

01-2

1981-02_chemische-defosfatering-neveneffecten



Chemische defosfatering

Methoden en neveneffecten

STOWA
Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer
Postbus 8090
3503 RB Utrecht
tel. 030-321199
fax 030-321766

Publikaties en het publikatieoverzicht
kunt u uitsluitend bestellen bij:
Hageman Verpakkers BV
Postbus 281
2700 AC Zoetermeer
tel. 079-611188
fax 079-613927
o.v.v. ISBN- of bestelnummer en
een duidelijk afleveradres.

stora

Chemische defosfatering

Methoden en neveneffecten

STOWA
Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer
Postbus 8090
3503 RB Utrecht
tel. 030-321199
fax 030-321766

Publikaties en het publikatieoverzicht
kunt u uitsluitend bestellen bij:
Hageman Verpakkers BV
Postbus 281
2700 AC Zoetermeer
tel. 079-611188
fax 079-613927
o.v.v. ISBN- of bestelnummer en
een duidelijk afleveradres.

stora

postbus 414, 2280 AK Rijswijk Z.H. ☎ 070 - 980.287 stichting toegepast onderzoek reiniging afvalwater

Chemische defosfatering

Methoden en neveneffecten

Inhoud

	Inhoud	I-III
	Ten geleide	V
1	SAMENVATTING	1-2
2	INLEIDING	3-4
3	FOSFATEN IN AFVALWATER	5-7
4	VERWIJDERING VAN FOSFATEN UIT AFVALWATER IN AFVALWATERZUIVERINGSINRICHTINGEN	8
5	CHEMISCHE FOSFAATVERWIJDERING	9-14
5.1	Inleiding	9-10
5.2	Werkwijzen	10-12
5.3	Chemicaliën	12-14
5.3.1	<i>ijzerzouten</i>	12-14
5.3.2	<i>aluminiumzouten</i>	14
5.3.3	<i>kalk</i>	14
6	CHEMICALIËN VOOR DE FOSFAATVERWIJDERING	15-22
6.1	Chemicaliën, opslag en dosering	15-20
6.2	Veiligheidsaspecten	20
6.3	Sturing van de dosering	20-21
6.4	Beschikbaarheid van chemicaliën	21-22
7	RESULTATEN VAN CHEMISCHE FOSFAATVERWIJDERING	23-30
7.1	IJzer- en aluminiumzouten	23-28
7.2	Kalk	28-30

8	INVLOED VAN CHEMISCHE FOSFAATVERWIJDERING OP HET ZUIVERINGSPROCES	31-46
8.1	BZV-verwijdering	31-35
8.1.1	<i>voorverwijdering</i>	31-33
8.1.2	<i>simultaanverwijdering</i>	33-34
8.1.3	<i>naverwijdering</i>	34-35
8.2	Nitrificatie	35-42
8.3	Denitrificatie	42
8.4	pH beluchtingsruimte	42
8.5	Samenstelling effluent	43-44
8.5.1	<i>chemische samenstelling</i>	43-44
8.5.2	<i>troebelheid</i>	44
8.5.3	<i>kiemgetal</i>	44
8.6	Verstopping beluchtingselementen	44-46
9	INVLOED VAN CHEMISCHE FOSFAATVERWIJDERING OP DE SLIBHUISHOUDING	47-62
-		
9.1	Slibproduktie	47-54
9.1.1	<i>berekening extra slibproduktie bij defosfatering met ijzer- en aluminiumzouten</i>	47-50
9.1.2	<i>praktijkresultaten extra slibproduktie bij defosfatering met ijzer- en aluminiumzouten</i>	50-51
9.1.3	<i>berekening extra slibproduktie bij defosfatering met kalk</i>	51-53
9.1.4	<i>praktijkresultaten extra slibproduktie bij defosfatering met kalk</i>	53-54
9.2	Slibindikking	54
9.3	Slibbezinking	54-55
9.4	Samenstelling slib	55-58
9.4.1	<i>gloeirest</i>	55-56
9.4.2	<i>P-gehalte</i>	56-57
9.4.3	<i>zware metalen</i>	57-58
9.5	Slibstabilisatie	58-59
9.5.1	<i>anaërobe slibstabilisatie</i>	58-59
9.5.2	<i>aërobe slibstabilisatie</i>	59-60

9.6	Slibontwateringseigenschappen	60
9.7	Landbouwkundig gebruik van zuiveringsslib	60-62
9.8	Terugwinnen van chemicaliën	62
10	BIJZONDERE METHODEN VAN FOSFAATVERWIJDERING	63-69
10.1	Simultaan defosfateren met kalk	63-64
10.1.1	<i>principe</i>	63
10.1.2	<i>resultaten</i>	63-64
10.2	Biologische fosfaatverwijdering	64-67
10.2.1	<i>principe</i>	64-65
10.2.2	<i>pho-strip proces</i>	65-66
10.2.3	<i>bardenpho proces</i>	66-67
10.3	Fosfaatverwijdering m.b.v. ijzerbacteriën	67
10.4	Rietvelden en infiltratie	68-69
10.4.1	<i>rietvelden</i>	68
10.4.2	<i>infiltratie</i>	68-69
11	AANBEVELINGEN VOOR VERDER ONDERZOEK	70
12	CONCLUSIES	71-74
13	LITERATUUR EN BRONNEN	75-83

Ten geleide

Fosfaatverwijdering met behulp van chemicaliën wordt in de praktijk reeds op enkele rioolwaterzuiveringsinrichtingen toegepast.

Het hier beschreven onderzoek richt zich niet alleen op de verschillen in methode en gebruikte chemicaliën bij het chemisch/fosfateringsproces, maar ook op de beïnvloeding van het zuiveringsproces en de slibhuishouding door de toevoering van chemicaliën.

Het onderzoek werd door het algemeen bestuur van de STORA* opgedragen aan DHV Raadgevend Ingenieursbureau B.V. en namens de stichting begeleid door ir. A.H. Dirkwager (voorzitter), ir. A. Kiestra, ing. J. Teerink en ir. K. Visscher.

Rijswijk, mei 1981

De directeur van de STORA

drs. J.F. Noorthoorn van der Kruijff

* prof. ir. A.C.J. Eoet (voorzitter), drs. J.F. Noorthoorn van der Kruijff (secretaris) en dr. ir. B.J. Eggen, prof. dr. P.G. Lehr, ir. E. Korper, ir. G.B. Kuggeleijn, ir. J.S. Kupper, ir. Th.C. Martijn, ir. B.A. Meijer, ir. H.M.J. Scheltinga, dr. ir. D.W. Scholte Elms, ir. J. van Selb, ir. M. Tiessens, drs. A.A. Wismeijer (leden).

SAMENVATTING

De methode van fosfaatverwijdering, die in de praktijk al op grote schaal toegepast wordt op zuiveringsinrichtingen in andere landen en op enkele zuiveringsinrichtingen in Nederland, is fosfaatverwijdering m.b.v. chemicaliën.

Naast het gewenste effect van het verlagen van de fosfaatconcentratie in het effluent kunnen door het toevoegen van chemicaliën voor de fosfaatverwijdering verschillende processen in de zuiveringsinrichting en de slibhuishouding beïnvloed worden. Dit is afhankelijk van de methode van chemische fosfaatverwijdering en het is dan ook belangrijk om de consequenties van de keuze van een bepaalde methode te kennen.

Wat de methode van chemische fosfaatverwijdering betreft kan onderscheid gemaakt worden naar de plaats in de zuiveringsinrichting waar de defosfatering plaatsvindt in voor-, simultaan- en naverwijdering. Tevens kunnen verschillende chemicaliën gebruikt worden voor de fosfaatverwijdering, te weten ijzerzouten, aluminiumzouten en kalk. Hierbij kunnen ijzer(II)zouten alleen bij simultaanverwijdering gebruikt worden, en blijft de toepassing van kalk beperkt tot voor- en naverwijdering. Door het invoeren van een defosfateringstrap neemt de hoeveelheid fosfaat die in mechanisch-biologische zuiveringsinrichtingen verwijderd wordt toe van 35% tot 90-95%.

Door het toevoegen van chemicaliën voor de fosfaatverwijdering kan de samenstelling van het effluent veranderen, niet alleen door de aanwezigheid in het effluent van ionen uit de chemicaliën, maar ook doordat bepaalde processen in de zuiveringsinrichting beïnvloed worden, zoals de BZV- en stikstofverwijdering.

Afhankelijk van de dosering van de chemicaliën neemt de hoeveelheid BZV die in de voorbezinktank verwijderd wordt bij voorverwijdering toe van 30 naar 50-60%. Van deze verhoogde BZV-verwijdering wordt soms gebruik gemaakt om de overbelasting van het biologische gedeelte bij zuiveringsinrichtingen op te heffen. Bij simultaan- en naverwijdering is de verandering in de BZV-verwijdering afhankelijk van de samenstelling van het afvalwater, de belasting van de inrichting en de belasting van de nabezinktank.

Wanneer in zuiveringsinrichtingen nitrificatie optreedt, kan deze bij simultane verwijdering met ijzer- en aluminiumzouten geremd worden, bij concentraties boven ± 20 mg metaalion/liter afvalwater. Bij het gebruik van ijzerzouten wordt deze concentratie in Nederland overschreden, zodat beïnvloeding van de nitrificatie mogelijk is. Door de dosering van metaalzouten wordt de chloride- en sulfaatconcentratie in het effluent met 80-150 mg/l verhoogd.

Met betrekking tot de slibhuishouding is de verandering in het geproduceerde volume aan slib van belang. Hierbij spelen de verandering in het geproduceerde slibgewicht en de slibindikkingsgraad

een rol. De toename in slibproductie (op gewichtsbasis) bij gebruik van metaalzouten is:

voorverwijdering	40-75%
simultaanverwijdering	15-50%
naverwijdering	20-35%

Alleen bij simultane verwijdering met ijzerzouten neemt de drogestof concentratie van ingedikt slib toe, zodat de stijging in het geproduceerde volume aan slib lager is dan de bovengenoemde 15-50%. In de andere gevallen blijft de indikkingsgraad gelijk, zodat de stijging in het slibvolume even groot is als de stijging in het slibgewicht.

Bij het gebruik van kalk hangt de extra gewichtsproductie aan slib sterk af van de alkaliteit van het afvalwater; de stijging is 150-500% bij voorverwijdering en 130-145% bij naverwijdering. Bij voorverwijdering met kalk neemt de drogestof concentratie van het ingedikte slib toe met 40-175%, zodat de stijging in het geproduceerde volume aan slib minder hoog is dan de stijging in het geproduceerde slibgewicht. De drogestof concentratie van ingedikt slib uit naverwijdering met kalk is 6-10%.

Wanneer het slib anaëroob vergist wordt, wordt het biologisch en fysisch gebonden fosfaat, dat onder deze omstandigheden in oplossing gaat, gebonden door de overmaat fosfaatbindende ionen van de voor de fosfaatverwijdering gebruikte chemicaliën. Chemisch gebonden fosfaat gaat onder anaërobe omstandigheden niet in oplossing. Er is geen toxisch effect op de gasproductie geconstateerd.

Van andere methoden dan chemische fosfaatverwijdering zijn de toepassingsmogelijkheden nog beperkt hetzij omdat ze bijzondere eisen aan de bedrijfsvoering stellen, hetzij omdat ze niet op grote schaal zijn beproefd.

