

## 1. Inleiding

De lozing van afvalwater dat stikstofverbindingen bevat kan in het ontvangende oppervlaktewater een aantal ongewenste gevolgen hebben. In het kort komen deze hierop neer:

a. *Stikstof in gereduceerde vorm* (bijv.  $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ) wordt uiteindelijk geoxydeerd tot nitraat. Hiervoor is veel zuurstof nodig, nl. 4,57 g per gram stikstof, die aan het oppervlaktewater wordt onttrokken.

Bij de normale biologische zuivering van



DR. IR. F. DIJKSTRA  
Centraal Laboratorium DSM,  
Geleen

huishoudelijk afvalwater wordt hoogstens 20 à 30 % van de stikstof (aanwezig in gereduceerde vorm) verwijderd. In tabel I is aan de hand van een rekenvoorbeeld gedemonstreerd dat het effluent bij een dergelijke behandeling nog een vrij grote zuurstofbehoefte heeft. Bij een verwijdering van  $\text{BZV}_5$  van ca. 97 % is de totale biologische zuurstofbehoefte slechts 73 % gedaald.

b. Stikstofverbindingen bevorderen de groei van planten in het water, vooral van algen (eutrofiëring).

c. De nitraatconcentratie in drinkwater is gebonden aan een limiet. Grote hoeveelheden nitraat, hetzij als zodanig geloosd, hetzij in het oppervlaktewater ontstaan uit verbindingen met stikstof in gereduceerde vorm, kunnen daarom problemen geven bij de drinkwaterbereiding.

d. Sommige stikstofverbindingen, zoals vrije ammoniak en cyanide, zijn reeds in zeer kleine hoeveelheden toxisch voor vis.

Gezien de toenemende aandacht voor een goede kwaliteit van het oppervlaktewater, wordt beperking van de lozing van stikstofverbindingen actueel. In het onderstaande zal een overzicht worden gegeven van de

TABEL I - *Zuurstofbehoefte van huishoudelijk afvalwater voor en na biologische zuivering.*

	Ongezuiverd	Biologisch gezuiverd (zonder stikstofverwijdering)	
$\text{BZV}_5$ (mg/l)	360	10	
$\text{BZV}_\infty$ (mg/l)	650	30	(a)
Stikstof (mg/l)	60	48	(b)
Totale zuurstofbehoefte	925	250	(a + 4,57 b)

methoden die de zuiveringstechnici ten dienste staan om stikstofverbindingen uit het afvalwater te verwijderen.

## 2. Karakterisering van stikstofverbindingen bevattend afvalwater

Afvalwater dat stikstofverbindingen als verontreiniging bevat kan zeer uiteenlopend van karakter zijn.

Enkele aspecten die mede een rol spelen bij de keuze van het zuiveringsproces zijn:

### a. Aard van de stikstofverbindingen

Chemisch gezien zeer uiteenlopende verbindingen kunnen in het afvalwater voorkomen. Tabel II geeft hiervan een overzicht en laat tevens zien welke de belangrijkste lozers van de verschillende componenten zijn. In eerste instantie is onderscheid te

maken tussen stikstof in gereduceerde vorm en in geoxydeerde vorm. De eerste wordt dikwijls aangeduid met Kjeldahlstikstof (Kj - N), omdat in principe althans, de stikstof analytisch te bepalen is met de methode van Kjeldahl.

### b. Chemische samenstelling van de gehele afvalwaterstroom

In sommige gevallen bevat het afvalwater slechts één of enkele componenten. Meestal echter heeft men te maken met een zeer ingewikkeld, vaak zelfs chemisch moeilijk te definiëren, mengsel van verontreinigingen, waarbij naast de stikstofverbindingen allerlei andere aanwezig zijn.

TABEL II - *Belangrijke lozers van stikstofverbindingen.*

Herkomst	Stikstof in gereduceerde vorm (Kjeldahl-N)	Stikstof in geoxydeerde vorm
1. Huishoudens	$\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4^+$ , ureum, eiwitten en afbraakproducten	niet of nauwelijks aanwezig
2. Industrieën		
a. verwerking van agrarische producten (melkfabrieken, aardappelmeelfabrieken, slachterijen etc.)	zelfde soort verbindingen als bij huishoudelijk afvalwater	idem
b. bio-industrie	idem	idem
c. kunstmestfabricage	$\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4^+$ , ureum	$\text{NO}_3'$
d. cokesfabrieken	$\text{NH}_3$ , $\text{NH}_4^+$ , $\text{CN}'$ , $\text{CNS}'$	—
e. metaalverwerkende industrieën	$\text{CN}'$ , $\text{NH}_4^+$	$\text{NO}_3'$
f. chemische industrie	organische verbindingen (DSM: acrylonitril, caprolactam, melamine)	organische verbindingen (bijv. nitroverbindingen) $\text{NO}_3'$ , $\text{NO}_2'$

### c. De concentratie

De concentraties waarin de stikstofverbindingen voorkomen lopen sterk uiteen. Huishoudelijk afvalwater bevat in Nederland gewoonlijk 30 - 60 mg/l Kj-N en vrijwel geen  $\text{NO}_3'\text{-N}$  (< 0,5 mg/l). In de VS is de concentratie door het veel grotere waterverbruik lager, nl. 15 - 25 mg/l Kj-N. Industrieel afvalwater kan sterk variëren: veel dunner dan huishoudelijk afvalwater tot veel geconcentreerder, bijv. 5000 mg/l Kj-N voor afvalwater van bepaalde mesterijen.

## 3. Overzicht van de verschillende zuiveringsmethoden

Vooropgesteld moet worden dat de beste 'zuiverings'-methode die is waarbij de afvalwaterstroom niet ontstaat. Anders gezegd: voordat bestudeerd wordt op welke wijze een afvalwaterstroom gezuiverd moet worden, dient zorgvuldig te worden nagegaan welke middelen er zijn om het volume, resp. de concentratie aan afvalstoffen, te beperken. Bij afvalwater van industriële herkomst is het dikwijls mogelijk goede resultaten te bereiken door wijziging in het proces, het kiezen van andere grond- of hulpstoffen, recirculeren e.d. Dikwijls zijn dergelijke oplossingen ook goedkoper dan zuiveren.

Er bestaan een groot aantal werkwijzen voor de verwijdering van stikstofverbindingen uit afvalwater. In tabel III is getracht ze enigszins systematisch in te delen. De meeste publicaties zijn van de laatste 15 jaar, over de niet-biochemische methoden vooral van de laatste 5 à 10 jaar. Literatuuroverzichten vindt men in [1] en [2].

TABEL III - *Methoden voor de verwijdering van stikstofverbindingen uit afvalwater*

1. Fysisch-chemische methoden
Verontreinigingen afscheiden door:
— indampen
— uitdrijven ('strippen' met stoom of met lucht)
— omgekeerde osmose
— adsorptie
— ionenwisseling
— elektrolyse
2. Chemische methoden
Verontreiniging vernietigen door:
— oxydatie (verbranden, oxydatie met chloor)
— reductie
— hydrolyse
3. Biochemische methoden
Verontreiniging omzetten door:
— vorming van celmateriaal
— nitrificatie
— denitrificatie
— hydrolyse

#### 4. Fysisch-chemische methoden

Alle in tabel III onder dit hoofd genoemde methoden bezitten als eigenschap dat de verontreinigingen alleen maar uit het water worden afgescheiden en niet worden vernietigd. Men krijgt ze dus in een of andere geconcentreerde vorm in handen en het opruimen hiervan kan vaak opnieuw problemen geven. De methoden zijn meestal niet specifiek wat betreft het afscheiden van stikstofverbindingen, dus andere verontreinigingen worden eveneens verwijderd. In sommige gevallen kan dit een nadeel zijn.

