging
Katholieke Universiteit,
Leuven

Meer stringente bepalingen betreffende ammoniaklozingen treft men daarom ook steeds meer aan en verwijdering van ammoniak vóór de lozing kan daarom noodzakelijk zijn. Zoals Atkins stelt biedt biologische nitrificatie in veel gevallen een oplossing wanneer voor het effluent slechts de totale biologische zuurstofbehoefte als lozingskriterium geldt. Want wanneer het voldoende is de door de aanwezige stikstof uitgeoefende zuurstofbehoefte te verlagen, kan dit tot een rendement van ongeveer 80 % op verreweg de goedkoopste manier bereikt worden met een voortgezette beluchting in het conventionele biologische behandlungsproces. Natuurlijk zet deze methode de ammoniak slechts om tot nitraat en moet, wanneer bijv. voor nutriëntenbeheersing een volledige stikstofverwijdering vereist is, nog een aparte behandelingsstap naast het bestaande systeem voorzien worden. Door anaërobe denitrificatie kunnen de nitraten nl. omgezet worden tot stikstof-gas. Er zijn echter een aantal nadelen aan een dergelijke methode verbonden. Een organische koolstofbron, bijv. in de vorm van methanol, dient aan het systeem te worden toegevoegd, wat een aanzienlijke kostenpost vertegenwoordigt en een extra slib-behandelingsstap moet voorzien worden. In situaties waar volledige stikstofverwijdering vereist is kunnen fysisch-chemische methoden daarom aantrekkelijke alternatieven worden.

In dit artikel zullen we die fysisch-chemische methoden bespreken, die reeds in proef-installaties op zeer grote schaal bewezen hebben beloften voor de toekomst in te houden. Deze methodes zijn ionenwisseling, breekpuntschloring, het chloring-ontchloringsproces en ammoniakstripping. We zullen de theorie van de verschillende methodes tamelijk uitgebreid weergeven om de verdere onderzoeksactiviteiten en mogelijke ontwikkelingen te kunnen aanduiden. Verder geven we die bedrijfscondities met de daarop betrekking hebbende kosten aan, waarbij de beste resultaten verkregen worden.

Deze kosten steunen echter steeds op literatuurgegevens. We beseffen nl. goed dat deze cijfers sterk afhankelijk zijn van plaatselijke omstandigheden en prijsontwikkelingen. Wel hebben we geprobeerd zo goed mogelijk de belangrijkste kosten-elementen aan te geven.

1. Ionenwisseling

Sinds men de schadelijke effecten van te hoge ammoniakconcentraties is gaan beseffen, heeft men de aanwending van kationwisselaars als mogelijke oplossing uitgebreid bestudeerd.

Bij de ammoniakverwijdering door ionenwisseling worden ammoniumionen door andere kationen afkomstig uit een onoplosbare 'ionenwisselaar' vervangen. Praktisch realiseert men dit door het ammoniak-bevattend water in contact te brengen met de wisselaar in een gepakte kolomreaktor. De werking van een ionenwisselaar wordt bepaald door de aard van de wisselaar en de procescondities waaronder de wisseling plaatsvindt. We zullen slechts die procesparameters bespreken die van belang zijn voor een efficiënte verwijdering van ammoniak uit afvalwater.

De ionenwisselaar wordt gekarakteriseerd door de totale uitwisselingscapaciteit en de selectiviteit voor het ammonium. Wanneer een wisselaar overeenkomstig zijn capaciteit het maximale aantal ionen heeft uitgewisseld, kan de oorspronkelijke capaciteit opnieuw verkregen worden door het wisselaarsbed in contact te brengen met een oplossing die het oorspronkelijke kation in hoge concentratie bevat. Na deze 'regeneratie' en spoelen is het wisselaarsbed weer gebruiksklaar. Het ionenwisselingsproces is dus opgebouwd uit een uitputtings-, regeneratie- en spoelcyclus. De wijd verbreide toepassing van ionenwisselingsprocessen bij waterverzachting en demineralisatie heeft echter geleid tot de ontwikkeling van zeer gesofistikeerde automatische apparatuur, die de in feite discontinue werking van het proces compenseert. Men heeft voor de ammoniakwisseling zowel

natuurlijke als synthetische materialen aangewend.

Reeds in 1930 werd in het Guggenheim-proces een natuurlijke zeoliet gebruikt, die in staat was met een water dat 12 tot 14 mg/l ammoniak bevatte een effluent te bereiden met nog slechts 0,5 tot 1 mg/l ammoniak [3]. Ongelukkigerwijze heeft men 'het verkozen type zeoliet' niet vermeld noch is de werkwijze op lange duur bekend [3, 4].

Het gebruik van synthetische wisselaarmaterialen is onderzocht zowel voor volledige demineralisatie wanneer men hergebruik van het behandelde water beoogde [6, 7, 8] als voor de verwijdering van ammoniak uit voorbehandeld effluent [3, 5]. Vervuiling van de wisselaar met opgelost organisch materiaal en een lage selectiviteit voor het amoniumion maken het gebruik van conventionele synthetische wisselaars twijfelachtig. De aanwezigheid van andere kationen (Ca, Mg en Na) die ook worden uitgewisseld resulteren in een korte cyclustijd en grote volumina benodigd regeneratiemiddel. De lozing van deze regeneratievloeistoffen (0,5 . . . 7 % van het produktievolume) maakt het proces oneconomisch voor tertiaire waterbehandeling.

Het zeoliet Clinoptiloliet (typische chemische formule: $(\text{Na}_2\text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10 \text{SiO}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$) wordt als het meest belovende natuurlijke wisselaarmateriaal beschouwd dat in lange duur proeven op semi-professionele schaal is uitgetest. Omdat voor de uitwisseling van ammonium een grotere selectiviteit geldt dan voor Ca, Mg en Na (echter niet voor kalium), kunnen behoorlijke cyclustijden gerealiseerd worden. Bovendien is het mogelijk de regeneratievloeistof terug te winnen. Het schijnt voldoende te zijn de ionenwisseling te laten voorafgaan door een eenvoudige filtratie om het 'dichtslaan' (fouling) van de zeoliet te voorkomen [4]. Er zijn overigens door andere onderzoekers nog andere voorbehandelingsmethoden aangewend zoals tweede traps-(biologische) zuivering [3], coagulatie met aluminiumsulfaat gevolgd door een adsorptie op kool [4] of een kalkbehandeling van primair effluent tot een pH van 9,5 tot 11 gevolgd door een recarbonatatie tot een pH van 7 tot 8 [5].

De totale kationenuitwisselingscapaciteit van Clinoptiloliet is slechts een weinig lager dan voor organische harsen; door een aantal auteurs worden waarden opgegeven in de range van 1,6 tot 2 meq/g. Zowel de totale ammoniakuitwisselingscapaciteit als de effectieve uitwisselingscapaciteit tot een bepaald doorbraakniveau blijken functie te zijn van de kationensamenstelling van het te behandelende water. Op basis van de totale kationensterkte kan echter voor huishoudelijk afvalwater een

goede schatting gemaakt worden [5].