Nader onderzoek is gewenst naar de beïnvloeding van de nitrificatie en van de verstopping van beluchtingselementen in het geval van chemische fosfaatverwijdering. Verder verdient het aanbeveling om onderzoek te doen naar biologische fosfaatverwijdering onder Nederlandse praktijkomstandigheden.

INLEIDING

Fosfaat is in Nederland voor de eutrofiëring van oppervlaktewater veelal de beperkende factor ^{36,37}. In de fosfatennota ³⁷ is een van de genoemde maatregelen voor het beperken van fosfaatlozingen op oppervlaktewater het invoeren van een z.g. derde traps zuivering op die zuiveringsinrichtingen, die volgens de CUVWO ⁹⁵ in de derde categorie zijn ingedeeld. Deze omvatten een derde van de fosfaatlozingen via rioolwaterzuiveringsinrichtingen. Als streefdatum geldt 1985.

Met de derde traps zuivering wordt een verwijdering van fosfaat bedoeld die groter is dan de 30-35% fosfaat die normaal in zuiveringsinrichtingen verwijderd wordt. De methode die hiervoor het meest toegepast wordt is chemische fosfaatverwijdering. Door het toevoegen van chemicaliën in het afvalwater in rioolwaterzuiveringsinrichtingen wordt, afhankelijk van de methode (chemicalie en plaats), ook een aantal andere processen beïnvloed.

Hieronder vallen:

- het zuiveringsproces (nitrificatie, samenstelling effluent)
- de slibhuishouding (productie, samenstelling, verwerking)

Bij het maken van een keuze uit de beschikbare defosfateringsmethoden is het wenselijk om de daarbij behorende nevenaspecten te beschouwen. In de verrichte studie, welke zich in hoofdzaak richt op deze nevenaspecten zijn de volgende zwaartepunten te onderkennen:

1. inventarisatie en evaluatie van ervaring met defosfateringstechnieken in binnenland
2. inventarisatie en evaluatie van ervaring met defosfateringstechnieken in het buitenland
3. literatuurstudie naar de nevenaspecten van defosfatering.

De inventarisatie en evaluatie van binnenlandse ervaringen op het gebied van defosfatering vond plaats door contacten met de zuiverende instanties in Nederland en een aantal wetenschappelijke instellingen. Een overzicht van de zuiveringsinrichtingen in Nederland waar gedefosfateerd wordt is weergegeven in tabel 1.

De buitenlandse ervaringen op het gebied van de defosfatering zijn geïnterviewd door bezoeken aan landen waar al ervaring bestaat met defosfatering, te weten Zweden, Finland en Zwitserland. Daarnaast werden Duitsland en Denemarken bezocht omdat in deze landen veel onderzoek naar defosfatering is verricht.

Beheerder	RWZI	Capaciteit (i.e.)	Zuiverings-systeem	Defosfaterings-methode	Chemicaliën	Opmerkingen
PWS Groningen	Leek		oxydatie-tank	simultaan	FeCl ₃	
zuiverings-schap	Gieten	45.000	oxydatie-tank	simultaan	FeCl ₃	
Brenthe						
zuiverings-schap	Raalte	50.000	twee-traps ox. bed-actiefslib	voorver-wijdering	AVR	
West-Overijssel						
	Steenwijk	75.000	laag belast actiefslib	simultaan	FeCl ₃	
zuiverings-schap	Elburg	100.000	twee-traps ox. bed-actiefslib	simultaan	FeCl ₃	nabehandeling in rietvelden
Veluwe						
	Harderwijk	200.000	adem.	adem.	FeSO ₄	
	Vijckerk	28.000	hoogbelaste ox. bedden	voorver-wijdering	Al-beits-baden	in eerste plaats gericht op effluent-verbetering overbelaste installatie
H.B.-schap	Gouda	110.000	laagbelaste ox. bedden	voorver-wijdering	AVR	
Rijp-land						
Waterschap	Baart	25.000	oxydatie-sloot	simultaan	Al+Fe-beits-baden	
De Donnel						
PWS Friesland	Balk/Sloten	20.000	oxydatie-sloot	simultaan	FeSO ₄	

Tabel 1. Nederlandse zuiveringsinrichtingen met permanente defosfatering (per 1 augustus 1979)

In dit rapport wordt in hoofdstuk 3 en 4 ingegaan op het vóórkomen van fosfaten in afvalwater en de biologische omzetting ervan in rioolwaterzuiveringsinrichtingen. Vervolgens wordt de techniek van het chemisch defosfateren behandeld (hoofdstuk 5). Ervaringen met de opslag en dosering van chemicaliën zijn in hoofdstuk 6 aangegeven.

In hoofdstuk 7 worden de resultaten van chemisch defosfateren behandeld voorzover deze een relatie hebben met de nevenaspecten. Vervolgens wordt ingegaan op de beïnvloeding van het zuiveringsproces (hoofdstuk 8) en van de slibhuishouding (hoofdstuk 9).

In hoofdstuk 10 staan enkele methodes beschreven, welke zich min of meer nog in ontwikkelingsstadium bevinden, waaronder:

- simultane defosfatering met kalk
- biologische fosfaatverwijdering
- fosfaatverwijdering met ijzerbacteriën
- fosfaatverwijdering in rietvelden en door infiltratie in de bodem.

FOSFATEN IN AFVALWATER

De bruto fosfaatbelasting van het Nederlandse oppervlaktewater is samengesteld uit inworpen van diverse bronnen ³⁶, welke weergegeven zijn in tabel 2.

<i>(lozingen in Nederland)</i>	
- menselijk afval	6,5 à 9,5
- wasmiddelen	8,8
- industrie	3,0
- landbouw	1,5
- bodem	0,7
- neerslag	0,3
totaal Nederland	20,8 à 23,8
<i>(invoer vanuit buitenland)</i>	
- internationale rivieren	59,5
algemeen totaal	80,3 à 83,3

Tabel 2. Bruto inworp (bruto immissie) uit diverse bronnen, in 10^9 g P/jaar ³⁶

Van de bruto-inworp wordt een groot gedeelte rechtstreeks met de rivieren naar zee afgevoerd. De feitelijk "netto" belasting van het Nederlandse oppervlaktewater (excl. grote rivieren en zee) ligt dus lager, n.l. op 25×10^9 g P/jaar of 6 g P/m² jaar. Hiervan is ongeveer 56% afkomstig van lozingen in Nederland en 44% van de internationale rivieren. In de Nederlandse inbreng heeft huishoudelijk afvalwater met 70% een groot aandeel, dat voor de ene helft uit menselijk afval en voor de andere helft uit wasmiddelen afkomstig is.

De hoeveelheid P die per inwoner per dag met het afvalwater geloosd wordt is volgens het CUWVO-rapport ⁹⁵ gelijk aan 3-4 g. Met een gemiddelde lozing in Nederland van 150-200 l/inw. dag ^{82,84}, zal de gemiddelde P-concentratie in het afvalwater in Nederland 15-25 mg P/l bedragen.

Omdat industrieel afvalwater, behoudens enige uitzonderingen, weinig of geen fosfaat bevat, zal de concentratie in het afvalwater lager liggen, naarmate industriële lozingen een groter aandeel in de afvalwateraanvoer hebben.

Ook in andere landen wordt een waarde voor de fosfaatlozing van 3-4 g P/inw. dag aangehouden ^{3,38}. Omdat in veel landen (Amerika, Zwitserland, Zweden) het afvalwater aanzienlijk verdunder is dan in Nederland, zal de P-concentratie in het afvalwater lager liggen dan in Nederland. Dit maakt de interpretatie van gegevens over fosfaatverwijdering uit deze landen moeilijker.

De concentratie P in het afvalwater en dus ook het aanbod aan P kunnen grote variaties vertonen, zowel op één dag (zie tabel 3) als van dag tot dag (zie tabel 4). Dit is van belang voor de hoeveelheid chemicaliën, die voor de fosfaatverwijdering benodigd is.

tijd (uur)	totaal P mg/l	% P detergent	tijd (uur)	totaal P mg/l	% P detergent
8	5,2	19,2	17	14,6	56,9
9	5,7	14,0	18	14,3	33,9
10	6,5	23,1	19	15,1	34,5
11	13,0	47,0	20	17,1	78,0
12	15,2	45,3	21	6,1	95,1
13	15,8	46,2	22	6,6	75,8
14	16,2	59,2	23	8,8	50,0
15	16,1	52,8	24	4,6	87,0
16	14,5	54,2			

Tabel 3. Gemeten variaties in het P-gehalte influent op één dag (Brockhurd, Engeland) ³⁸

Dag	P-gehalte
maandag	190
dinsdag	110
woensdag	100
donderdag	80
vrijdag	83
zaterdag	85
zondag	55

Tabel 4. Gemeten dagelijkse variaties in het P-gehalte influent in percenten van het weekgemiddelde (Männendorf, Zwitserland) ³⁸

Fosfor komt in afvalwater voor in organische en minerale vorm, zowel in opgeloste als in gesuspendeerde toestand.

Opgelost organische fosfor wordt in combinatie met suikers (glucose-fosfaat), met lipiden (glycerofosfaat) en met proteïnen (fosforproteïnen) gevonden. Gebonden organisch fosfor komt voor in celmateriaal.

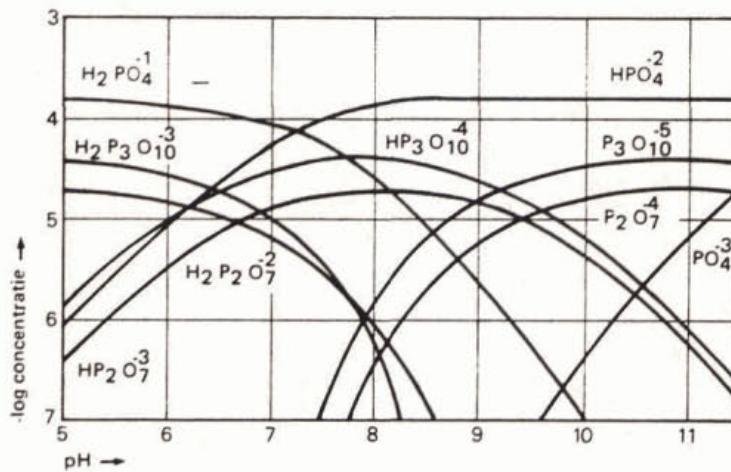
Mineraal fosfor wordt aangetroffen als orthofosfaat PO_4^{3-} en als gecondenseerde fosfaten of zouten van polyfosforzuren waarvan de algemene vorm $H_4P_2O_7$ n HPO_3 (n=0 pyrofosforzuur, n=1 tripolyfosforzuur enz.) is.

Vormen en concentraties van fosfaat in huishoudelijk afvalwater onder Amerikaanse omstandigheden zijn weergegeven in tabel 5 ⁷⁰.

vorm van het fosfaat	concentratie	
	mg P/l	molariteit (g mol/l)
totaal-fosfaat	10	$3,2 \times 10^{-4}$
ortho-fosfaat	5	$1,6 \times 10^{-4}$
tripoly-fosfaat	3	$3,2 \times 10^{-5}$
pyro-fosfaat	1	$1,6 \times 10^{-5}$
organisch-fosfaat	≤ 1	$\leq 3,2 \times 10^{-5}$

Tabel 5. Vormen en concentraties van fosfaat in huishoudelijk afvalwater (Amerikaanse omstandigheden)

De anionen van fosforzuur en de meestvoorkomende gecondenseerde fosfaten, pyro- en tripolyfosfaat staan gemakkelijk protonen af. Gebaseerd op de evenwichtsconstanten en op concentraties die in huishoudelijk afvalwater voorkomen is de verdeling van ortho-, pyro- en tripolyfosfaten als functie van de pH weergegeven in figuur 1⁷⁰.