4.1. *Indampen* is toepasbaar voor het afscheiden van verontreinigingen die niet vluchtig zijn. In het algemeen komen alleen geconcentreerde afvalstromen in aanmerking omdat anders de indampkosten erg hoog worden. Indampen van afvalwater dat nitraat of nitriet bevat naast organisch materiaal kan aanleiding geven tot explosies. Vervuilen van de apparatuur kan eveneens problemen geven.

4.2. *Uitdrijven* van verontreinigingen ('strippen') is mogelijk als deze vluchtig zijn. Dit kan worden uitgevoerd met lucht of stoom bij  $\text{NH}_3$ -houdende afvalwaterstromen.

Afdrijven met lucht is in de VS uitvoerig onderzocht als methode voor de verwijdering van  $\text{NH}_4^+$  uit huishoudelijk afvalwater [3].

Na de biologische zuivering en na alkalisch maken met kalk wordt het afvalwater in contact gebracht met lucht in een soort koeltoren. Het proces wordt toegepast in het bekende waterzuiveringsproject South Lake Tahoe. In de praktijk en uit onderzoek van de EPA (Environmental Protection Agency, overheidsinstituut in de VS) is echter gebleken dat de methode een aantal bezwaren bezit:

- vervuiling als gevolg van kalkafzetting,
- sterk teruglopend rendement in de winter (van 90 naar 50 %),
- luchtverontreiniging door de uitgedreven ammoniak.

4.3. *Omgekeerde osmose*, uitvoerig behandeld door Kossen ( $\text{H}_2\text{O}$  (7) 1974, nr. 12, p. 234), is in principe ook bruikbaar voor de verwijdering van stikstofverbindingen, doch technische toepassingen zijn niet bekend. Gebleken is dat met de gebruikelijke membranen  $\text{NH}_4^+$  en ureum voor ca. 80 % te verwijderen zijn.  $\text{NO}_3^-$  slechts voor 50 %.

4.4. *Adsorptie* aan een actief materiaal, met name actieve kool, is geschikt voor de verwijdering van organische verbindingen (met geoxydeerde en gereduceerde N) vooral ook uit verdunde oplossingen.  $\text{NH}_4^+$

en  $\text{NH}_3$  worden niet verwijderd. Regeneratie van de kool (door behandeling met stoom of door partiële verbranding) is meestal noodzakelijk en maakt de methode nogal bewerkelijk.

4.5. *Ionenwisseling* is alleen mogelijk voor die verontreinigingen die in ion-vorm gebracht kunnen worden:  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  en bijv. aminen. Ook verdunde oplossingen kunnen worden behandeld. De selectiviteit speelt bij toepassing van deze methode een belangrijke rol. In de meeste gevallen zijn namelijk naast de genoemde stikstofverbindingen andere ionen aanwezig, zoals  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{SO}_4^{--}$  en  $\text{Cl}^-$  die niet verwijderd behoeven te worden. Tot nu toe is het niet gelukt ionenwisselaars te ontwikkelen die een voldoende selectiviteit bezitten voor  $\text{NO}_3^-$  en  $\text{NO}_2^-$ . Toepassing is dus alleen mogelijk als geen andere anionen aanwezig zijn.

Er zijn wel ionenwisselaars bekend die  $\text{NH}_4^+$  selectief verwijderen, bij aanwezigheid van  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$  e.d. Behalve synthetische is er één ontwikkeld op basis van het natuurlijke zeoliet clinoptiloliet [4]. Deze kan vrij selectief  $\text{NH}_4^+$  verwijderen naast andere zouten tot een maximale concentratie van 600 mg/l.

In de VS wordt op kleine en grote schaal onderzocht of deze methode bruikbaar is voor de verwijdering van  $\text{NH}_4^+$ -N uit huishoudelijk afvalwater.

Dit geschiedt bijv. in Rosemount waar bij wijze van proef een installatie is gebouwd met een capaciteit van 6000 i.e. voor de zuivering van huishoudelijk afvalwater geheel langs fysisch-chemische weg. Na een flocculatie en een behandeling met kool wordt  $\text{NH}_4^+$  verwijderd met clinoptiloliet. De concentraties aan  $\text{NH}_4^+$ -N worden hierbij teruggebracht van 25 mg/l tot ca. 1 mg/l.

De ionenwisselaar wordt geregenereerd met een alkalische keukenzoutoplossing, deze op zijn beurt weer door een stoombehandeling. De uitgedreven  $\text{NH}_3$  wordt opgevangen in zwavelzuur. Het aldus verkregen ammoniumsulfaat wordt als kunstmest afgezet. Deze regeneratiemethode is nog wel erg omslachtig en duur.

Een interessante toepassing van ionenwisselaars is de verwijdering van ammoniumnitraat uit verdunde zuivere afvalstromen, die ontstaan bij sommige processen voor de fabricage van kunstmest. Een dergelijk proces is ontwikkeld door Chem-Seps [5].  $\text{NH}_4^+$  wordt gevangen door kationenwisselaars die geregenereerd worden met salpeterzuur,  $\text{NO}_3^-$  door anionenwisselaars die geregenereerd worden met ammoniakwater. Bij de regeneratie krijgt men dus uit beide kolommen een oplossing van ammoniumnitraat, 10 à 20 keer zo gecon-

centreerd als de oorspronkelijke, die kan worden opgewerkt tot kunstmest. Opeget moet worden dat bij verregeand indampen resten van de organische wisselaars samen met ammoniumnitraat explosies kunnen veroorzaken.

Bij DSM is een proces in ontwikkeling, waarbij met behulp van ionenwisselaars bepaalde biologisch niet afbreekbare stikstofverbindingen uit afvalwater worden verwijderd.

4.6. *Elektrodialyse* wordt hier alleen volledigheidshalve genoemd. Hoewel de techniek goed bekend is (toegepast bijv. voor het ontzouten van wei bij de bereiding van frisdranken) lijken de mogelijkheden voor de afvalwaterzuivering vooralsnog niet erg groot, in elk geval zijn ze nog weinig onderzocht.

#### 5. Chemische methoden

Voordeel van een chemische omzetting is dat de verontreiniging echt wordt opgeruimd. Dikwijls moeten echter andere stoffen worden toegevoegd waardoor de totale concentratie aan opgeloste stoffen soms toeneemt.

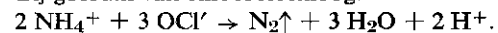
5.1. *Oxydatie* van stikstofverbindingen in afvalwater is op een zeer rigoreuze wijze mogelijk, nl. door de gehele afvalwaterstroom door een vlam te sturen. Dit kost veel verdampingswarmte en de methode wordt daarom alleen toegepast als de afvalstroom geconcentreerd is of als de verontreiniging dermate nadelige (toxische) eigenschappen bezit dat andere methoden niet mogelijk zijn. Meer voor de hand ligt een behandeling met chemische oxydatiemiddelen, met name chloor.

Door de EPA is veel onderzoek verricht aan de zg. breekpuntschlorering voor de verwijdering van  $\text{NH}_4^+$  uit huishoudelijk afvalwater [6, 7]. Na een biologische of fysisch-chemische zuivering, waarbij organische stoffen zijn verwijderd, vindt een behandelig met chloor of chloorbleekloog plaats.