De uitwisselingskinetiek zowel voor de uitwisselings- als de regeneratiefase zijn gunstiger wanneer het zeoliet tot de natriumvorm geregenereerd wordt dan bij de calciumvorm. En hoewel de totale uitwisselingscapaciteit voor Na- en Ca-clinoptiloliet dezelfde is, wordt daardoor een tweemaal zo grote doorbraakcapaciteit tot 1 mg NH₃-N/l bereikt voor Na-clinoptiloliet, nl. 0,25 tot 0,6 meq/l afhankelijk van de samenstelling van het huishoudelijk afvalwater [5].

Bovendien is de hoeveelheid benodigd zout voor regeneratie tot de Na-vorm veel minder. De uitwisseling vindt het best plaats tussen pH 4 en 8. Bij de regeneratie heeft een hogere pH een snellere uitwisseling en een lager verbruik aan zout tot gevolg. Dit voorstel van de regeneratievloeistoffen met hoge pH moet echter worden afgewogen tegen het nadeel van een verhoogde sleet van de wisselaar in deze caustische oplossingen.

Koon en Kaufman [5] raamden de kosten voor ammoniakverwijdering met clinoptiloliet voor een te behandelen stroom van 10 mgd (million gallons per day) met een beginconcentratie aan ammoniak van 10 mg/l NH₃-N. De kostenfactoren hebben zij gebaseerd op de resultaten van een proefinstallatie onder optimale werkingscondities, die op hun beurt bij laboratoriumproeven bepaald waren. Een gemiddelde uitgangconcentratie van 0,75 mg NH₃-N/l kon bereikt worden voor looptijden van 120 tot 180 BV (bed volumina) behandeld water bij belastingen van 10 tot 15 BV/h en een begin-pH van 7 tot 8.

Een effectieve ammoniakcapaciteit (tot een doorbraakniveau van 1 mg NH₃-N/l) van 0,32 meq/l bleek geldig voor de betreffende kationensterkte van 0,006 M. De totale verwijderingskosten inclusief kapitaalkosten (alle bedragen omgerekend naar het prijspeil van juli 1974) bedroegen \$ 0,042/m³. Dit evenwel zonder eventuele lozingskosten voor het regenerans in rekening te brengen. Wanneer het regenerans werd teruggewonnen door ammoniakstripping bedroegen de kosten slechts \$ 0,027/m³.

Bij deze raming is suppletie-clinoptiloliet in rekening gebracht voor een prijs van \$ 200,-/m³ (gebruiksklaar).

Als optimale condities bij lozing van het regenerans golden een regeneranssamenstelling met 5,6 g NaCl/l die met kalk op pH 12,5 is gebracht. Het gewichtsverlies van de clinoptiloliet door sleet bedraagt 0,4 %/regeneratiecyclus onder deze zeer caustische condities. Dit werd bepaald door een simulatie van 100 regeneraties. Deze sleet is tegen de genoemde prijs van Clinoptiloliet doorberekend.

Wanneer terugwinning van het regenerans

werd verkozen werden de optimale werkingscondities met minder caustische regeneratievloeistoffen verkregen die 12 tot 20 g NaCl/l bevatten.

Een pH-aanpassing (eveneens met kalk) tot een pH van slechts 11,5 leidde tot een sleetverlies van de zeoliet van slechts 0,15 %/regeneratiecyclus.

De regeneratiekosten maken een aanzienlijk deel uit van de totale proceskosten.

Daarom wordt het onderzoek zoals uit de aangehaalde artikelen blijkt gericht op het uittesten van verschillende regeneratie- en regeneransterugwinningsmethoden.

De genoemde regeneratie door stripping met lucht heeft dezelfde nadelen als directe stripping (zie verder). Daarom werd het ontwerp van de ammoniakstripper bij de 'South Tahoe Water Reclamation Plant' [4] aangepast om de hooggeconcentreerde regenerantia te behandelen.

Om een verlies van stripefficiëntie als een gevolg van calciumcarbonaatschaalvorming te voorkomen, zou de strippkolom uitneembaar gemaakt worden in secties of modules om een eenvoudige schoonmaak te waarborgen.

Het regenerans en de striplucht zouden beide opgewarmd worden tot ≈ 25 °C met warmtewisselaars ten tijde van koud weer. Bovendien is voorzien dat het gas de reaktor tweemaal doorloopt waarbij een verwijderingsefficiëntie van ongeveer 85 % bereikt wordt.

Men heeft nog een andere methode voor de behandeling van het regenerans uitgetest.

De ammoniak in het regenerans wordt daarbij tot N₂-gas geoxydeerd door breekpuntschloring [9] (zie het gedeelte dat hierover gaat verder op); in de zoute regeneransoplossing wordt chloor elektrolytisch gegenereerd. Men zegt echter dat het energieverbruik van 2 - 3 kWh per 50 . . . 60 g verwijderde ammoniak dit proces te duur maakt [2]. Bovendien zou ontchloring (liefst op actieve kool) nodig zijn om de oxydatie

van de zeoliet door de in overmaat gegenereerde hypochloriet te voorkomen. Het is zeer duidelijk dat de ontwikkeling van het ionenwisselingsproces voor stikstofverwijdering nog niet aan een eind gekomen is. Het onderzoek concentreert zich vooral op de ontwikkeling van synthetische materialen met een hoge selectiviteit en capaciteit voor het ammoniumion en die gemakkelijk geregenereerd kunnen worden. Zo wordt vermeld [10] dat het zeoliet F voor het ammoniumion een selectiviteit en capaciteit vertoont die ruim tweemaal groter is.

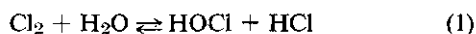
Zeoliet F (typische formule: K₂O . Al₂O₃ . 2SiO₂ . 2,9 H₂O) is een synthetisch kristallijn aluminiumsilicaat met een SiO₂/Al₂O₃-verhouding van ongeveer 2 en wordt bereid met een aan kaliumrijk reactiemengsel.

Bovendien is het duurzaam en sterk en men kan het in een tamelijk breed temperatuuren pH-gebied toepassen.