Totaal -P = 3×10^{-4} Mol/l Pyro -P = $1,8 \times 10^{-5}$ Mol/l
 Ortho -P = $1,5 \times 10^{-4}$ Mol/l Tripoly -P = $3,8 \times 10^{-5}$ Mol/l

Fig. 1. pH-concentratie diagram van fosfaatsoorten in huishoudelijk afvalwater⁷⁰

VERWIJDERING VAN FOSFATEN UIT AFVALWATER IN AFVALWATERZUIVERINGS- INRICHTINGEN

In dit hoofdstuk komt fosfaatverwijdering in zuiveringsinrichtingen zonder speciale voorzieningen aan de orde.

Fosfor kan in verschillende vormen in afvalwater voorkomen. De complexe gecondenseerde fosfaten worden door de microbiologische flora in de biologische zuivering gehydrolyseerd tot orthofosfaat, de vorm van fosfaat, die het meest geschikt is voor opname door micro-organismen. Op deze wijze wordt ongeveer de helft van de complexe fosfor omgezet ³⁴. Of dit van de slibbelasting afhangt, is niet bekend. Hierdoor maken de gecondenseerde fosfaten nog voor 5-40% van het totaalfosfaat in het effluent uit, terwijl ze in het influent voor 15-75% van het totaalfosfaat voorkomen. Dit kan belangrijk zijn als bepaalde vormen van fosfaat moeilijker chemisch gebonden worden.

Om de hoeveelheid P te kennen, die via defosfateringsmethodes uit het afvalwater verwijderd moet worden, is het noodzakelijk te weten hoeveel P er langs biologische weg normaal in afvalwaterzuiveringsinrichtingen verwijderd wordt. De P-verwijdering vindt plaats in de voorbezinktank en de aëratietank of het oxydatiebed.

In de voorbezinktank wordt een gedeelte van de fosfaten met het primair slib verwijderd. Omdat fosfor in afvalwater voornamelijk in opgeloste vorm voorkomt, is hier slechts een gering effect op de verwijdering te verwachten. Genoemd worden percentages van 8, 10 en 0-20 ^{38,100,105}.

Fosfaatverwijdering vindt verder plaats met de afscheiding van surplusslib. Uit metingen aan actief-slibinstallaties bleek, dat onafhankelijk van de slibbelasting (waarden niet vermeld) de gemiddelde fosforconcentratie van het slib 2,3 gewichtsprocent was ¹⁰⁰. M.b.v. gegevens over slibaangroei kan hieruit berekend worden dat de maximale biologische fosforverwijdering in conventionele inrichtingen 20% is ¹⁰⁰.

Hierdoor komt de maximale fosforverwijdering (mechanisch plus biologisch) in een rioolwaterzuiveringsinrichting op 30-35%.

In het CUWVO-rapport ⁹⁵ wordt op basis van gegevens van het RIZA een fosfaatverwijdering van 40% genoemd (10% in de voorverwijdering, 30% in de biologische trap). In het KNCV-rapport ³⁶ zijn de genoemde waarden voor de fosfaatverwijdering: 5-40% voor mechanische reiniging (gemiddeld 25%), 30-60% voor mechanisch-biologische zuiveringen (gemiddeld 45%) en 40% voor oxydatiesloten. De maximale percentages die in de literatuur gevonden zijn, liggen in de orde-grootte van 30-35% ^{7,46,54,58,71,72,88,115,128}. Hogere verwijderingsresultaten komen voor als er zich in het afvalwater al bepaalde fosfaatbindende ionen bevinden, b.v. Fe⁹⁵ of Al¹¹⁵.

Daarnaast zijn er inrichtingen, waarin een duidelijk verhoogde opname van fosfaat door het biologisch slib plaatsvindt, zodat voldoende fosfaatverwijdering zonder toevoeging van chemicaliën bereikt wordt. Deze methode wordt in hoofdstuk 10 besproken.

Inleiding

Buiten biologische defosfatering, die slechts op enkele inrichtingen toegepast wordt, is chemische fosfaatverwijdering de enige methode, die op grote schaal gebruikt wordt in landen waar al langer ervaring is met defosfateren (Zweden, Finland, Zwitserland, V.S., Canada).

Hoewel de meestemeerwaardige metaalionen met orthofosfaat onoplosbare verbindingen vormen, komen vanuit economisch oogpunt voor de verwijdering van fosfaat uit afvalwater alleen ijzer-, aluminium- en calciumionen in aanmerking. Als chemicaliën worden dan ook uitsluitend FeCl_2 , FeSO_4 , FeCl_3 , FeClSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, CaO of combinaties hiervan gebruikt.

De chemicaliën kunnen op verschillende plaatsen in rioolwaterzuiveringsinrichtingen aan het afvalwater worden toegevoegd. Afhankelijk van de plaats waar de precipitatie plaatsvindt worden de werkwijzen van defosfateren in drie hoofdgroepen ingedeeld:

1. voorverwijdering
2. simultaan verwijdering
3. naverwijdering.

In figuur 2 zijn de bovenvermelde werkwijzen schematisch weergegeven ⁷⁷.

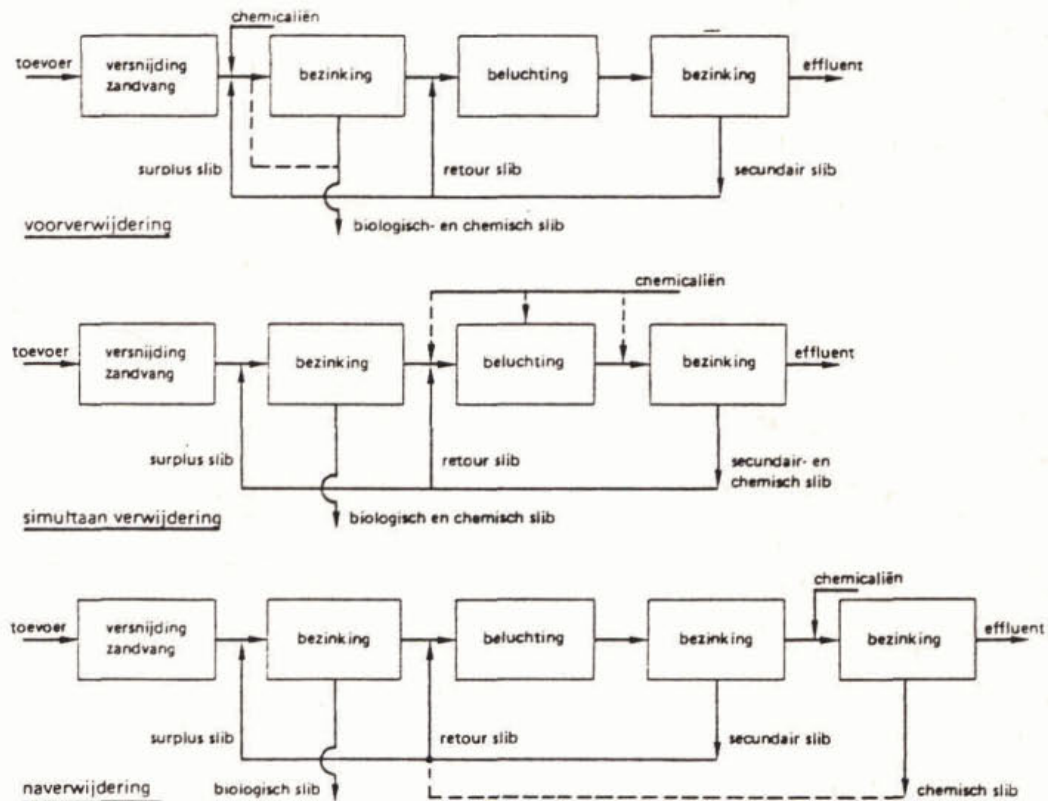


Fig. 2a. Werkwijzen van fosfaatverwijdering op actiefslibinstallaties ⁷⁷

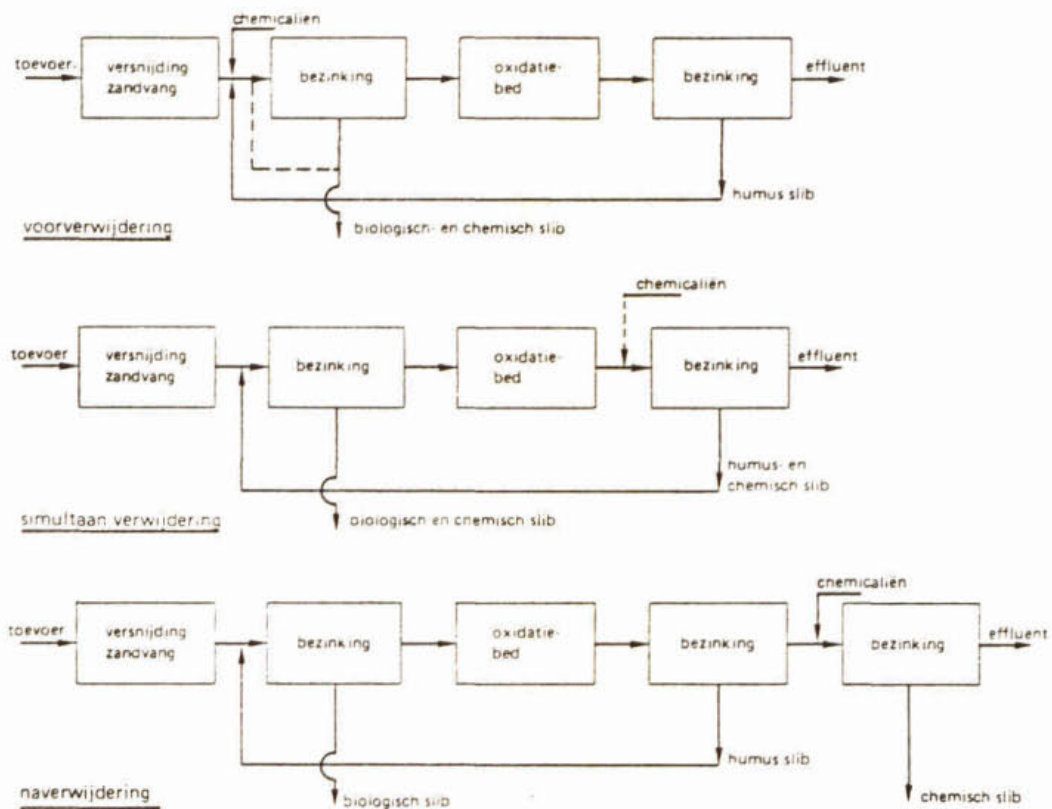


Fig. 2h. Werkwijzen van fosfaatverwijdering op oxydatiebed-installaties

In dit hoofdstuk wordt eerst ingegaan op de verschillende werkwijzen en daarna wordt kort aandacht besteed aan de chemische factoren die een rol spelen bij het neerslaan van fosfaat.

5.2

Werkwijzen

Bij de voorverwijdering worden de voor de fosfaatverwijdering vereiste chemicaliën voor of in de voorbezinktank in het afvalwater gedoseerd, zodat het gevormde fosfaatslib samen met het primaire slib en eventueel het biologisch slib sedimenteert.