Bij gebruik van chloor treedt de volgende reactie op:



Bij gebruik van chloorbleekloog:



Een vereiste is dat de omstandigheden, met name de  $\text{pH}$ , goed in de hand worden gehouden, anders ontstaan bijproducten, zoals  $\text{NO}_3^-$  en chlooramines (bijv.  $\text{NCl}_3$ , toxisch voor vis).

Bij gebruik van chloor ontstaat meer zuur en is de  $\text{pH}$  dus moeilijker in de hand te houden dan bij gebruik van chloorbleekloog, dat echter duurder is. Het chloorverbruik bedraagt 8 à 9 gram actief chloor per gram N. Het totaal-N-gehalte daalt van

ca. 25 mg/l tot ca. 2,5. Amines worden niet geoxydeerd. Een bezwaar is dat het chloridegehalte van het water door de behandeling met ca. 200 mg/l stijgt, zodat lozing op zoet water soms niet acceptabel is. De oxydatie van CN'-houdend afvalwater dat ontstaat bij sommige metaalverwerkende industrieën, met chloor of chloorbleekloog, wordt reeds lang toegepast i.v.m. de toxische eigenschappen van het CN'. Het Metaalinstituut TNO heeft hieraan veel onderzoek verricht. Het proces wordt hier niet verder behandeld. Vermeld zij alleen dat een volledige verwijdering van Kj-N plaatsvindt.

5.2. *Reductie* wordt hier meer als curiositeit vermeld. Er is nl. een onderzoek bekend, waarbij men nitraat uit huishoudelijk afvalwater heeft verwijderd door reductie met ferrozouten volgens de vergelijking:

$$10 \text{Fe}^{++} + 2 \text{NO}_3' + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 10 \text{Fe}^{+++} + \text{N}_2 \uparrow + 12 \text{OH}'$$

Bezwaren van deze methode zijn dat:

- koper noodzakelijk is als katalysator,
- er een moeilijk te verwerken ijzerhydroxyde-slib ontstaat,
- carbonaat en fosfaat storen, doordat ze neerslaan met het ferro-ion.

5.3. *Hydrolyse* is een belangrijke stap voor de verwijdering van speciaal de verbinding ureum. Hoewel de hydrolyse meestal langs biologische weg wordt gerealiseerd (zie 6.3), is het bekend dat ze ook thermisch kan worden uitgevoerd. Door DSM is een dergelijk proces ontwikkeld voor de zuivering van industriële ureumbevattende afvalstromen. Na de hydrolyse wordt de NH<sub>3</sub> door uitdrijven met stoom verwijderd.

## 6. Biochemische methoden

Evenals organische verbindingen kunnen ook vele stikstofverbindingen langs biologische weg uit afvalwater worden verwijderd. Bij de slibproductie wordt een kleine hoeveelheid Kj-N verwijderd. Dit is in deze cursus reeds door Koot besproken. De processen nitrificatie en denitrificatie zijn in de vorige eeuw door microbiologen ontdekt.

Tot in de vijftiger jaren van deze eeuw is de belangstelling echter voornamelijk tot deze kring beperkt gebleven. Vanaf die tijd zijn zuiveringsdeskundigen zich er voor gaan interesseren voornamelijk om na te gaan hoe men de stikstofverbindingen uit huishoudelijk afvalwater kan verwijderen. Genoemd moeten worden Wuhrmann en medewerkers in Zürich en Bringmann en Kühn in Berlijn, die vanaf ca. 1959 regelmatig over dit onderwerp hebben gepubliceerd.

TABEL IV - *Reactievergelijking bij de biologische oxydatie van organisch materiaal m.b.v. zuurstof of nitraat.*

1. Biologische afbraak van organisch materiaal
a. BZV $\rightarrow$ celmateriaal
b. BZV + H <sub>2</sub> O $\rightarrow$ CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + enzym-H
c. enzym-H + O <sub>2</sub> $\rightarrow$ H <sub>2</sub> O
Totaal
d. BZV + O <sub>2</sub> $\rightarrow$ CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + celmateriaal
e. Organische N-verb. + O <sub>2</sub> $\rightarrow$ CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
2. Denitrificatie
I.p.v. c verloopt de reactie:
f. 10 H-enzym + 2 NO <sub>3</sub> ' + $\rightarrow$ N <sub>2</sub> $\uparrow$ + 4 H <sub>2</sub> O + 2 OH'
Totaal
g. BZV + 2 NO <sub>3</sub> ' $\rightarrow$ N <sub>2</sub> $\uparrow$ + x CO <sub>2</sub> + y H <sub>2</sub> O + 2 OH' + celmateriaal
Bij gebruik van methanol als BZV wordt g:
h. 14 NO <sub>3</sub> ' + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + 15 CH <sub>3</sub> OH (methanol) $\rightarrow$ C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N (celmateriaal) + 7 N <sub>2</sub> $\uparrow$ + 10 CO <sub>2</sub> + 13 OH' + 22 H <sub>2</sub> O

In de zestiger jaren komt een stroom publicaties los: belangrijke bijdragen zijn geleverd door Downing en medewerkers van het Water Pollution Research Laboratory in Engeland, door Barth en medewerkers van het Environmental Protection Agency en door McCarty c.s. van Stanford University in de VS en in Nederland door Pasveer. De denitrificatie van industrieel afvalwater is onderzocht door Haltrich e.a. van BASF in Duitsland. Literatuuroverzichten vindt men in [1] en [9].

### 6.1. Denitrificatie

Bij de normale biologische afbraak van organische stof kan men een aantal reacties onderscheiden (zie tabel IV).

Organische stof (BZV) wordt gedeeltelijk gebruikt voor de groei van de bacteriën-massa (a).

De voor deze groei en andere levensverrichtingen noodzakelijke energie wordt ontleend aan de omzetting van organische stof die in twee stappen is weergegeven: organisch materiaal wordt omgezet in CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>O, waarbij H, afkomstig van water, aan enzymsystemen wordt vastgelegd (b). De vastgelegde waterstof wordt gekoppeld aan zuurstof uit de lucht (zuurstof treedt op als zg. waterstofacceptor), waarbij water ontstaat (c). Het uiteindelijke resultaat is dat organische stof voor het grootste deel wordt geoxydeerd tot CO<sub>2</sub> en water en voor een kleiner deel wordt omgezet in nieuw celmateriaal (d).

Bij de afbraak van organische verbindingen met gereduceerde stikstof in het molecuul, komt het stikstofatoom gewoonlijk vrij als NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, meestal als gevolg van processen

als deaminering en/of hydrolyse (e). Wanneer geen zuurstof beschikbaar is kunnen vele bacteriesoorten ook nitraat als waterstofacceptor gebruiken. I.p.v. reactie (c) verloopt dan (f), waarbij gasvormige stikstof ontstaat. In totaal (g) wordt hierbij dus organisch materiaal omgezet in CO<sub>2</sub>, water en celmateriaal, onder gelijktijdige reductie van nitraat tot stikstof en een stijging van de p<sub>H</sub>. Dit proces heet *denitrificatie* en wordt uitgevoerd door zg. heterotrofe bacteriën, die al naar gelang beschikbaar is, nitraat of zuurstof als waterstofacceptor gebruiken en de koolstof uit de organische verbindingen gebruiken voor de celopbouw.

Opgemerkt zij dat alle reacties i.p.v. met nitraat ook met NO<sub>2</sub>' kunnen verlopen. Waarschijnlijk verloopt de denitrificatie van nitraat ook via nitriet. Wanneer methanol als BZV-bron wordt gebruikt ontstaat reactievergelijking h. Op theoretische gronden moet worden verwacht en in de praktijk is ook gebleken dat bij gelijke omzettingen aan BZV de slibproductie bij denitrificatie 20 à 30 % kleiner is dan bij oxydatie met zuurstof.