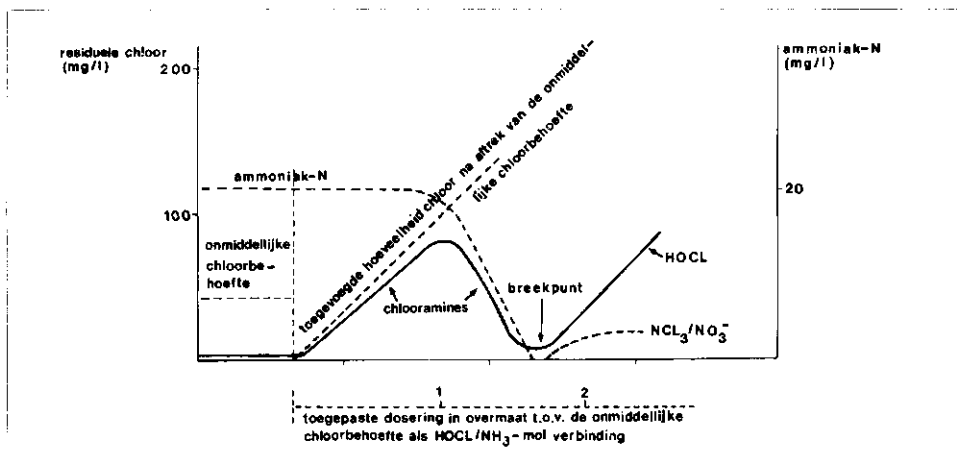
2. Breekpuntschloring

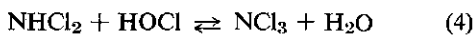
Chloring vindt al jaren toepassing bij de drinkwaterbereiding alsook bij afvalwaterbehandeling. Het hoofddoel was daarbij het vernietigen van ziekteverwekkende organismen (desinfectie). Hiertoe werd chloor in een vaste dosis toegepast.

In 1919 hebben Wolman en Enslow ontdekt dat de 'chloorbehoefte' bepaald werd door de kwaliteit van het behandelde water. Deze ontdekking leidde ertoe dat er verschillende uitvoeringsvormen voor het chloren ingang vonden en dat men de chloordosis aan ging passen aan de plaatselijke omstandigheden. In 1939 werd echter pas door Griffin [12] de door ammoniak veroorzaakte chloorbehoefte onderkend die men wel het 'breekpunts'-verschijnsel noemt. In water reageert chloor met ammoniak nl. op de volgende manier tot de verschillende chlooramines:



Afb. 1 - Ammoniak-N en residuele chloor als functie van de toegevoegde hoeveelheid uitgedrukt als HOCl/NH₃-molverhouding (pH = 7; initiële ammoniak-N concentratie = 20 mg/l).





Deze reacties zijn consecutief en competitief. En door de reactiekinetische effecten die in 't spel zijn, hangen de hoeveelheden van het mono-, di- en trichlooramine, die op een gegeven moment aanwezig zijn, af van de pH, de toegepaste hoeveelheid chloor, de aanvankelijke ammoniakconcentratie en de contacttijd.

De residuele hoeveelheid chloor (d.i. de som van de resulterende hoeveelheden chlooramine en 'vrije' chloor HOCl) die na een zekere contacttijd gemeten wordt, kan variëren als weergegeven in afb. 1.

Makkelijk reduceerbare stoffen als Fe^{++} , Mn^{++} en H_2S oefenen een onmiddellijke chloorbehoefte uit tot een dosis die equivalent is met de hoeveelheid van deze reducerende stoffen. Daarna wordt ammoniak sneller geoxydeerd dan eventueel aanwezige organische stoffen. Dit leidt tot een hoeveelheid residueel chloor ongeveer proportioneel aan de hoeveelheid toegepaste chloor boven de onmiddellijke chloorbehoefte, echter slechts tot een HOCl/ NH_3 -molverhouding van ongeveer 1 (zie afb. 1).

Bij doseringen met de HOCl/ NH_3 -molverhouding tussen $\infty 1$ en $\infty 1,5$ neemt de hoeveelheid residuele chloor weer geleidelijk af en bereikt een minimum. Voorbij dit minimum, dat het breekpunt wordt genoemd, resulteert de dan nog extra toegepaste hoeveelheid chloor in vrij onderchlorig zuur en kleine hoeveelheden nitraat en het hinderlijke NCl_3 . Bij het breekpunt is de hoeveelheid ammoniak-N (vrije ammoniak + chlooramine-N) praktisch nul ($< 0,1 \text{ mg/l}$).

Organische (stikstof-) verbindingen, die normaal in huishoudelijk afvalwater aanwezig zijn, reageren nauwelijks in die tijd die nodig is voor de oxydatie van de ammoniakstikstof. Eenvoudige en ongesubstitueerde amino-N van de normale aminozuren worden slechts merkbaar geoxydeerd na zeer lange reaktietijden (vele uren); eiwitstikstof vertoont slechts een verwaarloosbare vermindering, zelfs na vele dagen [13].

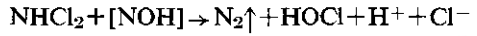
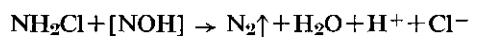
Deze organische verbindingen leveren een groot probleem bij desinfectie en maken het chloringsproces discutabel doordat ze de productie van een acceptabel drinkwater in de weg staan.

Bij de afvalwaterbehandeling echter kunnen de organische verbindingen op andere wijzen verwijderd worden en biedt chloring daarom een selectieve methode voor ammoniakverwijdering.

Het optreden van het minimum in de hoeveelheid residuele chloor bij het chloreren van ammoniakhoudend water wordt als

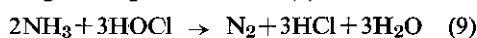
volgt uitgelegd. Bij pH-waarden van 6,5 tot 7,5 die men normaal aantreft bij de behandelde waters is de snelheid van reactie (2) zeer hoog. Daarom wordt voornamelijk monochlooramine gevormd tot toegepaste hoeveelheden chloor die resulteren in een HOCl/ NH_3 -molverhouding van ongeveer 1. Bij HOCl/ NH_3 -molverhouding groter dan 1, worden de concentraties van dichlooramine en vrije chloor (HOCl, die nog niet tot amine heeft kunnen reageren) zo hoog dat een aanzienlijke ontleding van de chlooramines kan optreden. Voor deze ontleding die in het breekpuntsverschijnsel optreedt, lijkt het reactiemechanisme zoals dat door Morris [14] wordt voorgesteld het meest van toepassing.

Ontleding van het dichlooramine 'start' hierbij de breekpuntsreactie door de vorming van het reactieve produkt [NOH] volgens reactie (5). Vervolgens reageert dit tussenprodukt volgens de drie competitieve reacties 6, 7 en 8 weg.



De door Pressley [15] aangetoonde eindprodukten van zijn chloringsproeven op afvalwater zijn in overeenstemming met bovenstaande reacties. Pressley vond dat in het pH-gebied van 6,5 tot 7,5 en voor ammoniakconcentraties die men normaal in afvalwater vindt (15-20 mg/l NH_3 -N) 95 - 99 % van de ammoniak geoxydeerd wordt tot stikstofgas in slechts een paar minuten.

De hoeveelheid chloor die nodig is om het breekpunt te bereiken neemt af met de mate van voorbehandeling van een Cl/ NH_3 -N gewichtsverhouding van 10 voor onbehandeld afvalwater tot 8 voor met kalk behandeld en gefiltreerd secundair effluent en benadert dan de stoichiometrische hoeveelheid van 1,5 mol HOCl per mol NH_3 (of een Cl/N-gewichtsverhouding van 7,6) voor de minimale chloorbehoefte volgens de globale reactie (9):



Deze reactie kan verwezenlijkt worden door een reaktieweg volgens reacties (2), (3), (5) en (6) of (7).