Voor de dosering wordt soms gebruik gemaakt van een apart mengbassin ⁷¹, maar vaker vindt dosering plaats in de zandvang of in een of meerdere plaatsen in de voorbezinktank zelf ^{129,131}.

In het "Phosphate Extraction Process" wordt slib uit de voorbezinktank, waar fosfaat m.b.v. kalk verwijderd wordt, gerecirculeerd om chemicaliën te besparen ² (zie stippellijn figuur 2 bij voorverwijdering en figuur 3).

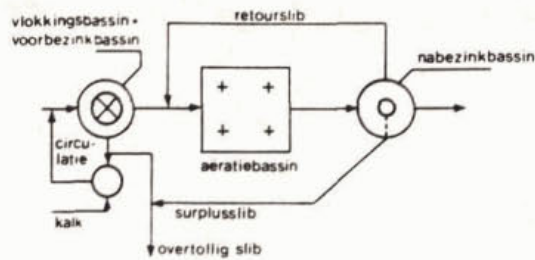


Fig. 3. Het "Phosphate Extraction Process" 77

Bij de voorverwijdering dient ervoor gezorgd te worden, dat in het voorbezinken afvalwater voldoende fosfaat in verhouding tot de resterende organische stof als nutriënt voor het biologisch proces is overgebleven.

Bij de simultane P-verwijdering in actief-slibinstallaties worden de chemicaliën gedoseerd in de toevoer naar het beluchtingsbassin 25,30,54,85, in het beluchtingsbassin zelf 25,54,85,115,117,123, de overloop van het bassin 25,30,54,85,117 of de slibretourleiding 25,54,85. Actief (secundair) slib wordt samen met het fosfaatslib afgescheiden in de nabezinktank. Schommelingen in de fosfaataanvoer naar de zuivering worden door de voorbezinktank gedeeltelijk genivelleerd. Het beluchtingsbassin wordt gebruikt als uitvlokrimte behalve bij de dosering in de overloop, waar de uitvlokkings in de inloop van de nabezinktank plaatsvindt. Bij dosering in de slibretourleiding wordt voor de menging gebruik gemaakt van de slibretourpomp, in de andere gevallen zal de menging optreden door de ter plaatse heersende turbulentie. De afschuifkrachten op de vlok mogen ook weer niet te hoog worden, omdat anders de kans bestaat dat de vlok weer afgebroken wordt. Dit zou b.v. bij de slibretourpomp kunnen gebeuren 115.

Alleen in het geval van dosering met tweewaardig ijzer kan de dosering al in de zandvangerv plaatsvinden, omdat de oxydatie van ijzer (II) eerst in het beluchtingsbassin plaatsvindt 25.

Bij een oxydatiebedinstallatie kan de dosering niet plaatsvinden in de toeloop, omdat er dan door sterke slibafzettingen verstoppingen in het bed optreden. De dosering kan hier dan ook uitsluitend in de afloop van het oxydatiebed gebeuren 85 (zie ook figuur 2b).

Naverwijdering gebeurt in een losstaande trap, waarin het effluent uit de nabezinktank van de biologische zuiveringsinrichtingen behandeld wordt. De chemicaliën worden niet in contact gebracht met het biologische materiaal van de zuiveringsinstallatie. Het slib dat ontstaat is, in tegenstelling tot het slib bij pre- en simultane precipitatie, zuiver fosfaatslib.

De chemicaliën worden gedoseerd in een reactor, waar snelle menging plaatsvindt 129. Vaak wordt hier een mengschacht voor gebruikt 39. Uitvlokkings vindt plaats in meerdere (2-4) achtereenvolgende bassins, waarin met afnemende intensiteit wordt geroerd 30. De

verblijftijd bedraagt 25-40 minuten. Afscheiding van de vlokken vindt plaats in een bezinkruimte.

In plaats van gescheiden flocculatie- en bezinkruimtes wordt ook wel gebruik gemaakt van een compact-installatie ^{30,67,128}.

Hierbij bevindt de uitvlokruijme (ontwerp-verblijftijd 20 minuten) zich in de binnenring van de bezinktank (ontwerp-verblijftijd 2 uur).

In Zweden is onderzoek gedaan naar verbetering van de fosfaatverwijdering door recirculatie van het fosfaatslib uit de naverwijdering met $FeCl_3$ naar de beluchtingsruimte ⁴⁵ (zie stippelijjn figuur 2a bij naverwijdering). Op deze wijze is geen sprake meer van echte naverwijdering, omdat chemisch en biologisch slib samen afgescheiden worden.

Vlokkings- of contactfiltratie is een andere manier van naverwijdering ²⁰. Hierbij worden aan het effluent van het mechanisch-biologisch proces defosfateringschemicaliën toegevoegd. De gevormde vlokken worden afgevangen op een filter, bestaande uit lagen zand en anthraciet. De filtratiesnelheid ligt tussen 5-10 m/h ^{20,61}. Deze methode kan alleen toegepast worden wanneer het afvalwater, dat aan de defosfateringstrap wordt toegevoerd, minder dan 4 mg P/l bevat, omdat het filter anders te snel dichtslibt. Dit betekent dat vlokkingsfiltratie met de gebruikelijke P-concentraties in het Nederlandse afvalwater niet als enige methode van fosfaatverwijdering toegepast kan worden, maar alleen in combinatie met een andere methode, b.v. voor- of simultaanverwijdering.

Combinaties van verschillende methoden van defosfatering worden soms toegepast. Hierbij kan men denken aan doseringen op meerdere plaatsen, waarbij b.v. een combinatie van voor- en simultaanverwijdering optreedt.

Maar ook bij dosering van aluminiumsulfaat, op één plaats, in de zandvanger, bleek bij enige installaties in Zwitserland een combinatie van voor- en simultaanverwijdering op te treden. Een gedeelte van het fosfaat werd in de voorbezinker afgescheiden en een gedeelte bezonk simultaan met het actiefslib ¹⁵. Waarschijnlijk zal de voorbezinktank de lichtere aluminiumfosfaatvlokken niet goed afgevangen hebben.

5.3 Chemicaliën

5.3.1 *ijzerzouten*

Hoewel ijzer in zowel twee- als driewaardige toestand met orthofosfaat een precipitaat vormt, blijft vanwege de slechte sedimentatie-eigenschappen van ijzer(II)fosfaat (vivianiet), de toepassing van ijzer(II) beperkt tot die gevallen waar oxydatie tot ijzer(III) optreedt. De reactiesnelheid van de omzetting ijzer(II) tot ijzer(III) is eerste orde in zuurstof en verloopt in aanwezigheid van actiefslib snel ²⁵ (zie figuur 4).

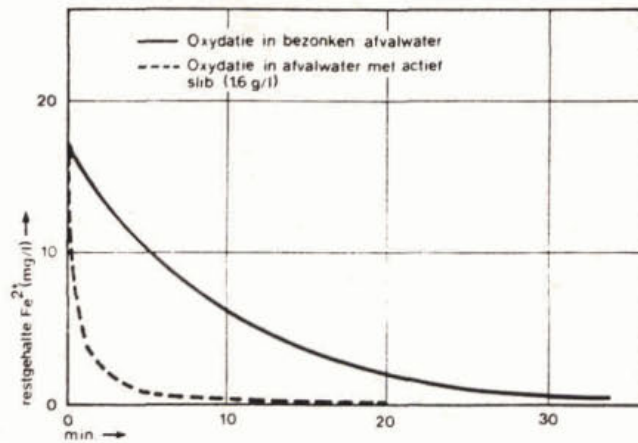


Fig. 4. Oxydatiesnelheid van ijzer(II) in afvalwater zonder en met aanwezigheid van actief-slib ²⁵

Bij het interpreteren van de gegevens uit figuur 4 moet er rekening mee gehouden worden, dat de oxydatiesnelheid gemeten is bij een zuurstofconcentratie (10 mg/l), die aanzienlijk hoger is dan in de praktijk in de zuiveringsinrichting. Omdat voor de oxydatie van ijzer(II) tot ijzer(III) zuurstof, actief slib en een verblijftijd van minimaal 20-30 minuten nodig zijn, kunnen ijzer(II)-zouten alleen voor simultaanverwijdering toegepast worden. De minimum oplosbaarheid van ijzer(III)fosfaat in water volgt uit het oplosbaarheidsdiagram bij evenwicht (zie figuur 5).

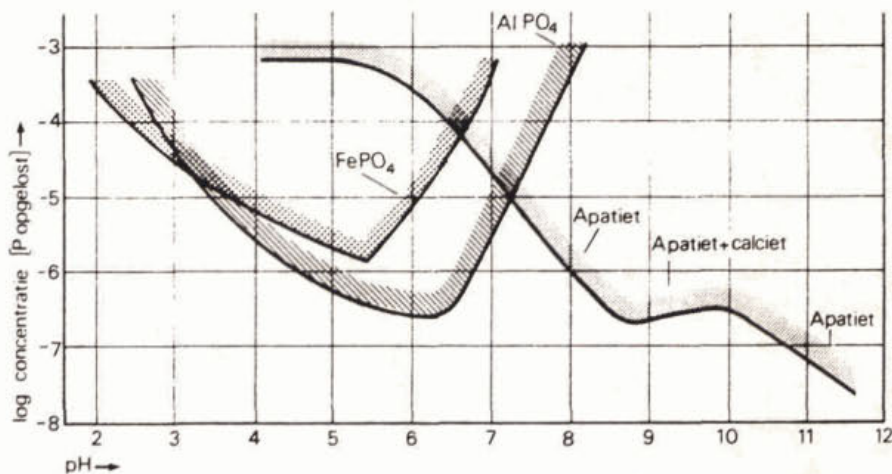


Fig. 5. Oplosbaarheid in water van ijzer(III)-, aluminium- en kristallijn calciumfosfaat bij evenwicht ⁷⁰

In afvalwater zal het minimum van de oplosbaarheid door de aanwezigheid van vreemde ionen minder scherp liggen dan in figuur 5. De ijzerionen zullen behalve fosfaat- ook hydroxylionen binden, vanwege de geringe oplosbaarheid van ijzer(III)hydroxyde. Het gevormde neerslag is dan ook een mengsel van ijzerfosfaat en ijzerhydroxyde. Bij de neerslagvorming is sprake van twee stappen:

1. de coagulatiestap (micro-vlokvorming)
2. de flocculatiestap (macro-vlokvorming).

Vanwege de binding van ijzer door hydroxylionen, zullen voor een goede fosfaatverwijdering de ijzerionen in een meer dan stoichiometrische verhouding toegevoegd moeten worden. Hoe groot de verhoudingen in de praktijk zal moeten zijn is in paragraaf 7.1 aangegeven.

5.3.2 *aluminiumzouten*

De minimum oplosbaarheid van aluminiumfosfaat in water is lager en ligt bij een hogere pH dan van ijzer(III)fosfaat (zie figuur 5). Ook hier geldt dat het minimum in afvalwater door de aanwezigheid van vreemde ionen vlakker zal worden.

Voor de concurrentie van hydroxylionen en de neerslagvorming geldt voor aluminium hetzelfde als reeds bij ijzer vermeld.

5.3.3 *kalk*

Kalk wordt op praktijkschaal alleen toegepast bij voor- en naverwijdering. Simultane verwijdering met kalk bevindt zich nog in een proefstadium en wordt in paragraaf 10.1 behandeld. Bij de fosfaatverwijdering met calciumionen is de snelheid van neerslagvorming afhankelijk van de pH; eerst boven pH-waarden van 9 vindt de neerslagvorming zonder inductieperiode plaats ⁷⁰.