### 6.2. Nitrificatie

Sommige bacteriën kunnen de oxydatie bewerkstelligen van NH<sub>4</sub><sup>+</sup> tot NO<sub>3</sub>' en voorzien door deze reactie in hun energiebehoefte. Dit proces, nitrificatie genoemd, verloopt in twee stappen (zie tabel V).

Aangetoond is dat de eerste stap (j) wordt uitgevoerd door de bacteriesoort Nitrosomonas, de tweede (k) door Nitrobacter, doch ook andere zullen wellicht een rol spelen. Bij dit proces daalt de p<sub>H</sub>. De genoemde bacteriën zijn autotroof, d.w.z. ze benutten het koolstofatoom uit koolzuur voor de celopbouw. Nitrificatie kan dan ook belemmerd worden door een tekort aan CO<sub>2</sub>. Zoals uit de totale reactievergelijkingen (m en n in tabel V) blijkt worden zeer veel grotere hoeveelheden NH<sub>4</sub><sup>+</sup> en NO<sub>3</sub>' omgezet, dan er aan de vorming van

TABEL V - *Reactievergelijkingen bij nitrificatie*

	Nitrosomonas
j. NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + 1½ O <sub>2</sub>	$\rightarrow$ NO <sub>2</sub> ' + H <sub>2</sub> O + 2 H <sup>+</sup>
	Nitrobacter
k. NO <sub>2</sub> ' + ½ O <sub>2</sub>	$\rightarrow$ NO <sub>3</sub> '
Totaal	
l. NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + 2 O <sub>2</sub>	$\rightarrow$ NO <sub>3</sub> ' + H <sub>2</sub> O + 2 H <sup>+</sup>
	Nitrosomonas
m. 55 NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + 5 CO <sub>2</sub> + 76 O <sub>2</sub>	$\rightarrow$ C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N + 54 NO <sub>2</sub> ' + 52 H <sub>2</sub> O + 109 H <sup>+</sup> (celmateriaal)
n. 400 NO <sub>2</sub> ' + 5 CO <sub>2</sub> + NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> + 195 O <sub>2</sub> + 2 H <sub>2</sub> O	$\rightarrow$ C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> N + 400 NO <sub>3</sub> ' + H <sup>+</sup>

celmateriaal worden besteed. Dit betekent dat nitrificerende bacteriën zeer langzaam groeien. Onder gunstige omstandigheden kunnen ze zich één keer per 8 à 10 uur delen, tegen heterotrofe bacteriën 2 à 3 keer per uur.

### 6.3. Invloed van de omstandigheden

In tabel VI zijn enkele gegevens omtrent nitrificatie en denitrificatie samengevat. De invloed van de  $p_H$  en de temperatuur zijn ontleend aan diverse literatuurbronnen. Denitrificatie kan verlopen in een wat

ruimer  $p_H$ -gebied en is wat temperatuur-gevoeliger dan nitrificatie [9, 10].

Bij de nitrificatie spelen verder de concentratie aan zuurstof en aan organische stof een belangrijke rol.

In de literatuur vindt men dikwijls vermeld dat de nitrificatie niet verloopt beneden 1 mg/l  $O_2$  in het beluchtingsbassin en bovendien dat organische stof de nitrificatie zou remmen. De laatste bewering is gebaseerd op een publicatie van Winogradsky uit 1890, die door velen nog steeds, doch ten onrechte, wordt aangehaald. Duidelijk moet worden gesteld dat nitrificatie naast biologische afbraak van organisch materiaal goed mogelijk is. Als gevolg van een grote zuurstofbehoefte bij de afbraak van organisch materiaal kan de zuurstofconcentratie echter zo laag worden dat de nitrificatie niet meer aan bod komt.

In hoofdstuk 8 wordt hier op teruggekomen, daar zal blijken dat het stoppen van de nitrificatie pas optreedt bij zuurstofconcentraties die een orde van grootte kleiner zijn, dan in de literatuur vermeld. Wat betreft de denitrificatie nemen de meeste auteurs aan dat deze behalve bij een enkele bacteriesoort alleen verloopt onder volledige uitsluiting van  $O_2$ . Volgens sommige onderzoekers zou echter ook bij duidelijk meetbare  $O_2$ -concentraties nog denitrificatie optreden. Waarschijnlijk moet

TABEL VI Reactie-omstandigheden.

	Nitrificatie	Denitrificatie
$p_H$ -gebied	7,8 - 8,9	5,8 - 9,2
optimale $p_H$	ca. 8,5	7 - 8,2
omzettingssnelheid bij 20 °C en optimale $p_H$ (mg N/mg slib, dag)	ca. 0,2	0,6 - 1,6
verhouding tussen omzettingssnelheid bij 20 en bij 10 °C	ca. 2	ca. 3
zuurstof	noodzakelijk aanwezig (> 1 mg/l $O_2$ )	afwezig
$CO_2$	noodzakelijk aanwezig	—
max. slibbelasting (kg BZV/kg slib, dag)	0,2	—
overmaat BZV t.o.v. $NO_3^-N$	(huish. afvalw.)	—
$NO_3^-N$	—	1,5 à 2 x theoretisch

dit verklaard worden door de aanwezigheid van anaerobe zones, bijv. binnen in een slibvlok, in een milieu waarin nog meetbare hoeveelheden  $O_2$  aanwezig zijn. Ook dit punt komt nog eens in hoofdstuk 8 ter sprake. Nitrificatie en denitrificatie zullen dus altijd separaat verlopen. Voor het eerste proces is zuurstof essentieel, voor denitrificatie moet zuurstof juist afwezig zijn.

Zoals reeds vermeld delen de autotrofe nitrificerende bacteriën zich veel langzamer dan heterotrofe. Wanneer in een zuiveringsinstallatie nitrificatie plaatsvindt naast afbraak van organische stof, zullen tengevolge van het spuien van slib steeds nitrificerende bacteriën worden afgevoerd. Nitrificatie kan alleen gehandhaafd worden als de groeisnelheid van de nitrificerende flora groot genoeg is om dit verlies op te vangen. Zoals reeds in de voordracht van Koot vermeld, heeft Downing een kwantitatieve benadering van dit probleem gegeven. Voor huishoudelijk afvalwater komt hij tot de conclusie dat voor een stabiele nitrificatie de slibbelasting kleiner moet zijn dan 0,2 kg BZV/kg slib, dag (bij 20 °C). Voor een goede omzetting van nitraat is uiteraard de aanwezigheid van voldoende BZV essentieel. Theoretisch heeft men 2,86 g BZV nodig voor de reductie van 1 g  $NO_3^-N$ . In de praktijk blijkt een 1,5 à 2 keer zo grote hoeveelheid nodig te zijn om acceptabele omzettingssnelheden te bereiken en omdat bij de omzetting slibproductie plaatsvindt.

### 6.4. Combinaties van biologische processen

Door combinatie van bovengenoemde biologische processen kunnen allerlei stikstofverbindingen uit afvalwater worden verwijderd:

- $NO_3^-$  en  $NO_2^-$  door denitrificatie;
- $NH_4^+$  en  $NH_3$  door nitrificatie gevolgd door denitrificatie;
- organische verbindingen met gereduceerde stikstof door een biologische afbraak gevolgd door nitrificatie en denitrificatie.