De snelheid van reactie (2) is een belangrijke factor bij het realiseren van de breekpuntsreactie bij lage chloorbehoefte.

De vorming van monochlooramine is een tweede orde reactie van de niet gedissocieerde vormen van ammoniak onderchlorig zuur en de pH-afhankelijkheid van de reaktiesnelheid kan uitgelegd worden op

basis van de evenwichten van deze stoffen met hun dissociatieprodukten. Daarom wordt de vorming van monochlooramine bij pH-waarden lager dan het eerder vermelde optimale gebied, waar ammoniak voornamelijk in de ammoniumvorm is vertraagd ten gunste van de consecutieve reacties (3) en (4). Er vindt dan dus meer ontleding plaats hetgeen resulteert in een vlakker verloop van de breekpuntscurve en aanleiding geeft tot meer vorming van NCl_3 .

Bij hogere pH-waarden wordt reactie (2) ook vertraagd en wordt nu reactie (8) begunstigd, hetgeen resulteert in grotere hoeveelheden nitraat zoals door de globale reactie (10) wordt aangegeven:



Het zal duidelijk zijn dat buiten het optimale pH-gebied de chloorbehoefte voor breekpuntschloring door de veel chloor vereisende reacties (4) en (10) verhoogd wordt. Ook is het duidelijk dat zowel de residuele chloor als de ammoniak-N bij het breekpunt minder laag zullen zijn.

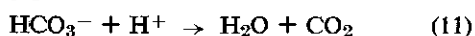
Bij zijn laboratoriumproeven ter bepaling van de reactiecondities voor maximale conversie volgens reactie (9), toonde Pressley [15] aan dat de NCl_3 -productie in synthetische monsters toenam van 0,25 % van de NH_3 -N bij pH 8 tot 1,5 % bij pH 5. De hoeveelheid nitraat daarentegen nam af van ongeveer 10 % bij pH 8 tot 1,5 % bij pH 5. Bij afvalwater was de vorming van nitraat en NCl_3 kwalitatief op dezelfde wijze afhankelijk van de pH. De hoeveelheid gevormd nitraat was echter minder (40 - 50 %) en de NCl_3 -vorming nam af met afnemende voorbehandeling en was praktisch nul bij het chloreren van onbehandeld afvalwater.

De pH-regeling is dus onderkend als een zeer relevante proces-parameter bij het voorkomen van overvloedige vorming van ongewenste bijprodukten. Er moet echter ook gezorgd worden voor een goede menging om plaatselijke pH-verlagingen bij het doseerpunt te vermijden. Want zoals uit reacties (1) en (5) t/m (8) blijkt, wordt een behoorlijke hoeveelheid zuur gevormd bij de hydrolyse van Cl_2 en in de breekpuntsreacties. Men moet daarom het gevormde zuur neutraliseren wil men de pH in het gewenste gebied houden. Dit kan verwezenlijkt worden door de reeds aanwezige alkaliteit van het te behandelen water of door toevoeging van een base.

Door toevoegen van basische produkten wordt het gehalte opgeloste stoffen aanzienlijk verhoogd. Men beschouwt dit wel het voornaamste nadeel van het chloringsproces. Door neutralisatie met kalk wordt stoichiometrisch het gehalte opgeloste stoffen met $\infty 260 \text{ mg/l}$ verhoogd voor een

water met een NH₃-N-concentratie van 20 mg/l en een Cl/NH₃-N verhouding van 9. Om de pH nauwkeuriger te kunnen handhaven vermengde Pressley [16] de benodigde hoeveelheid base (kalk) met het chloorwater voor toevoeging aan het afvalwater. Op deze manier werd dus eigenlijk gechloord met Ca-hypochloriet. Bij de behandeling van met kalk behandeld water (pH ≈ 10) was het moeilijk de pH in de hand te houden. Om het slingeren van de pH-waarde te voorkomen werd de pH van het influent eerst op 7 gesteld, waarna een goede pH-regeling en ammoniakverwijdering mogelijk waren. De benodigde hoeveelheid base was nu echter toegenomen met een hoeveelheid praktisch evenredig met de hoeveelheid CO₂ die voor de neutralisatie tot ≈ 7 aangewend was. Dit heeft weer een hoger zoutgehalte en een hogere alkaliteit voor het effluent tot gevolg gehad.

Hieruit blijkt ook dat de normaal aanwezige bicarbonaat-alkaliteit van het te behandelen water bij pH 7 evenmin gebruikt kan worden voor de neutralisatie van het geproduceerde zuur. Daarom stelde Pressley een breekpuntchloring in twee stappen voor. Eerst wordt bij pH 6 zoveel chloor toegevoegd dat de Cl/NH₃-N gewichtsverhouding niet hoger wordt dan 5. Hierbij wordt dan monochlooramine gevormd zonder ongewenste bijproducten en de alkaliteit die in het te behandelen water aanwezig is, neutraliseert nu wel het geproduceerde zuur:



Het gevormde koolzuur wordt vervolgens uitgeblazen, waarbij als nog voldoende alkaliteit aanwezig is de pH tot de gewenste waarde opgevoerd wordt om daarna bij de verdere chloring tot het breekpunt de ongewenste bijproducten te voorkomen. Indien voldoende alkaliteit aanwezig is kan door deze uitvoeringswijze een op zijn minst 30 % lager gehalte aan opgeloste stoffen verkregen worden bij een eveneens lager kalkverbruik.

Kosten

Pressley [16] maakte een schatting van de kosten voor een 300 mgd-installatie uitgaande van zijn ervaring met een volledig geautomatiseerde 0,030 mgd proefinstallatie. De berekende kapitaals- en vaste bedrijfskosten bedroegen resp. ϕ 0,26 en ϕ 0,30 per m³ behandeld water.

De kosten voor chemicaliën zijn evenredig met de ammoniakconcentratie. Met een prijs van \$ 75/ton voor chloor en \$ 24/ton voor kalk, bedragen de chemicaliënkosten voor ammoniakverwijdering dan ϕ 0,1/m³ voor iedere mg/l NH₃-N. Bij deze berekening werd een gemiddelde chloorbehoefte

van 9 mg per mg NH₃-N en een tamelijk hoge kalk tot chloor gewichtsverhouding van 1 aangenomen.

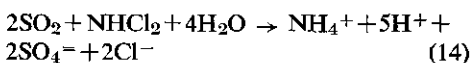
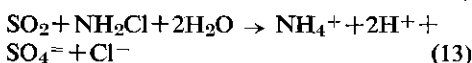
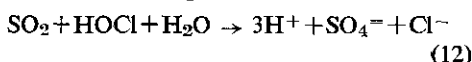
3. Chloring - Ontchloring

Residuele chloor, zowel vrij als gebonden (chlooramines), kan toxisch zijn voor vissen en ander 'leven' in het water. Hierbij zijn het betreffende soort en de blootstellingstijd van belang, maar ook andere factoren als de pH, de temperatuur, de hoeveelheid opgeloste zuurstof of de aanwezigheid van andere verontreinigende stoffen bepalen mede de dodelijke concentratie. Daarom worden in de literatuur verschillende limietwaarden vermeld.