Naast de gewenste verwijdering van fosfaat worden ook carbonaationen uit het afvalwater door calciumionen gebonden. Dit is erg belangrijk omdat het calciumcarbonaat een groot gedeelte van het geproduceerde slib kan uitmaken.

6 CHEMICALIËN VOOR DE FOSFAATVERWIJDERING

6.1 Chemicaliën, opslag en dosering

De voor defosfatering in de handel verkrijgbare chemicaliën staan met hun prijzen vermeld in tabel 6 (hierbij zijn aluminium- en ijzerhoudende afvalbeitsbaden buiten beschouwing gelaten vanwege wisselende samenstelling, aanbod en prijs).

handelsnaam	formule	fysische vorm	actief bestanddeel	prijs per ton ¹⁾	prijs per kg ¹⁾ actief bestanddeel	prijs per kmol ¹⁾ ²⁾ actief bestanddeel
ferrosulfaat ⁴⁾	FeSO ₄ ·7H ₂ O	vast	20% Fe ⁺⁺	f 65,--	f 0,35	f 20,--
ferrichloride	FeCl ₃	41% oplossing	14% Fe ⁺⁺⁺	f 225,--	f 1,60	f 90,--
ferrichloride-sulfaat	FeClSO ₄	42% oplossing	12,5% Fe ⁺⁺⁺	f 200,--	f 1,60	f 90,--
ferrifloc	mengsel van voornamelijk Fe ₂ (SO ₄) ₃ en Al ₂ (SO ₄) ₃	vast	7,5% Fe ⁺⁺⁺ 4,5% Al ⁺⁺⁺	f 260,--	f 2,20	f 98,--
AVR	mengsel van voornamelijk Fe ₂ (SO ₄) ₃ en Al ₂ (SO ₄) ₃	vast	3,2% Fe ⁺⁺⁺ 7,0% Al ⁺⁺⁺	f 210,--	f 2,10	f 76,--
aluminiumsulfaat	Al ₂ (SO ₄) ₃ ·18 H ₂ O	vast	9,3% Al ⁺⁺⁺	f 350,--	f 3,80	f 102,--
kalk ³⁾	Ca(OH) ₂ of CaO	vast		f 130,-- f 120,--		

Tabel 6. Chemicaliënprijzen

- 1) De gegeven prijzen zijn globale richtprijzen, exclusief BTW, prijsbasis 1980.
- 2) Deze prijzen kunnen direct met elkaar vergeleken worden, omdat de te doseren hoeveelheid ionen van al deze produkten, om een bepaalde mate van defosfatering te verkrijgen, ongeveer gelijk zijn.
- 3) De mate van defosfatering, die wordt bereikt met kalk is in belangrijke mate mede afhankelijk van de pH; er kan derhalve niet gesproken worden over "ionen actief bestanddeel".
- 4) De richtprijzen voor ferrosulfaat, welke de verschillende leveranciers opgeven zijn:
Jansen-Eggels f 60,--/ton
Melchemie f 70,--/ton, f 125,--/ton ("free flowing" kwaliteit).
Genoemde prijzen gelden bij een aanvoer van 20-25 ton per keer.

Voor de opslag en het oplossen van vaste chemicaliën, die niet verklonten (b.v. AVR, Ferrifloc, "free flowing" ferrosulfaat) wordt in de praktijk als volgt gewerkt:

de opslag vindt plaats in silo's. Vanuit deze silo's worden via schroefpompen of doseeropeningen de chemicaliën in oplostanks of -trechters gevoerd, waar ze m.b.v. effluent opgelost worden. Via de schroefpomp of doseeropening wordt een bepaald gewicht (of bepaald volume) aan chemicaliën gedoseerd, die met een onbekende hoeveelheid effluent opgelost wordt.

Bij de chemicaliën, die niet verklonten, kan nog verschil gemaakt worden tussen goed (b.v. AVR) en slecht (b.v. kalk) oplosbare chemicaliën (zie figuur 6a en b).

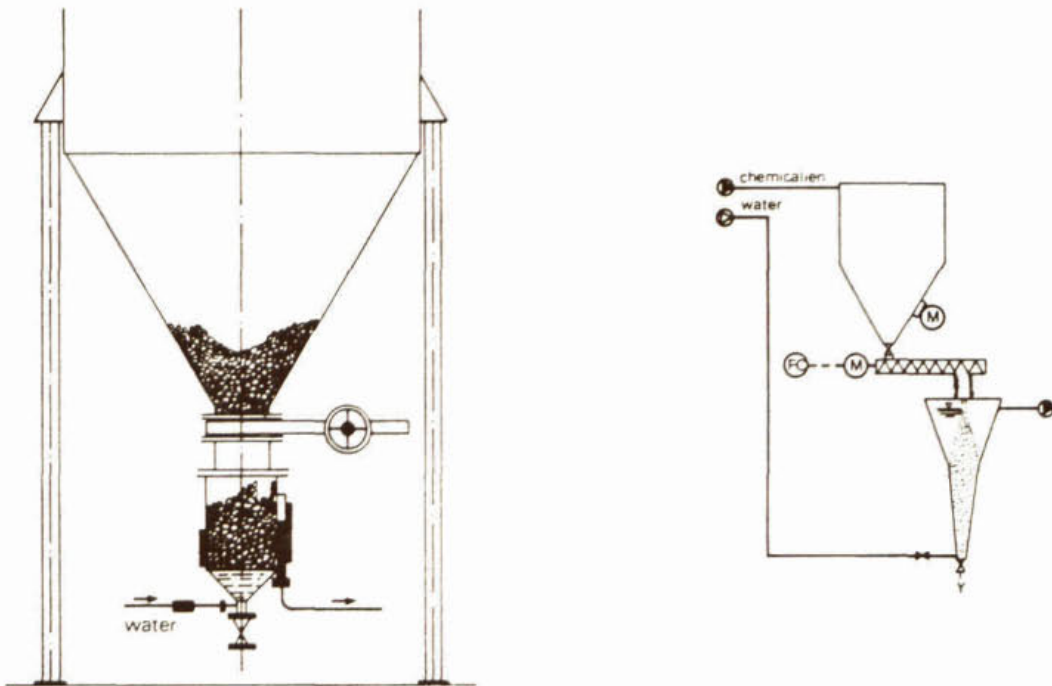


Fig. 6a. Opslag- en oplosapparaat voor o.a. AVR, Ferrifloc en aluminiumsulfaat ^{85,89}

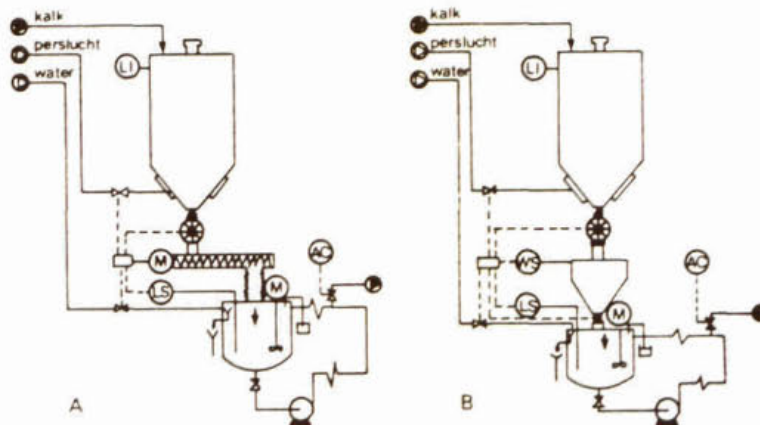


Fig. 6b. Opslag- en oplosapparaat voor kalk ⁸⁹

Bij $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, waar wel verklonting optreedt, vindt de opslag en het oplossen van de chemicalie in dezelfde ruimte plaats, de oplos/bufferkelder. Verschillende mogelijkheden zijn weergegeven

in figuur 7. In het eenvoudigste geval wordt water over ijzersulfaat, dat op een rooster boven de kelder ligt, gespreid (figuur 7a), dan wel vindt oplossing plaats vanuit een hoeveelheid vast ijzersulfaat op de bodem van de kelder, waar een laag water bovenstaat (figuur 7b). Bij andere mogelijkheden vindt menging in de kelders plaats, wat het oplossen van het vaste ijzersulfaat op de bodem van de kelder in het bovenstaande water bevordert. Het mengen vindt plaats via recirculeren van de oplossing (figuur 7c) dan wel via roeren (figuur 7d en e). De laatste drie methoden vragen uiteraard een grotere investering dan de beide eerstgenoemde ⁸⁹.

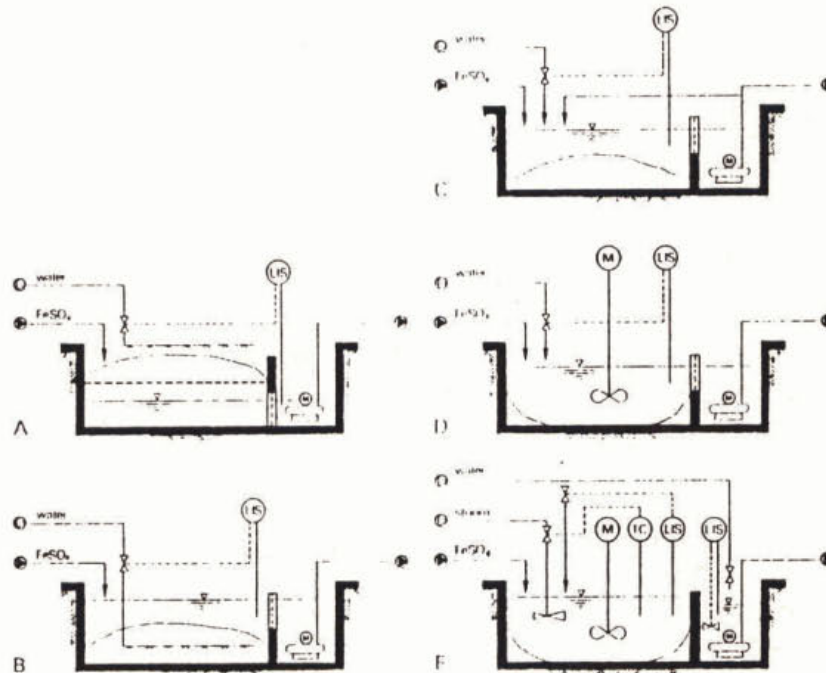


Fig. 7. Oplos/bufferkelders voor ijzer(II)sulfaat ⁸⁵

De oplossing die vanuit de kelders verpompt wordt, is verzadigd. In de doseerleidingen kunnen (vooral bij lage stroomsnelheden) zich zouten afzetten, waardoor problemen van verstopping ontstaan. Om dit te voorkomen kan de verzadigde oplossing verdund worden. Hiertoe wordt de oplossing vanuit de oploskelder naar een verdunningstank gepompt. Via een continue dichtheidsmeting kan de concentratie bepaald worden ¹⁰⁶. Om te voorkomen dat het ijzer(II) in de verdunningstank geoxydeerd wordt, waardoor zich ijzer(III) hydroxyde in de doseerleidingen kan afzetten, wordt soms pH-regeling in de verdunningstank toegepast ^{4,52}. In de praktijk blijken de buffer/oploskelders vaak ingebouwd te zijn in bestaande gebouwen c.q. kelders. Dimensies en vormgeving zijn dan mede afhankelijk van de randvoorwaarden van de oorspronkelijke constructie ¹⁰⁶.