Ureum kan biologisch worden verwijderd doordat deze stof door vele bacteriën gemakkelijk wordt gehydrolyseerd tot  $NH_3$  en  $CO_2$ , waarna de  $NH_3$  weer door nitrificatie en denitrificatie kan worden onschadelijk gemaakt. Het voordeel van de genoemde methodes is dat de verontreinigingen echt worden opgeruimd. De stikstof wordt uiteindelijk omgezet in  $N_2$ . Een nadeel is dat niet alle organische stikstofverbindingen biologisch afbreekbaar zijn (dit geldt vooral voor nitroverbindingen en sommige stabiele ringsystemen zoals

melamine) en dat deze processen zoals alle bacteriële omzettingen gevoelig zijn voor vergiften.

## 7. Conclusies uit het voorgaande

Van het grote aantal methoden in de vorige paragrafen genoemd verkeren vele nog in het experimentele stadium of zijn alleen in speciale gevallen toepasbaar. In tabel VII zijn de belangrijkste methoden voor de verwijdering van enkele verbindingen nog eens samengevat.

Het blijkt dat voor de zuivering van gemengde afvalwaterstromen, zoals huishoudelijk afvalwater of afvalwater van grote industriële complexen, de biochemische methode het eerst in aanmerking komt. Om deze reden zal deze techniek in het volgende wat uitgebreider worden behandeld.

## 8. Nadere beschouwing van de biochemische zuivering

In het onderstaande wordt nagegaan welke mogelijkheden er zijn om een gemengde afvalwaterstroom, die organische stoffen, K<sub>j</sub>-N en eventueel  $NO_3^-$  bevat, langs biologische weg te zuiveren.

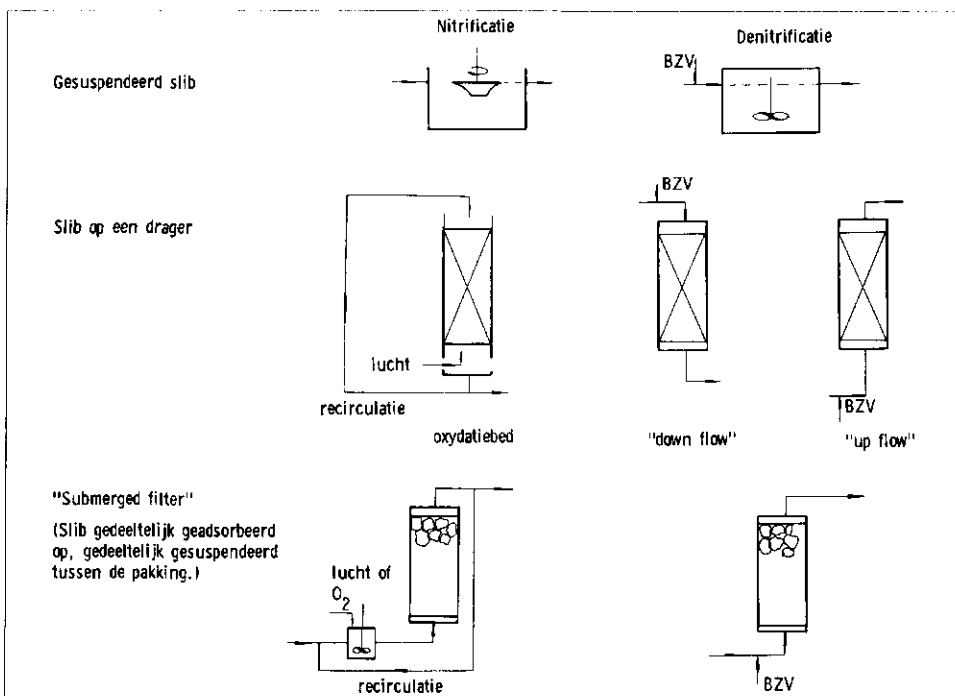
### 8.1. Uitvoeringsvormen

Verschillende uitvoeringsvormen zijn voorgesteld en gerealiseerd. Een belangrijk aspect is de wijze waarop het slib in het systeem aanwezig is, gesuspendeerd of op een drager. Een overzicht van de verschillende alternatieven vindt men in afb. 1. Nitrificatie is tot nu toe het meest uitgevoerd in reactoren met gesuspendeerd slib

TABEL VII - Overzicht methoden voor de verwijdering van enkele stikstofverbindingen

Component	Methode	Soort afvalwater *
$NH_3, NH_4^+$	— uitdrijven met: lucht	huish. ind.
	— stoom	huish. ind.
	— ionenwisseling	huish. ind.
	— breekpuntschloreren	huish. ind.
Ureum	— nitrificatie (eventueel gevolgd door denitrificatie)	huish. ind.
	— hydrolyse, thermisch of biologisch, gevolgd door een van bovengenoemde methoden	huish. ind.
$NO_3^-, NO_2^-$	— ionenwisseling	ind.
Organische verb. met gereduceerde N	— denitrificatie	huish. en ind.
	— actieve kool	ind.
	— biol. oxydatie gevolgd door nitrificatie en denitrificatie	huish. en ind.

\* huish. = huishoudelijk; ind. = industrieel



Afb. 1 Uitvoeringsvormen.

TABEL VIII - Omzettingssnelheden bij ca. 20 °C.

	Nitrificatie	Denitrificatie
Gesuspendeerd slijb		
gescheiden slijbcircuits (4 kg/m <sup>3</sup> slijb)	100 - 2400 g N/m <sup>3</sup> . d	150 - 1600 g N/m <sup>3</sup> . d
gemengd slijb (4 kg/m <sup>3</sup> slijb)		100 - 900 g N/m <sup>3</sup> . d
Slijb op een drager	25 - 750 g/m <sup>3</sup> bed. d	240 - 17000 g/m <sup>3</sup> bed. d
Submerged filter	250 - 500 g/m <sup>3</sup> bed. d	250 g/m <sup>3</sup> bed. d

Een ander aspect is of men de bacteriën-massa van de nitrificatie- en de denitrificatiestap gescheiden houdt, of dat men een zgn. mengcultuur toepast die afwisselend anaerobe en aerobe perioden doormaakt. Op microbiologische gronden zou men kunnen verwachten dat in het laatste geval een minder actieve bacteriën-massa ontstaat omdat de nitrificerende flora tijdens de anaerobe periode achteruit zou gaan in activiteit, en de denitrificerende tijdens de aerobe. Uit de literatuur blijkt niet dat dit het geval is. Hooguit bij de denitrificatie bestaat de indruk dat indien gewerkt wordt met gesuspendeerd slijb, bij gescheiden slijbcircuits iets hogere snelheden bereikbaar zijn dan met een mengcultuur. Ook uit het onderzoek bij DSM, waar gewerkt wordt met een gemengd slijb is dit niet gebleken. De omzettingssnelheden die worden bereikt zijn niet lager dan de waarden uit de literatuur voor gescheiden systemen. Uit een proef die op het Centraal Laboratorium van DSM werd uitgevoerd, blijkt bovendien dat de bacteriën zich zeer snel aan wisselende omstandigheden aanpassen. Hierbij werd in één vat nitrificatie en denitrificatie bewerkstelligd door afwisselend wel en niet te beluchten. Voeding, bevattende nitraat, ammonium en BZV,

op dezelfde wijze als de biologische oxydatie van organische stof. Bij deze werkwijze kan het uitspoelen van de nitrificerende flora gemakkelijker optreden dan bij slijb dat gefixeerd is op een drager juist zoals in een oxydatiebed. Bij deze laatste vorm loopt echter in de winter door afkoeling het rendement sterk terug. Een soort tussen-vorm is voorgesteld door McCarty, het zgn. submerged filter. Een bezwaar hierbij is dat de zuurstof, nodig voor de nitrificatie van te voren in het water moet worden opgelost. Bij gebruik van lucht kan daarom per keer maximaal ca. 2 mg/l NH<sub>4</sub><sup>+</sup>-N worden omgezet, door gebruik van zuivere zuurstof kan dit een factor 4 à 5 worden vergroot.