Alhoewel vrije chloor een hogere toxiciteit kan hebben is het verschil met gebonden chloor maar gering. Daarom kan de totale hoeveelheid residuele chloor dienen als maat voor de toxiciteit.

Limietwaarden van enige ppb tot een paar ppm worden vermeld naar gelang de soort en de gewenste mate van bescherming [17]. Men kan daarom concluderen dat gehalten van 0,5 tot 5 mg/l (als Cl₂) die men normaal na breekpuntchloring aantreft [18], toxisch zijn zelfs na aanzienlijke verdunning. Ontchloring is daarom dikwijls nodig, vooral wanneer men het in 't water aanwezige leven wil beschermen. Normaal gebruikt men zwaveldioxyde voor ontchloring. De uitvoeringswijze voor het doseren van de (gasvormige) chemicaliën is vrijwel hetzelfde als voor chloring.

Zwaveldioxyde reageert onmiddellijk zowel met vrij als gebonden chloor, waarbij sulfaat en chloride gevormd wordt:



Men kan echter ook andere zwavelproducten gebruiken zoals het natriumbisulfiet of natriumsulfiet die in wezen dezelfde reactieproducten opleveren.

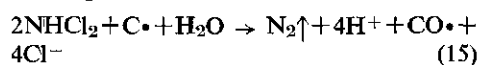
De voornaamste nadelen van het gebruik van deze zwavelproducten zijn echter een nog verdere verhoging van het gehalte aan opgeloste stoffen en een weer omzetten van de chlooramines tot ammoniak. Daarom krijgt de ontchloring met korrelvormige actieve kool de laatste tijd veel belangstelling. Omdat deze methode grote mogelijkheden lijkt te bieden zoals een versnelend effect op de breekpuntsreacties en een minimale produktie van ongewenste bijproducten, zullen we er wat meer aandacht aan besteden.

Atkins [19] bracht voor ammoniakverwijdering gechloord water op een actief koolbed

in een proefinstallatie met een capaciteit van 0,014 - 0,022 mgd. De experimenten werden uitgevoerd bij de afvalwaterbehandelingsinstallatie te Owosso, Michigan). De chloring vond plaats na een volledig fysisch-chemische afvalwaterbehandeling, bestaande uit coagulatie met kalk, bezinking, diepbedfiltratie en verwijdering van organische stoffen door adsorptie op actieve kool.

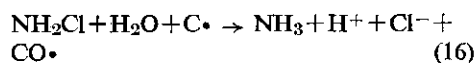
De proefresultaten wezen uit dat men rekening moet houden met een korte acclimatiseringsperiode voor de actieve kool. Hierbij breekt in met de tijd afnemende mate ammoniak door. Daarna kan men met een dergelijk chlorings-ontchlorings-systeem zeer efficiënt ammoniak verwijderen tot ieder gewenst niveau door de chloor/NH₃-verhouding aan te passen. Een voordeel van dit proces is dus een grotere flexibiliteit.

Bauer en Snoeyink [20] onderzochten de reacties die optreden tussen de chlooramines en de kool om het reactiemechanisme te achterhalen. Hun experimenten wezen uit dat het dichlooramine snel met de actieve kool reageert met als eindproducten stikstofgas en HCl. Zij stellen een globaal reactieschema dat in overeenstemming is met de waargenomen stoichiometrie, als volgt voor:

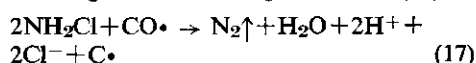


waarin C· de actieve kool en CO· een oppervlakte-oxyde voorstelt.

Wanneer nu monochlooramine met 'verse' kool in contact gebracht wordt zou het tot ammoniak en chlorides ontleden, overeenkomstig reactie (16)



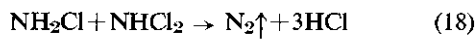
Na een zekere tijd of wanneer men reeds gebruikte actieve kool aanwendt, zou het monochlooramine echter eveneens tot stikstofgas ontleden volgens reactie (17).



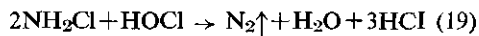
Omdat het een bekend feit is dat actieve kool bij reactie met chloor zure oppervlakte-oxyden oplevert, werd het effect van een voorbehandeling van de actieve kool met onderchlorig zuur op de reactie met monochlooramine nagegaan. Inderdaad vond een onmiddellijke oxydatie van het monochlooramine tot stikstof-gas plaats, hetgeen men kan beschouwen als een bevestiging voor het voorgestelde mechanisme.

Stasiuk et al. [22] bestudeerden de 'adsorptie' van chlooramines op actieve kool en kwamen tot ongeveer dezelfde resultaten als Atkins en Bauer. Zij concludeerden dat actieve kool de chlooramine-ontledingsreacties versnelt en in feite als

een katalysator werkt en niet als een adsorbens. Aktieve kool zou de noodzakelijke dissociatie-'sites' leveren voor de ontleding van dichlooramine tot onderchlorig zuur en het monochlooramine. Het onderchlorig zuur zou dan ofwel de ontledingsreactie (18) katalyseren:



ofwel zelf in feite de breekpuntreactie (19) bevorderen:



Mioduszewski [22] formuleert de werking van de aktieve kool op nog een enigszins andere wijze. Hij zegt dat de aktieve kool het monochlooramine en de oxydantia van het systeem (HOCl, NHCl₂ en de oppervlakte-oxyden) aan het kooloppervlak schijnt te concentreren en daarmee de reactie versnelt ten opzichte van de snelheid in de oplossing.

Door de zienswijze van Stasiuk en Mioduszewski kan de acclimatiseringsperiode echter niet verklaard worden. Gebaseerd op het werk van de genoemde auteurs kunnen de karakteristieken van het gebruik van aktieve kool als volgt geresumeerd worden:

- in tegenstelling tot de zwavelverbindingen kan aktieve kool als ontchlormiddel de chlooramines omzetten tot stikstofgas;

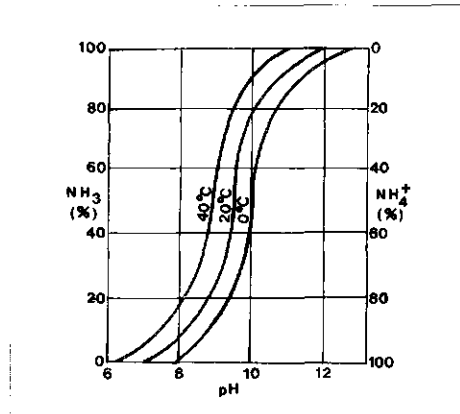
- chloordoseringen lager dan benodigd voor het breekpunt kunnen eveneens resulteren in een oxydatie van de ammoniakstikstof tot stikstof-gas;

- reactietijden van de chloor met de ammoniak vóór de behandeling met kool behoeven slechts enige seconden te bedragen;

- verblijftijden in het koolbed kunnen vijf minuten bedragen of zelfs minder;

- wanneer aktieve kool wordt aangewend wordt minder dan een derde maal zoveel nitraat gevormd als zonder kool bij overeenkomstige pH-waarden. Alle NCl₃ die bij de menging van de chloor met het afvalwater bij lage pH (< 6) gevormd wordt, verdwijnt bij de behandeling met kool en levert geen problemen op. De benodigde chloordoseringen nemen evenwel met afnemende pH toe.