Voor de opslag van het vloeibare FeCl_3 en FeClSO_4 worden tanks gebruikt van met glasvezel versterkte kunsthars of met kunststof bekleed beton (zie figuur 8). De dosering vindt direct hieruit plaats.

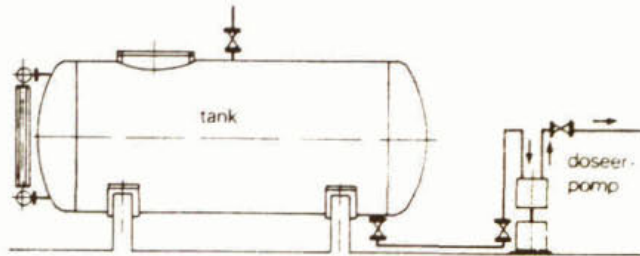


Fig. 8 Opslag van vloeibare chemicaliën ⁸⁵

Voor de dosering van de vloeibare chemicaliën wordt gebruik gemaakt van plunjer- of van membraanpompen, waarbij de laatste zeer goed toegepast kunnen worden bij corrosieve chemicaliën, zoals ferrichloride, ferrisulfaat en ferrichloridesulfaat.

Bij lagere temperaturen kunnen bepaalde chemicaliën (FeSO_4 , FeCl_3 , Al-houdende beitsbaden) uitkristalliseren. Dit kan tegengegaan worden door de opslagtanks van de betreffende oplossing te verwarmen (voorzover deze bovengronds staan), en door tevens de leidingen te verwarmen (bovengronds) of de oplossing te verdunnen. In Zwitserland wordt b.v. FeCl_3 bij temperaturen onder 10°C van 41% naar 20% verdund.

Bij FeSO_4 is er een afname van de oplosbaarheid bij lagere temperatuur (zie figuur 9). Dit betekent, dat de dosering hieraan aangepast moet worden. Verder vindt bij een temperatuur onder 0°C al snel bevroering plaats (zie figuur 9). Door toevoegen van FeCl_3 wordt het vriespunt verlaagd. De vriespuntsdaling bedraagt 2°C bij een concentratie aan FeCl_3 van 5%, 5°C bij 10% en 10°C bij 15% FeCl_3 .

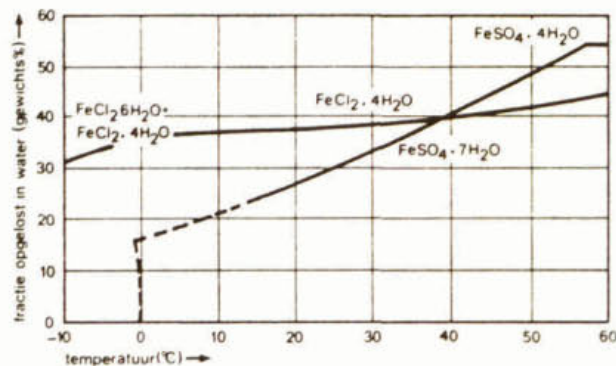


Fig. 9. Temperatuurafhankelijkheid van de oplosbaarheid van ijzer(II)sulfaat en -chloride ⁸⁹

Bij het gebruik van ferrichloride, ferrisulfaat en ferrichloridesulfaat moet er rekening mee gehouden worden, dat deze chemicaliën

zeer corrosief zijn t.o.v. staal. Daarom moeten de opslagtanks voor deze chemicaliën van kunststof of met kunststof bekleed zijn evenals de leidingen. Hierbij komen uit economisch oogpunt de materialen PVC, polypropyleen en polyethyleen (in deze volgorde) in aanmerking.

De investerings- en chemicaliënkosten voor fosfaatverwijdering als functie van de capaciteit van de zuiveringsinrichting zijn voor het geval van simultane fosfaatverwijdering met ferrosulfaat weergegeven in figuur 10 en voor naverwijdering bij een oxydatiebedinstallatie in figuur 11 ¹¹³. In figuur 10 is tevens de mogelijkheid van een centrale oplosinrichting, van waaruit het opgeloste materiaal per tankauto naar verschillende zuiveringsinrichtingen gedistribueerd kan worden, opgenomen.

Deze oplossing blijkt voor inrichtingen met een capaciteit < ca. 10.000 i.e., die in elkaars nabijheid liggen, aantrekkelijk.

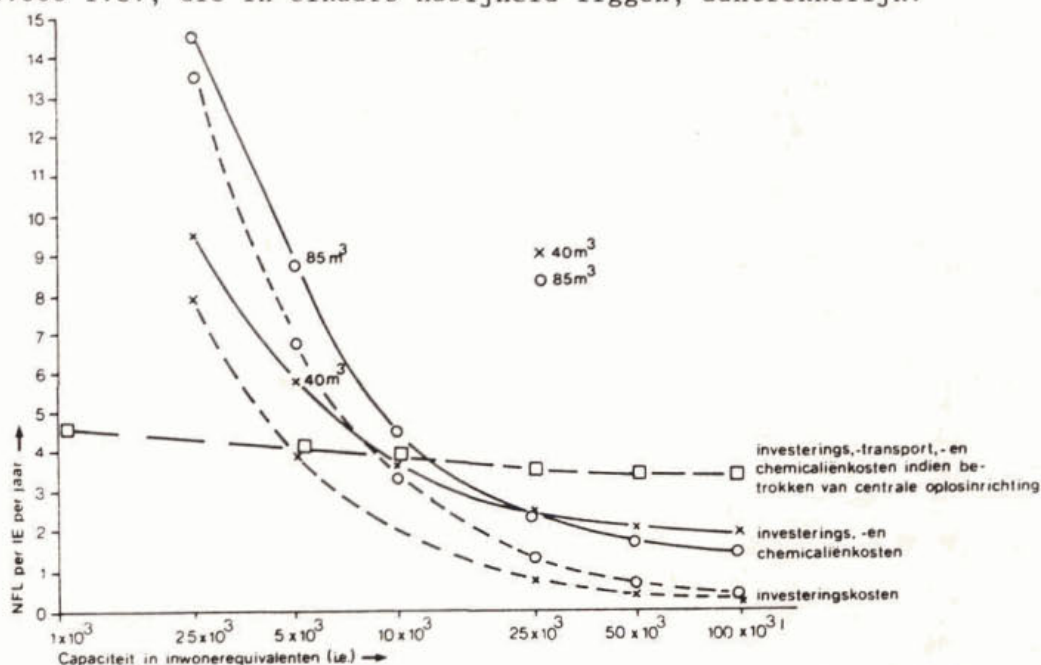


Fig. 10. Investerings- en chemicaliënkosten voor simultane verwijdering m.b.v. ijzer(II)sulfaat (Prijspeil 1979, incl. 18% B.T.W.; Me/P = 0,9) ¹¹³

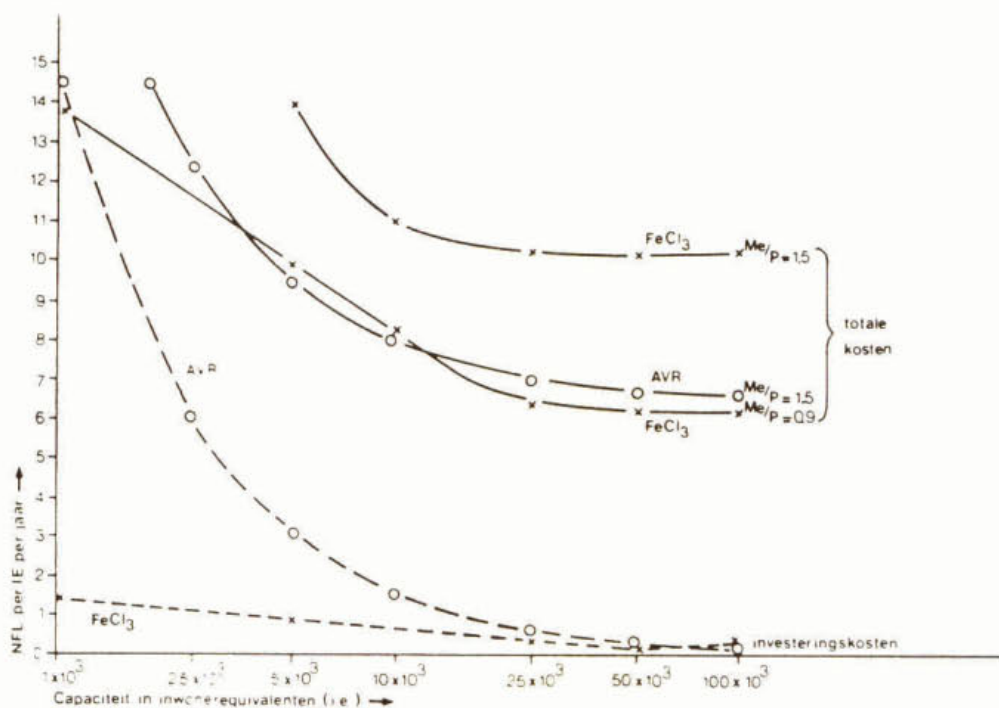


Fig. 11. Investerings- en totale kosten voor naverwijdering bij een oxydatiebedinstallatie (Prijspeil 1979, incl. 18% B.T.W.) ¹¹³

6.2

Veiligheidsaspecten

Hoewel bekend is dat veel van de gebruikte chemicaliën agressief zijn, wordt bij de keuze van de chemicaliën niet of nauwelijks aandacht besteed aan de veiligheidsaspecten. In één geval werd uit veiligheidsoverwegingen voor het personeel als chemicalie voor de fosfaatverwijdering AVR gekozen ⁶⁴.

Op een zuiveringsinrichting in Helsinki is men overgegaan naar het oplossen van ferrosulfaat in tankwagens met een eigen oplosinstallatie, omdat het personeel hinder ondervond van het stuiven bij het rechtstreeks storten van kristallen in een oplostank. Een van de klachten was dat het personeel bruine tanden kreeg ⁸⁰. Wel kan in het algemeen gesteld worden, dat chemicaliën die in korrelvorm te verkrijgen zijn (AVR, "free flowing" ferrosulfaat, Ferrifloc) minder agressief en dus veiliger zijn dan de chemicaliën die vloeibaar verkrijgbaar zijn (ferrichloride, ferrichloridesulfaat, afvalbeitsbaden) en sterk agressief zijn.

Verder geldt dat normale veiligheidsmaatregelen t.a.v. beschermende kleding en aanwezigheid van spoelwater bij het gebruik van agressieve chemicaliën getroffen moeten worden.

6.3

Sturing van de dosering

In de P-aanvoer kunnen aanzienlijke variaties optreden (zie tabel 3 en 4). Dit betekent dat voor een bepaalde gewenste fosfaatverwijdering ook een variërende hoeveelheid chemicaliën vereist is. Dit kan bereikt worden via een sturing van de dosering van de chemicaliën.

In de praktijk wordt hier echter weinig gebruik van gemaakt. Op de meeste kleine inrichtingen wordt gebruik gemaakt van een vaste instelling van de dosering, gebaseerd op een gemiddelde P-concentratie in het afvalwater. Ketchum en Higgins ⁷⁸ vonden daarbij bovendien dat men in verband met de effluenteis aan fosfaat de dosering veiligheidshalve eerder op een hogere P-concentratie dan de gemiddelde baseert.