Denitrificatie kan op eenvoudige wijze met gesuspendeerd slijb worden uitgevoerd. Aangezien niet belucht mag worden is een of andere roer-inrichting nodig om het slijb in suspensie te houden.

Denitrificatie aan een vast bed is uitvoerig onderzocht door EPA. Over het algemeen kunnen goede resultaten worden bereikt. Het grote probleem is echter dat het bed verstopt raakt:

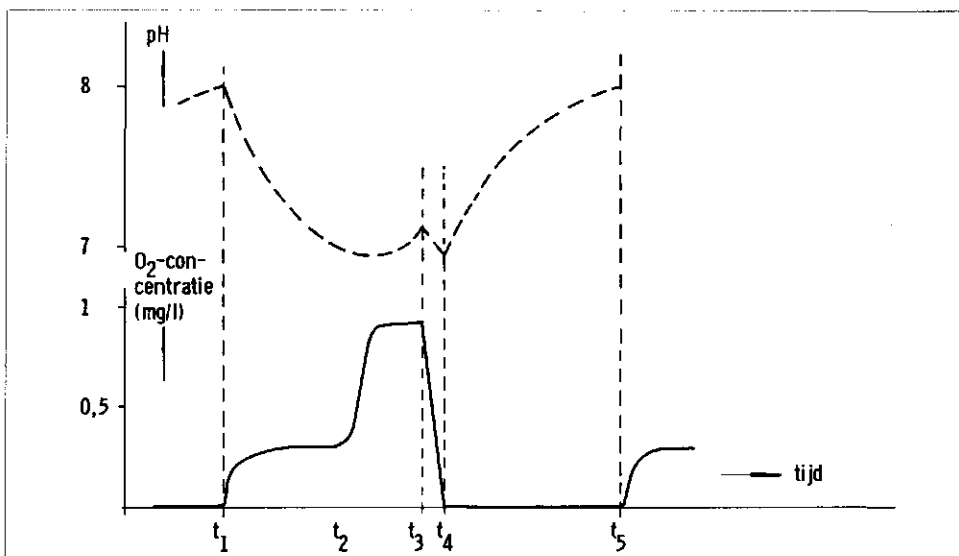
- a. door de kleine stikstofbelletjes die bij de denitrificatie ontstaan (dit speelt vooral bij een fijnkorrelige drager)
- b. door slijbproductie.

Regelmatig terugspoelen is daarom noodzakelijk. Vooral bij grote afvalwaterstromen is deze uitvoeringsvorm daarom onaantrekkelijk. Dezelfde problemen treden ook op in het 'submerged filter'.

De waarden voor de omzettingssnelheden die in de literatuur worden vermeld lopen zeer sterk uiteen, zoals uit tabel VIII blijkt.

Voor systemen met gesuspendeerd slijb worden gemiddeld iets hogere nitrificatiesnelheden vermeld dan bij andere systemen. Ook bij de denitrificatieprocessen overlappen de getallen elkaar sterk. Hoge omzettingssnelheden in een systeem met een drager betekenen bij denitrificatie tevens grote slijbproductie, dus veel verstoppingen. De conclusie is dat, zeker voor grote installaties, systemen met gesuspendeerd slijb het meest in aanmerking komen.

Afb. 2 - Verloop van pH en zuurstofconcentratie bij afwisselend nitrificeren en denitrificeren (ondermaat BZV t.o.v. NO<sub>3</sub><sup>-</sup>).



werd alleen toegevoerd wanneer niet werd belucht, dus tijdens de denitrificatieperiode. Het verloop van het proces werd gevolgd door continue meting van zuurstofconcentratie,  $p_H$  en  $NH_3$ -concentratie m.b.v. elektrodes.

Twee van de geproduceerde grafieken zijn schematisch weergegeven in afb. 2 en 3.

Afb. 2 toont het geval waarbij de hoeveelheid BZV in de voeding onvoldoende was om alle nitraat (gedoseerd en ontstaan uit  $NH_4^+$ ) te reduceren.

Aan het eind van de denitrificatieperiode ( $t_1$ ) is dan alle BZV op. Zodra de beluchting start ( $t_1$ ) begint ook het nitrificatieproces zoals blijkt uit de  $p_H$ -daling. Hieruit volgt dat de nitrificerende bacteriën zich niet hoeven aan te passen als gevolg van de voorafgaande anaerobe periode. De zuurstofconcentratie blijft op een bepaald laag niveau (bijv. 0,1 - 0,5 mg/l) tot alle  $NH_4^+$  omgezet is in nitraat, daarna stijgen de  $O_2$ -concentratie ( $t_2$ ) en ook de  $p_H$  doordat geen nitrificatie meer plaatsvindt en  $CO_2$  wordt uitgeblazen. Op  $t_3$  wordt de beluchting gestopt en de dosering van voeding gestart. Onmiddellijk start ook de nitrificatie omdat nu weer nieuwe  $NH_4^+$  beschikbaar is, zoals uit de  $p_H$ -daling blijkt.

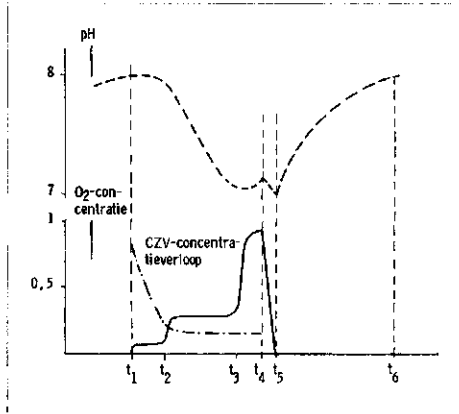
Dit gaat voort totdat alle  $O_2$  verdwenen is ( $t_4$ ). Op dat zelfde moment begint de denitrificatie. Opnieuw vindt een snelle omschakeling plaats, zodat ook de denitrificerende bacteriën zich blijkaar niet hoeven aan te passen na de voorgaande aerobe periode.

Afb. 3 laat een dergelijk experiment zien, nu echter met een overmaat BZV t.o.v. nitraat. Dit houdt in dat aan het einde van de denitrificatie-periode nog BZV over is ( $t_1$ ). Wanneer de beluchting wordt gestart stijgt de  $O_2$ -concentratie, doch slechts tot een zeer laag niveau (bijv. < 0,1 mg/l). Pas als het opgeloste BZV voor het grootste deel uit de vloeistof is verdwenen, begint de nitrificatie, wat blijkt uit de stijging van de zuurstofconcentratie en daling van de  $p_H$ .

De conclusies uit deze proef zijn:

Nitrificerende bacteriën kunnen na een anaerobe periode vrijwel momentaan starten met nitrificatie, denitrificerende kunnen vrijwel momentaan nitraat afbreken na een voorafgaande aerobe periode.