- een reactie-pH van 6 tot 6,5 lijkt wenselijk om de hoeveelheid gevormde nitraat te beperken, terwijl de NCl₃-vorming dan nog zeer gering is en dan ook nauwelijks aanleiding geeft tot een verhoogde chloorbehoefte. Bovendien kan de alkaliteit van het afvalwater benut worden voor de neutralisatie van het gevormde zuur. De resultaten van Atkins [19] toonden zelfs aan dat noch toevoeging van base, noch pH-regeling nodig was voor het verwijderen van een gemiddelde van 13 mg/l NH₃-N van



Afb. 2 - Verdeling van ammoniak en ammonium als functie van de pH en de temperatuur.

met kalk behandeld afvalwater (pH \approx 9). De gemiddelde pH-waarde na de menging met chloor bedroeg dan 4,8 tot 6,3 en na de koolkolom 3,5 tot 5,3.

- een acclimatiseringsperiode is nodig voor verse aktieve kool die omgekeerd evenredig is met de hoeveelheid vrije of residuele chloor aanwezig in het afvalwater, dat in contact met de kool wordt gebracht. Gedurende deze acclimatiseringsperiode breekt een met de tijd afnemende hoeveelheid ammoniak door tot een evenwichtssituatie zich instelt;

- wanneer zich deze evenwichtstoestand heeft ingesteld, is een efficiënte ammoniakverwijdering mogelijk die ongeveer evenredig is met de hoeveelheid toegepaste chloor;

- de chloorbehoefte varieert enigszins met de reactie-pH en met de gewenste verwijderingsgraad waarbij de hoeveelheid benodigde chloor per hoeveelheid verwijderde stikstof waarden aanneemt van 8 tot ongeveer 10. (De niet-ammoniak chloorbehoefte buiten beschouwing gelaten.)

Kosten

Atkins [19] schatte de proceskosten voor een 6 mgd-installatie gebaseerd op zijn proeven met een \approx 0,02 mgd proefinstallatie.

De berekende kapitaalkosten (6 % en over 20 jaar) en de vaste bedrijfskosten bedroegen resp. ϕ 0,76 en ϕ 0,25 per m³ behandeld water.

De kosten voor chemicaliën inclusief kalk aan een prijs van \$ 29/ton en chloor voor \$ 120/ton bedroegen ϕ 0,08/m³ en per mg/l verwijderde NH₃-N.

Het koolverbruik is opgenomen in de vaste bedrijfskosten tegen een prijs van \$ 660/ton.

4. Ammoniak stripping

De verwijdering van ammoniak uit afvalwater voor beluchting heeft veel aandacht

gekregen omdat een dergelijk proces in principe een tamelijk eenvoudige en goedkope eenheidsbewerking is, die zich bovendien tamelijk goed laat regelen. De ervaring die met stripping is opgedaan omvat o.a. een installatie op grote schaal (3,75 mgd) in Lake Tahoe (USA) die reeds sinds 1969 in gebruik is [4, 23]. Er is veel informatie over de bedrijfsresultaten van deze en andere proefinstallaties gepubliceerd.

Zoals bekend wordt stripping aangewend wanneer het de bedoeling is een vluchtige component uit een vloeistofmengsel in de gasfase over te brengen. Wanneer de vloeistof- en gasfase in contact worden gebracht vindt er een transport van de vluchtige component plaats naar de gasfase tot zich een evenwicht instelt. Voor de meeste gassen, vooral bij lage concentratie wordt dit evenwicht beschreven door de wet van Henry (20).

$$y^* = m \cdot x \quad (20)$$

waarin, voor het geval we met ammoniak te maken hebben, y* de concentratie van ammoniak in de gasfase voorstelt, die in evenwicht is met de vloeistof (het afvalwater) met een ammoniakconcentratie x (y* en x zijn molfracties); m = de constante van Henry die volgens Roesler [24] als een functie van de temperatuur (graden Fahrenheit) als volgt kan worden beschreven:

$$m = 0,1117 e^{0,02612 T} \quad (21)$$

Onder de ammoniakconcentratie in de oplossing (x) dient men ammoniak in moleculaire vorm te verstaan, die daarom met de temperatuur en de pH van de oplossing toeneemt (zie afb. 2).

De overdracht van het ammoniakgas vanuit de vloeistof naar de gasfase, vindt plaats via het fase-grensvlak. Daarom is de globale overdrachtssnelheid afhankelijk van het totale grensovervlak en de ammoniakoverdrachtssnelheid per oppervlakte-eenheid.

Deze laatste parameter hangt weer van twee andere factoren af:

1. de weerstand voor gasoverdracht aan het water-lucht grensvlak, uitgedrukt in overdrachtscoëfficiënten, wordt beïnvloed door de wijze waarop de beide fasen met elkaar in contact gebracht worden. (Dit aspect wordt meer uitgebreid benaderd wanneer de diverse uitvoeringsvormen voor het proces besproken worden.)

2. de drijvende kracht voor gastransport, die uitgedrukt kan worden als het verschil van de evenwichtsammoniakconcentratie in de gasfase y* (zie vergelijking 20) en de actuele ammoniakconcentratie in de gasfase.

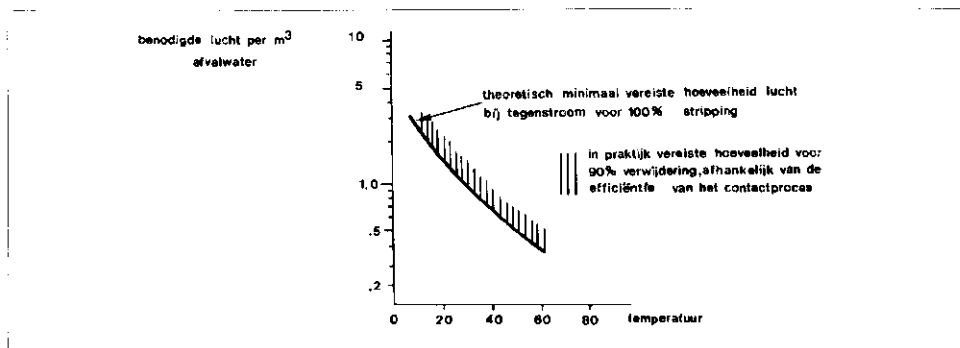
Zeer efficiënte stripping verkrijgt men in een tegenstroom-desorptietoren waarin het afvalwater naar beneden druppelt en lucht daar doorheen omhoog wordt gedreven.