Dit heeft tot gevolg, dat gemiddeld niet alleen te veel chemicalie verbruikt wordt, maar ook dat de slibproductie door het neerslaan van hydroxyde toeneemt. Deze effecten zullen bij simultaanverwijdering vanwege langere verblijftijd en slibrecirculatie minder groot zijn dan bij voor- en naverwijdering zonder recirculatie.

Op sommige grote inrichtingen heeft men de doseringen aangepast met z.g. dag/nacht doseringen, omdat het P-aanbod 's nachts lager ligt dan overdag ^{7,97}. Soms wordt ook rekening gehouden met het feit, dat het aanbod op bepaalde werkdagen (wasdag!) aanzienlijk hoger ligt. Deze instellingen vinden plaats met de hand.

In een enkel geval is de dosering gekoppeld aan het debiet ^{6,85,105}. Op laboratoriumschaal is getracht een koppeling te leggen tussen de benodigde dosering en de troebelheid of de geleidbaarheid ^{78,104} van het afvalwater na P-verwijdering, maar beide methoden zijn niet bedrijfszeker gebleken.

Toch is het belangrijk om veel aandacht aan het punt van de sturing van de dosering te besteden, omdat door een goede sturing aanzienlijke besparingen kunnen worden gemaakt.

6.4 Beschikbaarheid van chemicaliën

Het is belangrijk te weten, in hoeverre de verschillende chemicaliën, die voor defosfatering toegepast kunnen worden, beschikbaar zijn.

In deze paragraaf wordt hier een globale berekening voor opgezet uitgaande van de $4,3 \times 10^6$ fosfaatequivalenten die momenteel volgens het CUWVO-rapport ⁹⁵ in aanmerking komen voor defosfatering. Een fosfaatequivalent wordt gelijk gesteld aan 4 gram P per dag. In de situatie waarin de fosfaten in de wasmiddelen niet vervangen worden, is de totale hoeveelheid fosfor die verwijderd moet worden m.b.v. chemicaliën 6220 ton P/jaar. Uitgaande van de hoeveelheid chemicaliën benodigd om aan een effluenteis van 2 resp. 1 mg P/l te voldoen (zie hoofdstuk 7) kan berekend worden welke hoeveelheid van de verschillende chemicaliën per jaar nodig is, wanneer ze als enige chemicalie voor de defosfatering gebruikt zouden worden. De resultaten staan in tabel 7.

Chemicalie	effluenteis 2 mg P/l	effluenteis 1 mg P/l
FeSO ₄ ·7H ₂ O	77.540	108.650
FeCl ₃	110.770	155.080
Ferrifloc	105.070	147.100
AVR	98.080	137.310

Tabel 7. Benodigde hoeveelheid chemicalie voor defosfatering in ton/jaar

Op grond van gegevens van leveranciers kan gesteld worden dat de levering van bovengenoemde hoeveelheden voor ferrosulfaat geen problemen zal opleveren ⁹², voor Ferrifloc zou dit na uitbreiding van produktie ook gelden ¹⁰¹. AVR kan momenteel tot ongeveer 25.000 ton/jaar geleverd worden ⁶⁰, er zijn mogelijkheden voor uitbreiding. Van ferrichloride kan volgens de importeur niet meer dan 20.000-30.000 ton/jaar geleverd worden door de enige producent hiervan binnen de Benelux ¹²⁷.

Hoewel de hoeveelheid benodigde kalk moeilijker te schatten is, schijnen er geen problemen te verwachten met de beschikbaarheid van grote hoeveelheden hiervan ¹²⁶.

In dit hoofdstuk wordt aandacht besteed aan de factoren die een belangrijke rol spelen bij de benodigde dosis chemicaliën voor de fosfaatverwijdering. Met andere woorden: welke hoeveelheid chemicaliën is nodig om een bepaalde effluentconcentratie aan fosfaat te bereiken.

Kennis hierover is zeer belangrijk vanwege de invloed van de hoeveelheid chemicaliën op een aantal neveneffecten, waaronder:

- slibproductie
- verstoring biologische processen (b.v. nitrificatie) door chemicaliën
- effluentkwaliteit.

In het algemeen kan gesteld worden dat de volgende factoren een rol spelen bij de fosfaatverwijdering uit afvalwater:

- Me/P verhouding bij verwijdering met ijzer- en aluminiumzouten
- de pH
- de alkaliteit bij verwijdering met kalk.

7.1

IJzer- en aluminiumzouten

Hoewel er redelijk veel praktijkgegevens zijn over specifieke Me/P-verhoudingen (hierbij wordt de molaire verhouding toegevoegd metaalion tot hoeveelheid fosfor in het influent bedoeld) en het rest-P gehalte in het effluent is er weinig systematisch onderzoek verricht naar de invloed van Me/P op de fosfaatverwijdering. Pöpel¹⁰⁵ heeft dit wel gedaan en hij geeft de volgende vergelijking voor de procentuele fosfaatverwijdering e:

$$e = k_1 + k_2 \log (Me/P)$$

Hij heeft de vergelijking getoetst aan de resultaten van diverse auteurs (zie figuur 10) en vond dat de vergelijking tot e-waarden van 0.9-0.95 goed opging. Dit betekent dat om tot hogere fosfaatverwijderingspercentages dan 90-95% te komen, de benodigde hoeveelheid chemicaliën meer dan exponentieel moet toenemen. Omdat niets bekend is over de soorten afvalwater en de omstandigheden waaronder gemeten is, moet niet al te veel absolute waarde toegekend worden aan de cijfers uit figuur 12; hij moet meer gezien worden als een illustratie van het logaritmisch verband tussen e en Me/P.

De invloed van de Me/P verhouding op het rest-P gehalte is voor Fe^{2+} weergegeven in figuur 13²⁵, voor Fe^{3+} in figuur 14¹⁰⁷ en voor Al^{3+} en AlO_2^- in figuur 15³². Hierbij moet rekening gehouden worden met het feit, dat het resultaten zijn uit landen waar het influent meer verdund is en minder fosfaten bevat dan het Nederlandse afvalwater.

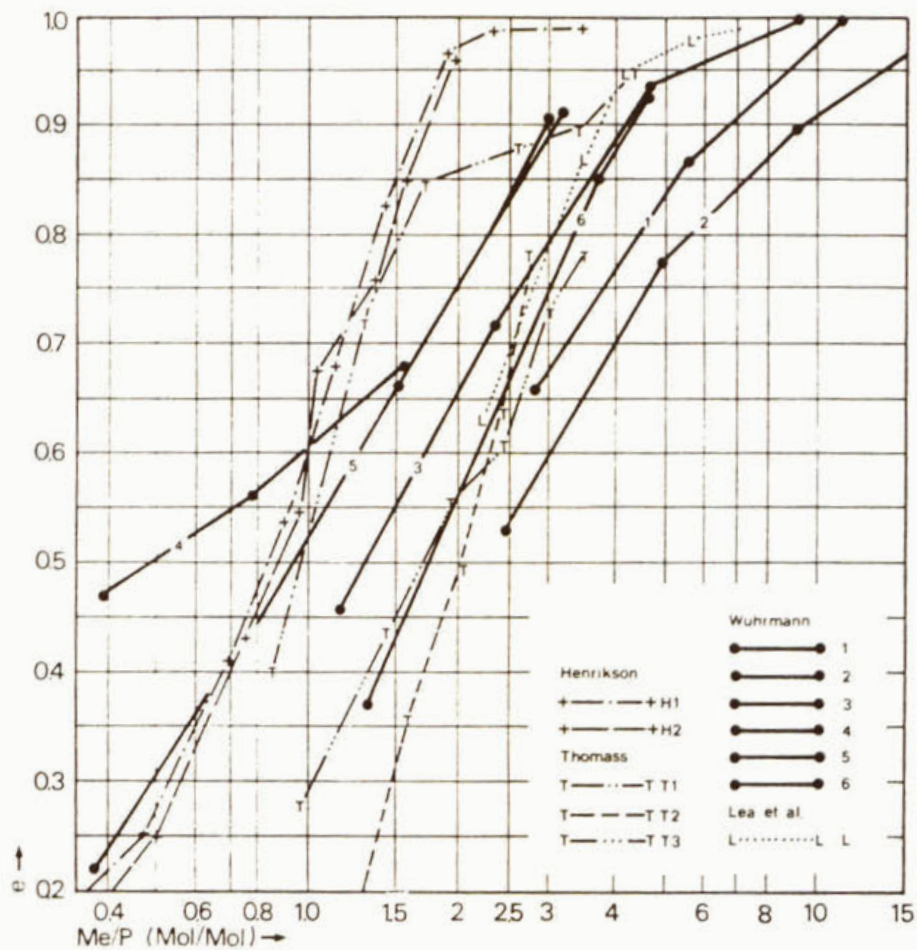


Fig. 12. Toetsing van resultaten van P-verwijdering met ijzer(III) - en aluminiumzouten aan de vergelijking van Pöpel ¹⁰⁵

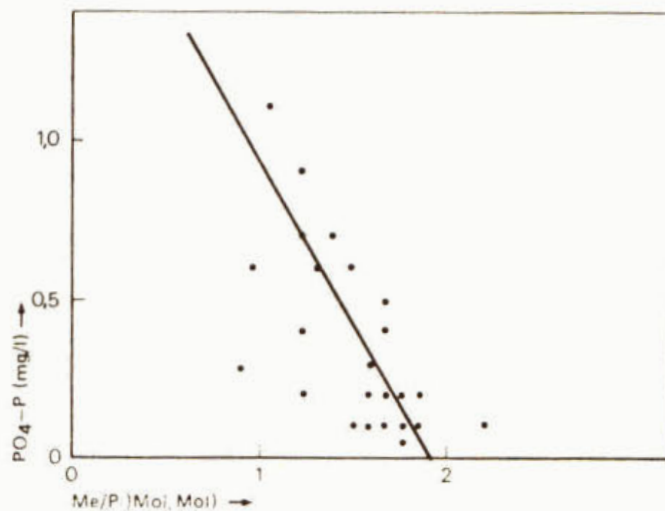


Fig. 13. Restgehalte van fosfaatfosfor als functie van de Fe/P bij simultane precipitatie met FeSO₄ (P infl. = 6 mg/l) ²⁵