Nitrificatie is mogelijk bij lage zuurstofconcentraties (0,1 mg/l). In aanwezigheid van organische stof is de afbraak van BZV zoveel sneller en vraagt deze daardoor zo'n groot deel van de beschikbare zuurstof dat de nitrificatie vrijwel niet aan bod komt. Ondanks deze conclusies is in tabel VII als voorwaarde voor goede nitrificatie een  $O_2$ -concentratie > 1 mg/l gehandhaafd, omdat dit een veilige grens is voor praktijkomstandigheden, waarbij meestal in één



Afb. 3 - Verloop van  $p_H$ , zuurstofconcentratie en CZV-concentratie bij afwisselend nitrificeren en denitrificeren (overmaat BZV t.o.v.  $NO_3^-$ ).

bassin gelijktijdig BZV en Kj-N worden opgeruimd.

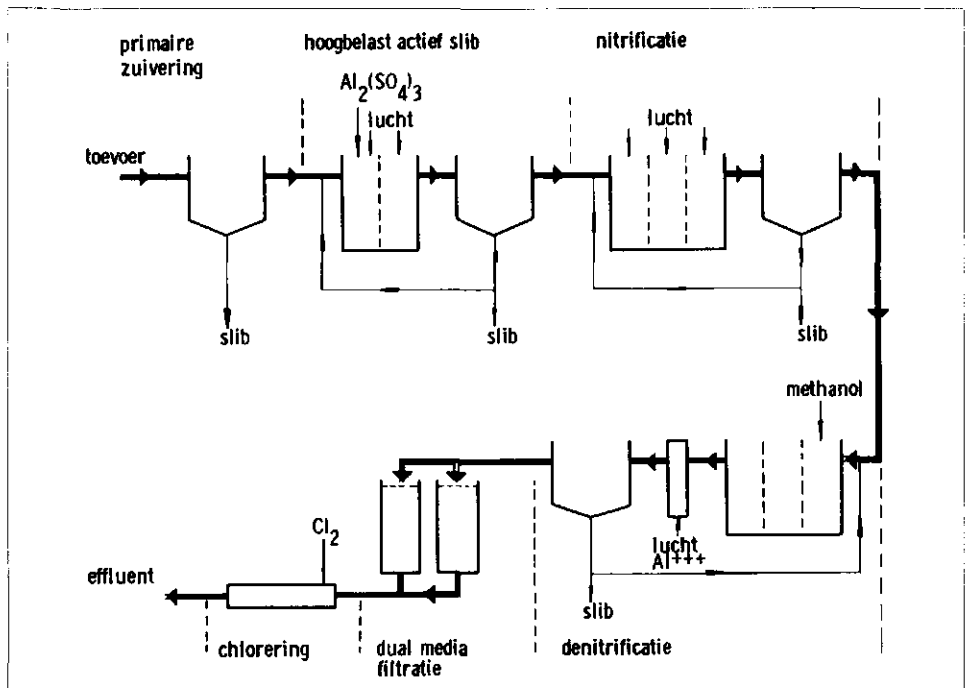
## 8.2. Voorbeelden van enkele processen

### 8.2.1. 'Three Sludge System' [11]

Dit proces is door de EPA in de VS ontwikkeld voor de zuivering van huishoudelijk afvalwater en bestaat uit drie stappen, elke met een afzonderlijk slib-circuit (zie afb. 4).

De verblijftijden in de drie stappen zijn resp. 2 h, 4 h en 4 h. Bij de eerste stap wordt  $Al_2(SO_4)_3$  gedoseerd, zodat tevens P wordt verwijderd. De slibbelasting in de nitrificatiestap is ca. 0,1 kg BZV/kg slib . dag en ca. 0,1 kg Kj-N/kg slib . dag. Bij de denitrificatie wordt opnieuw BZV toegevoerd in de vorm van methanol.

Afb. 4 - Biologische zuivering volgens het 'Three sludge system' van EPA.



De slibbelasting bedraagt hier ca. 0,09 kg  $NO_3^-$ -N/kg slib . dag. De luchttoevoer voor het bezinkbassin heeft ten doel aangehechte stikstofbelletjes te verwijderen, zodat het slib beter bezinkt.

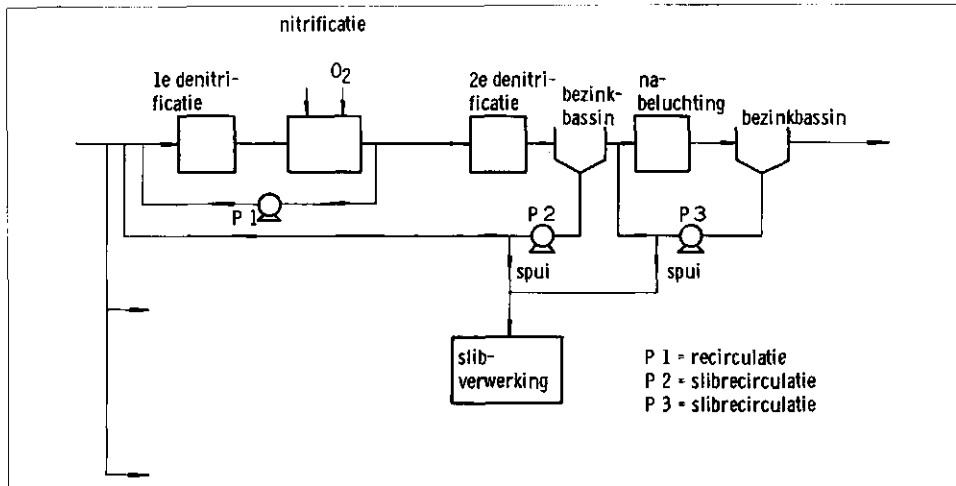
Het totaal-N-gehalte wordt in het gehele proces teruggebracht van ca. 25 tot 1,4 mg/l. Het proces is uitvoerig bestudeerd op semi-technische schaal. De bestaande Blue Plains-zuiveringsinstallatie in Washington wordt momenteel volgens dit schema omgebouwd.

### 8.2.2. Oxydenitro-proces

Op een vorige vakantiecursus heeft Pasveer dit proces voor de zuivering van huishoudelijk afvalwater uitvoerig behandeld [12]. In principe bestaat de installatie daar beschreven uit 4 bassins die zodanig in een cyclus zijn opgenomen dat in een bassin afwisselend nitrificatie en denitrificatie optreedt. De verblijftijd van het afvalwater bedraagt 72 uur. Gemiddeld werkt de installatie onder 'Pasveercondities'. Stikstof wordt voor 90 - 95 % verwijderd. In dit proces wordt ook gewerkt met een mengcultuur. Verdere ontwikkelingen van het oxydenitroproces worden in de voordracht van Pasveer besproken.

### 8.2.3. Carrousel

In de door het ingenieursbureau DHV te Amersfoort ontwikkelde 'Carrousel' voor de zuivering van huishoudelijk afvalwater is het mogelijk nitrificatie en denitrificatie te laten verlopen. Door een juiste regeling van de zuurstofinslag worden aerobe zones met nitrificatie en anaerobe met denitrifi-



Afb. 5 - Voorlopig schema zuiveringsinstallatie DSM.

catie gerealiseerd, waardoor een verregaande verwijdering van stikstof mogelijk is. Ook in deze installatie wordt gewerkt met een mengcultuur. In de voordracht van Gast wordt hier nader op in gegaan.

#### 8.2.4. DSM-proces

Dit wordt wat uitvoeriger behandeld omdat hiermee zelf ervaring is opgedaan. De chemische bedrijven van DSM produceren afvalwater met daarin BZV, nitraat-N en Kjeldahl-N.