De toren is dan gevuld met een pakkingsmateriaal om de gelegenheid te bieden voor een herhaalde vorming van druppels, waarbij hoge overdrachtscoëfficiënten en een groot fasegrensvlak gerealiseerd worden. Bij tegenstroom kan men zowel een lage ammoniakconcentratie in het behandeld afvalwater als een hoge ammoniakconcentratie in het afgas van de toren verwezenlijken, wanneer men zorgt voor voldoende overdrachtseenheden.

Bij hoge pH en hoge temperatuur hebben zowel x als y hoge waarden. Tengevolge daarvan heeft men een grote drijvende kracht en is het vereiste aantal overdrachtseenheden laag. Van de andere kant kan men het aantal gerealiseerde overdrachtseenheden verhogen door het vergroten van de torenlengte, de keuze van een goede pakking en door het optimaliseren van de lucht/vloeistof-beladingsverhouding.

Men kan aldus voor een gegeven toren en afvalwaterconditie (bepaald door temperatuur en voorbehandeling bijv. coagulatie met kalk tot pH 11) de vereiste lucht/vloeistof-beladingsverhouding voor een gewenst verwijderingspercentage bepalen. In afb. 3 is de theoretisch minimaal vereiste hoeveelheid lucht per hoeveelheid afvalwater voor 100 % efficiënte stripping (dat betekent een oneindig lange toren) bij verschillende temperaturen aangegeven. In de praktijk is de vereiste hoeveelheid lucht voor een stripprendement van 90 - 95 %, afhankelijk van het aantal gerealiseerde overdrachtstrappen, een factor 1,5 tot 2 groter (het gearceerde gebied in afb. 3).

Om de hoeveelheid energie die voor de uitvoering van het proces nodig is te beperken, wordt het contactproces dikwijls in een dwarsstroomeenheid uitgevoerd. Hierin stroomt de vloeistof naar beneden en wordt de lucht zijdelings (loodrecht op de vloeistofstroom) ingevoerd. Hiermee wordt de drukval over de toren aanzienlijk beperkt. Theoretisch zijn dan grotere hoeveelheden lucht voor 100 % stripping vereist. In praktijk bereikt men echter hogere verwijderingspercentages bij gelijke lucht/vloeistof-beladingsverhoudingen [24] omdat een kleiner aantal overdrachtseenheden per hoogte-eenheid van te voren vereist zijn. Als optimaal pH-gebied geldt 10,8 tot 11,5. De begin-pH moet voldoende hoog zijn om te voorkomen dat een aanzienlijke daling van de pH optreedt. Dit kan het gevolg zijn van de desorptie van ammoniak en verschuiving van reactie (22) naar rechts



Afb. 3 - Invloed van de temperatuur op de vereiste hoeveelheid lucht voor ammoniakstripping.

en van de absorptie van CO₂ uit de lucht.



Bij te lage pH-waarde (beneden 11) vindt tijdens het proces een meer uitgesproken pH-daling plaats, hetgeen verlies van rendement door onwerkzaamheid van het onderste deel van de toren in kan houden. Bij te hoge pH-waarden doen zich ernstige afzettingproblemen voor door de neerslag van calciumcarbonaat, waardoor de 'open doorsnede' van de toren snel afneemt waaruit een hogere drukval en een lager rendement voortvloeit.

De toren kan ook onwerkzaam worden bij koud weer, wanneer de natte-boltemperatuur onder nul komt en de toren kan bevriezen.

Er zijn verschillende uitvoeringsvormen voor het ammoniak-strippingsproces voorgesteld en uitgevoerd om genoemde problemen te voorkomen. In het Orange County Water District [23] werd de striptoren gevuld met een pakking van plastic pijpjes in plaats van de houten latten die in Lake Tahoe gebruikt werden. Bij een pH van 11 zetten zich geen schalen af op het submateriaal maar lieten los of konden makkelijk weggespoten worden, waardoor het hoge rendement behouden kon blijven. Op dezelfde plaats heeft men de beschikking over een zeewaterontzoutingsproces en werd het warme proceswater bij koud weer gebruikt om de temperatuur van de strip-lucht in warmtewisselaars te verwarmen. Ook in Lake Tahoe zijn andere uitvoeringsvormen uitgetest om stripping bij koud weer mogelijk te maken. Het met kalk behandelde water werd door een aantal wachtbekken met 'oppervlakte-agitatie' geleid. Deze oppervlakte-agitatie kan het best tot stand gebracht worden door het oppervlak te besproeien met een gedeelte van het afvalwater. Het gevolg hiervan is dat de overdracht van de ammoniak naar de lucht gestimuleerd wordt door de vergroting van het oppervlak en door een verbreken van de gasfilm aan het fasegrensvlak, waardoor veel hogere gasoverdrachtscoëfficiënten voor ammoniak verwezenlijkt kunnen

worden. Klaarblijkelijk is hetzelfde niet waar voor de CO₂-absorptie omdat slechts een zeer geringe pH-daling optrad en nauwelijks sprake was van neerslag van calciumcarbonaat. In een tweede stap werd het afvalwater door een gewijzigde striptoren geleid. De pakking was verwijderd en het water werd omhoog in de lege toren gesproeid, terwijl een geforceerde luchtstroom werd gehandhaafd met de ventilatoren.

Men verwacht van een dergelijke installatie bevredigende resultaten in de winter, wanneer de nood voor NH₃-verwijdering trouwens niet zo hoog is en het wateraanbod slechts ongeveer 30 % van dit in de zomer bedraagt. Men verwacht zonder bedrijfsmoeilijkheden een stikstofverwijdering van meer dan 60 % bij temperaturen van 3 °C.

De genoemde nieuwe methoden worden momenteel ook opgenomen in installaties op grote schaal in het Orange County Water District (15 mg/l) in Zuid-Afrika [25] en in Israël [26]. Een nabewerking van het effluent wordt uitgevoerd met breekpuntschloring.

Om de schaalproblemen te verminderen heeft men ook allerlei wijzigingen voorgesteld. Ervaring heeft aangetoond dat tegenstroomtorens minder onderhevig zijn aan schaalvorming dan dwarsstroomtorens. Een andere oplossing die tevens luchtverontreiniging voorkomt, voorziet een tweede toren waarin ammoniak uit het afgas gewassen wordt. De absorptievloeistof wordt op lage pH gehouden om de geabsorbeerde ammoniak in de ammoniumvorm om te zetten. Om schaalvorming te voorkomen wisselt men de functies van beide torens regelmatig om.

Kepple [27] voorkwam schaalvorming volledig door het strip-gas in gesloten kringloop te houden. Na een inlooperperiode is het strip-gas vrij van CO₂ en schaalvorming uitgesloten. In dit proces kan een kleinere toren voor de absorptie gebruikt worden. Beide laatste processen produceren een verdunde ammonium zout oplossing als bijproduct.

Kosten

Volgens Culp [4] bedragen de kosten voor stripping in de 3,75 mgd installatie in Lake Tahoe:

0,2 ϕ /m³ voor kapitaalslasten (1969: 5 % en 25 jaar) en 0,22 ϕ /m³ voor bedrijfskosten,

terwijl de totale stikstofverwijdering een functie is van de stikstofconcentratie en het striprendement.

De resultaten van een computersimulatie van het stripproces uitgevoerd door Roesler [24] stemmen goed overeen met bovengenoemde cijfers.

De resultaten van Roesler hebben betrekking op een debiet groter dan 7 mgd en zomercondities:

verwijderings- efficiëntie (%)	totale kosten (ϕ /m ³)	
	dwaarsstroom	tegenstroom
60	1,90	1,45
70	2,30	1,90
80	3,00	2,65
90	4,20	4,30

Bij deze kosten zijn geen chemicaliën in rekening gebracht voor de pH-verhoging. Daarom lijkt een combinatie van kalkbehandeling en ammoniakstripping voordelig.

Tijdens koud weer kunnen de kosten stijgen met een bedrag van 50 %.

5. Besluit

Het is nog moeilijk om een van de genoemde methodes als beste oplossing aan te duiden. Te veel factoren hangen van plaatselijke omstandigheden af.

Ionenwisseling en choringssystemen worden gekarakteriseerd door een kostenpost evenredig met de hoeveelheid stikstof. Dit maakt deze methoden meer geschikt voor het lage concentratiegebied of als nabehandeling. Ionenwisseling vereist de meest gecompliceerde apparatuur, wat dit proces pas economisch maakt voor de hogere capaciteiten vanwege de hoge investeringskosten.

Ammoniakstripping heeft het nadeel van verminderd rendement of hogere bedrijfskosten bij koud weer. Van de andere kant zijn de kosten evenredig met het volume te behandelen water, hetgeen dit proces meer economisch maakt bij hogere ammoniakconcentraties.

Daarom zou ammoniakstripping wel eens grote kansen kunnen hebben voor de ammoniak-rijke afvalwaters, wanneer men de beschikking heeft over een gunstig klimaat. De combinatie met andere methoden lijkt echter noodzakelijk bij koud weer of als nabehandeling.

Literatuur

- Hermans, J., Van Haute, A. *Theorie en praktijk van de biologische nitrificatie en denitrificatie van afvalwaters*. H₂O (8), 1975, nr. 16, 322-328.
- Atkins, P. F., Scherger, D. A., *A review of physical-chemical methods for nitrogen removal from waste waters*. Proc. Conf. on Nitrogen as a Water Pollutant, Copenhagen, 1975.
- Mercer, B. W., Ames, L. L. et al., *Ammonia removal from secondary effluents by selective ion exchange*. Journal WPCF, 46, (1970), R95.
- Culp, R. L., Culp, G. L., *Advances wastewater treatment*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1971.
- Koon, J. H., Kaufman, W. J., *Ammonia removal from municipal wastewaters by ion exchange*. Journal WPCF, 47, (1975), 448.
- Eckenfelder, W. W., *Development of tertiary treatment methods for wastewater renovation*. Wat. Pollut. Control, 68, (1969), 584.
- Bayley, R. W., Waggott, A., *Some recent advances in water reclamation*. Wat Pollut. Control, 71, (1972), 45.
- Truesdale, G. A., Taylor, M. R., *Sewage treatment to meet tomorrow's needs*. Wat. Pollut. Control, 74, (1975), 455.
- Mioduszewski, D., *Ammonia removal - What's best?* Water & Wastes Engineering, July 1975, 34.
- Breck, D. W., US Patent 3,723,308, (1973).
- Wolman, A., Enslow, L. H., *Chlorine absorption and the characteristics of water*. J. Ind. & Eng. Chem., 11, (1919), 209.
White, G. C., Van Nostrand Reinhold Company, New York, (1972).
- Griffin, A. E., *Reactions of heavy doses of chlorine in water*. JAWWA, 32, (1939), 2121;
Griffin, A. E., *Chlorination a ten year review*. New England Water Works Ass., 68, (1954), 97.
- Taras, M. J., *Effects of free residual chlorine on nitrogen compounds in water*. JAWWA, 45, (1953), 47.
- Morris, J. C., Wei, Irving, *Chlorine-ammonia breakpoint reactions: model mechanisms and computer simulation*. Paper Ann. Meets. Am. Chem. Soc., Minneapolis, Minnesota, April 15, 1969;
White, G. C., Van Nostrand Reinhold Company, New York (1972), 199.
- Pressley, T. A., Bishop, D. F., Roan, S. G., *Ammonia-nitrogen removal by breakpoint chlorination*. Environm. Sc. & Techn., 6, (1972), 622.
- Pressley, T. A., Bishop, D. F., et al., *Ammonia-nitrogen removal by breakpoint chlorination*. EPA-report 670/2-73-058, September 1973.
- Brungs, W. A., *Effects of residual chlorine on aquatic life*. Journal WPCF, 45, (1973), 2180.
- Snoeyink, V. L., Markus, F. I., *Chlorine residuals in treated effluents*. Water & Sewage Works, Apr. 1974, 35.
- Atkins, P. F., Scherger, D. A., Barnes, R. A., Evans, F. L., *Ammonia removal by physical-chemical treatment*. Journal WPCF, 45, (1973), 2372.
- Bauer, R. C., Snoeyink, V. L., *Reactions of chloramines with active carbon*. Journal WPCF, 45, (1973), 2290.
- Johnson, J. H., *The effect of dechlorination on the adsorptive capacity of active carbon*. Special Problem. Univ. of Illinois, Urbana, (August 1970);
Bauer, R. C., Snoeyink, V. L., *Reactions of chloramines with active carbon*. Journal WPCF, 45, (1973), 2290.
- Stasiuk, W. N., Hetling, L. J., Shuster, W. W.,

Nitrogen removal by catalyst-aided breakpoint chlorination. Journal WPCF, 46, (1974), 1974.

23. Gonzales, J. G., Culp, R. L., *New developments in ammonia stripping*. Part one, Public Works, May, 78, (1973).

24. Roesler, J. F., et al., *Simulation of ammonia stripping from wastewater*. Journ. San. Eng. Div., 97, SA3, (1971), 269.

25. Gonzales, J. G., Culp, R. L., *New developments in ammonia stripping*. Part two, Public works, June, 82, (1973).

26. Cooper, P., *Physical and chemical methods of sewage treatment*. Review of Present State of Technology. Wat. Pollut. Control, 74, (1975), 303.

27. Kepple, L. G., *Ammonia removal and recovery becomes feasible*. Water & Sewage Works, April 1974, 42.