Momenteel wordt alleen een deel van de organische stoffen opgeruimd in een grote pasveersloot. In overeenstemming met de conclusies van het rapport van de Werkgroep Sanering Maas, heeft DSM op zich genomen een grote zuiveringsinstallatie te bouwen waarin niet alleen organische stof, doch ook nitraat- en Kjeldahl-N verregaand worden verwijderd. Gekozen is voor een biologische zuivering in vier stappen met gesuspenseerd slib, waarbij nitrificatie en denitrificatie een belangrijke rol spelen. Het schema van de installatie is getoond in afb. 5. Het proces hiervoor is binnen DSM in de laatste jaren ontwikkeld.

Enkele eigenschappen van het afvalwater van DSM zijn:

- Hoge concentratie aan nitraat-N, 50 - 100 mg/l.
- Hoge concentratie aan Kjeldahl-N, 100 - 200 mg/l. Als gevolg hiervan kan de zuurproductie bij volledige nitrificatie niet worden opgevangen door de buffercapaciteit van het afvalwater. De

#### BZV

verhouding ————— in het afvalwater  
totaal N

is ca. 4, dit is onvoldoende om alle nitraat (als zodanig geloosd dan wel ontstaan uit Kj-N) te reduceren.

Daarom is suppletie van BZV noodzakelijk. Om deze zo klein mogelijk te houden moet het geloosde BZV zo goed mogelijk worden benut.

- In het afvalwater kunnen stoten van giftige stoffen voorkomen (CN').

In de eerste denitrificatie wordt NO<sub>3</sub>'-N, hetzij geloosd, hetzij aangevoerd via de recirculerende stroom via P1 afgebroken met geloosd BZV. Hier wordt niet gestreefd naar een volledige omzetting in nitraat.

In de 2e stap wordt Kj-N geoxydeerd tot NO<sub>3</sub>'-N. De organische belasting hier is laag zodat de omstandigheden voor nitrificatie gunstig zijn.

Na deze 2e stap wordt een deel van de stroom gerecirculeerd. Het doel hiervan is:

- Nitraat gevormd uit Kj-N wordt teruggevoerd naar de eerste denitrificatie zodat daar altijd een overmaat NO<sub>3</sub>' t.o.v. BZV aanwezig is en het BZV volledig wordt benut.
- De voeding wordt verdund, waardoor de installatie minder gevoelig wordt voor stootbelastingen.

In de derde stap wordt het resterende nitraat opgeruimd met BZV, dat geen Kj-N mag bevatten. Bij DSM is hiervoor een afzonderlijke afvalwaterstroom aanwezig. Daarna wordt het slib gescheiden.

Tenslotte vindt nog een nazuivering plaats in een beluchtingsfase met een apart slibcircuit om een eventuele overmaat BZV uit de 2e denitrificatie te verwijderen. Uit het onderzoek in een proefbedrijf op een schaal van ca. 3000 i.e. is gebleken dat

- vooral de nitrificatie gevoelig is voor CN'-stoten, zodat voorzieningen nodig zijn deze tijdig te detecteren en te bufferen;
- de omzettingssnelheden met deze ge-

mengde bacteriënpopulatie niet lager zijn dan bij installaties met afzonderlijke slibcircuits;

- N voor meer dan 95 % kan worden opgeruimd.

De totale verblijftijd is ca. 48 h.

#### 8.2.5. Andere installaties

In de literatuur zijn nog enkele andere installaties bekend waarin zowel nitrificatie als denitrificatie zijn toegepast.

Drews en Greeff [13] beschrijven experimenten in een zgn. 'orbak activated sludge'-proefinstallatie waarmee 70 - 95 % N-verwijdering bij huishoudelijk afvalwater wordt verkregen. In de zuiveringsinstallatie van Wenen (Blumental) met twee oxydatiesloten in serie heeft men bij een proef 88 % N-verwijdering gerealiseerd door vermindering van de beluchting op de tweede beluchtingsloot [14]. Denitrificatie zal worden toegepast in de installatie voor de zuivering van huishoudelijk en industrieel afvalwater bij BASF in Ludwigshafen [15].

#### 9. Kosten

Het is bijzonder moeilijk om cijfers over dit onderwerp te produceren. Vele publicaties vermelden ze niet, bij andere is onduidelijk op welke wijze ze berekend zijn. Soms kan vermoed worden dat de auteur niet geheel objectief is. Vergelijkingen zijn daarom moeilijk en soms gevaarlijk. Enkele cijfers zijn samengevat in tabel IX.

TABEL IX - Kosten voor de verwijdering van stikstofverbindingen.

— 'Three sludge system' (bij gebruik van methanol als BZV-bron in de denitrificatie)	ca. f 3400/t Kj-N
— Breekpuntschloring	ca. f 2100/t Kj-N
— Verwijdering van nitraat N door denitrificatie met methanol	f 1900/t NO <sub>3</sub> -N
— Ionenwisselaars	ca. f 3000/t Kj-N
DSM-proces: (afh. van de prijs van de extra BZV-bron)	f 1200-1500/t Kj-N f 600-800/t NO <sub>3</sub> -N

#### 10. Conclusies

Dat de keuze van een proces voor de verwijdering van stikstofverbindingen niet eenvoudig is, zal na het bovenstaande duidelijk zijn. Naast de eigenschappen van de afvalwaterstroom genoemd in hoofdstuk 2, spelen de kosten, de bedrijfszekerheid en 'last but not least', de (meestal door de overheid) verlangde effluentkwaliteit een rol.

De biochemische methoden zijn het langst in de praktijk beproefd en hebben bewezen

goed te kunnen werken. De hoge kosten van stikstofverwijdering sporen aan tot het onderzoek naar andere, fysisch-chemische en chemische methoden, maar over het algemeen zijn deze nog in een ontwikkelingsstadium en nog niet in het groot gedurende lange tijd beproefd. Vooral nog ziet het er niet naar uit dat ze significant goedkoper kunnen worden. Er ligt hier nog een groot arbeidsveld braak voor afvalwaterdeskundigen, enerzijds om de biochemische methoden te verbeteren, anderzijds de fysisch-chemische te ontwikkelen tot bruikbare alternatieven.

#### Literatuur

1. Reeves, T. G., *Journal WPCF* 44 (1972) 1895.
2. Barth, E. F., *Journal WPCF* 43 (1971) 2189.
3. Farrell, T. P. L., e.a. *Journal WPCF* 44 (1972) 1527.
4. Wastewater ammonia removal by ion-exchange. Project 17010 ECZ EPA, Cincinnati. February 1971.
5. Bingham, E. C., e.a. International Water Conference, Pittsburgh, Penn. November 4, 1971.
6. Pressley, T. A., e.a. *Environmental Science Techn.* 6 (1972) 622.
7. Bishop, D. F., e.a. in: 'Pollution: Engineering and Scientific Solutions, E. S. Barrekette ed. Plenum Publ. Corp., New York.
8. Henze Christenen, M., Harremoës, P., 'Biological Denitrification', Department of Sanitary Engineering, Technical University of Danmark, Lungby, 1971.
9. Wild, H. E., e.a., *Journal WPCF* 43 (1971) 1845.
10. Dawson, R. N., e.a. *Water Res.* 6 (1972) 71.
11. Mulbarger, M. C., *Journal WPCF* 43 (1971) 2060.
12. Pasveer, A., *H<sub>2</sub>O* 4 (1971) 499.
13. Drews, R. J. L. C., Greeff, A. M., *Water Res.* 7 (1973) 1183.
14. Matsché, N., *Water Res.* 6 (1972) 485.
15. Engelhardt, H., Haltrich, W., *Chem. Ing.-Techn.* 40 (1968) 275.