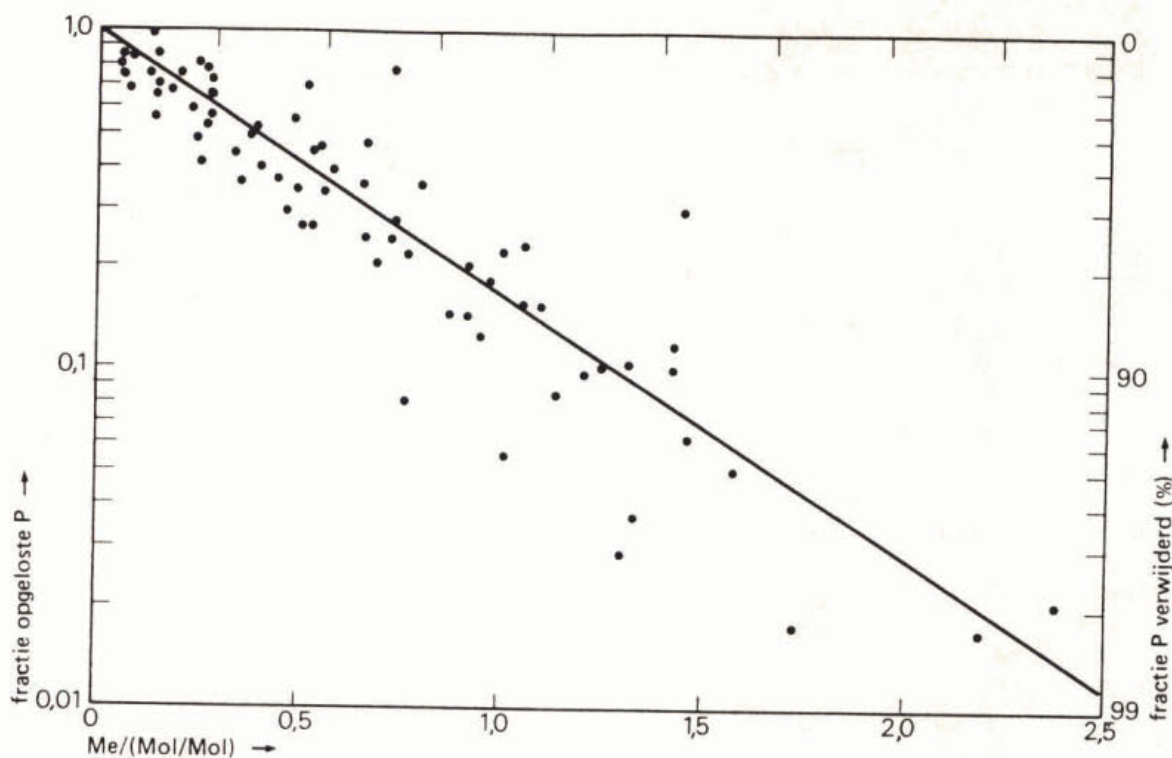


Fig. 14. Percentage fosfaat verwijderd als functie van Me/P bij voorverwijdering met FeCl_3 (afvalwater Amerikaanse omstandigheden) ¹⁰⁷

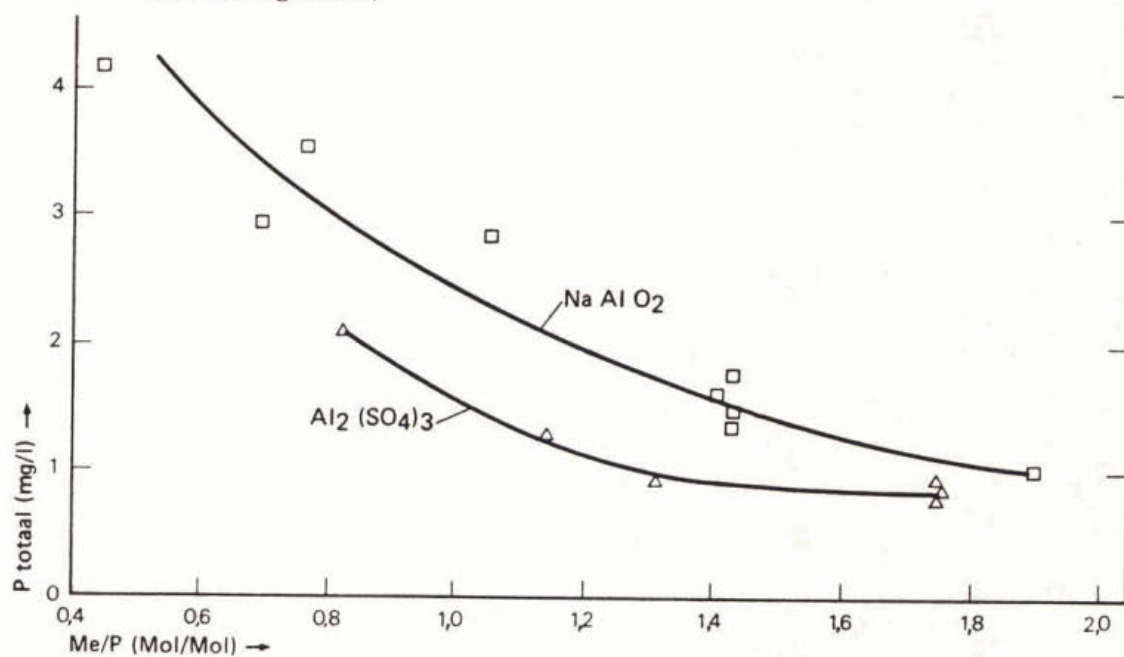


Fig. 15. Rest-P gehalte als functie van de Al/P verhouding bij simultane verwijdering met $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ en Na AlO_2 (P infl. = 12 mg P/l) ¹⁰⁷

Bij figuur 13 kan opgemerkt worden, dat ten onrechte de indruk wordt gewekt dat bij een Me/P verhouding van 2.0 de rest-P concentratie nul wordt. Waarschijnlijker is, dat een verband geldt tussen de fosfaatverwijdering en Me/P als in de vergelijking van Pöpel. De meetgegevens uit de figuren 13, 14 en 15 betreffen afvalwater met een duidelijk lagere fosfaatconcentratie dan in Nederland. Het kan gevaarlijk zijn om deze buitenlandse resultaten ook voor de Nederlandse omstandigheden te gebruiken. Daarom zijn de resultaten van de installaties in Nederland waar al ervaring is met chemische fosfaatverwijdering weergegeven in tabel 8.

chemicalie	Me/P	fosfaat- verwijdering (%)	lit.	opmerkingen
FeCl ₂	1,0	93	63	oxydatiesloot
FeCl ₂	2,0	96	63	oxydatiesloot
FeSO ₄	0,7	80	29	oxydatiesloot
FeSO ₄	1,0	92	29	oxydatiesloot
FeSO ₄	1,4	96	29	oxydatiesloot
FeSO ₄ } FeCl ₃	0,6-0,8	70	130	
FeCl ₃	1,2-1,3	84	123	
FeCl ₃	2,0	92	131	
FeCl ₃ } A.V.R.	1,5	73-75	132	gericht op effluent- verbetering
A.V.R.	0,7	80-85	62	mech.zuivering
A.V.R.	1,5	85	58	oxydenitro installatie
Al-beits	1,5-1,7	80	123	vlokken in effluent

Tabel 8. Praktijkresultaten van chemische fosfaatverwijdering op Nederlandse inrichtingen

Op grond van de literatuurgegevens en praktijkervaringen kunnen de volgende conclusies getrokken worden:

- Fosfaatverwijderingspercentages van 90-95% worden met voor-simultaan- of naverwijdering bij dezelfde Me/P verhouding bereikt. Omdat de Me/P gebaseerd is op de P-concentratie in het influent zal de Me/P gebaseerd op de werkelijke P-concentratie in het afvalwater op het moment van de verwijdering bij simultaanverwijdering $\pm 10\%$ en bij naverwijdering $\pm 50\%$ hoger liggen dan bij voorverwijdering.
- Bij gelijke Me/P komt men tot dezelfde effluent concentraties met ijzer- en met aluminiumzouten.
- Voor een fosfaatverwijdering van 90% is een Me/P verhouding van 1,25 (1,0-1,5) en voor een fosfaatverwijdering van 95% een Me/P van 1,75 (1,5-2,0) vereist. Wat dit in de Nederlandse situatie van een influentconcentratie van 20 mg P/l betekent voor de te doseren hoeveelheid aluminium- ijzerionen is:
 Me/P = 1,25, P-effluent = 2,0 mg/l, te doseren: 22 mg Al of
 45 mg Fe-ionen per liter afvalwater
 Me/P = 1,75, P-effluent = 1,0 mg/l, te doseren: 30,5 mg Al
 of 63 mg Fe-ionen per liter afvalwater.

- Hogere fosfaatverwijderingspercentages dan 90-95% zijn beter te bereiken met voor- of naverwijdering dan met simultaanverwijdering ⁴⁵.
- Om tot zeer lage rest-P gehalten (0,1-0,5 mg P/l) te komen kan voor- of simultaanverwijdering gecombineerd worden met vlokingsfiltratie. Praktijkervaringen hiermee bestaan in Zwitserland en in Zweden. Uit Zwitsers onderzoek bleek dat combinatie van voorverwijdering en contactfiltratie bij een dosering van 5 mg Fe(III)/l voor het filter een afname van 1,1 mg P/l voor de filtratiestap tot 0,32 mg P/l erna gaf ²⁰. Bij simultane verwijdering nam de effluentconcentratie fosfaat bij een dosering van 2,5 mg Fe(III)/l in de filtratiestap af van 1,4 mg P/l naar 0,38 mg P/l. De ervaring in Zweden is dat de effluentconcentratie fosfaat bij een dosering van 3-4 mg Fe(III) in de filtratiestap afneemt van 0,6-1,0 mg P/l naar 0,24 mg P/l. Wanneer in de filtratiestap Fe(II) i.p.v. Fe(III) werd gebruikt bleek het effect in de fosfaatverwijdering geringer te zijn en konden er geen waarden beneden de 0,5 mg P/l bereikt worden ⁶¹.
- Er zijn nog weinig resultaten bekend van gecombineerde dosering van chemicaliën in b.v. voor- en simultaanverwijdering.
Wel is uit experimenten met een combinatie van voorverwijdering met kalk en simultaanverwijdering met ijzer gebleken dat de fosfaatverwijdering t.o.v. voorverwijdering met kalk toenam van 68 naar 90% ⁶⁵. Bij twee-punts dosering van ferrosulfaat in de zandvang en in de overloop van het beluchtingsbassin i.p.v. alleen in de zandvang bij de zuivering Käppala bij Stockholm nam de fosfaatverwijdering van 92 naar 96% toe (Fe/P = 1,7) ³¹.
- Ervaringen uit Denemarken met simultaan defosfateren met ijzer (II) wijzen erop, dat in hard water de benodigde ijzerdosering om tot een bepaalde fosfaatverwijdering te komen lager is, dan bij zacht water ⁴. De oorzaak is vermoedelijk dat er complexe calcium-ijzer fosfaatverbindingen ontstaan, waardoor relatief meer fosfaat verwijderd wordt. Zo werd bij afvalwater met een hardheid van 25°DH een fosfaatverwijdering van 97% (P-effluent = 0,2 mg P/l) bereikt bij een molaire Fe/P-verhouding van 1,5.
- Omdat aluminiumhydroxyfosfaat en in mindere mate ijzerhydroxyfosfaat vrij lichte vlokken vormen kan het voorkomen dat bij slechte werking van de bezinktanks al vrij vlug de vlokken niet goed afgescheiden worden. Bij naverwijdering maar ook bij simultaanverwijdering kan daardoor een aanzienlijke hoeveelheid fosfaat toch in het effluent terechtkomen. Visscher ¹²³ vond dat bij simultaan defosfateren met aluminium-beits door de aanwezigheid van vlokken in het effluent een fosfaatverwijdering van meer dan 80% niet bereikt kon worden.
- Recirculatie van chemisch slib uit de naverwijdering met FeCl₃ naar de beluchtingsruimte, gaf een afname in de effluentconcentratie van de biologische stap van 2,6 mg P/l (laag t.o.v. Nederland!) naar 1,3 mg P/l. De uiteindelijke effluentconcentratie nam af van 0,4 naar 0,3 mg P/l ⁴⁵.

- Hoewel de pH van invloed is op de fosfaatverwijdering wordt hij alleen in het geval van naverwijdering als stuurvariabele gebruikt. De invloed van de pH op de P-concentratie in het effluent is weergegeven in figuur 16⁸⁸. Omdat het hier niet om gefiltreerd effluent gaat is het onduidelijk of de hogere P-gehalten in het effluent een gevolg zijn van de aanwezigheid van vlokken dan wel van een geringere fosfaatverwijdering.

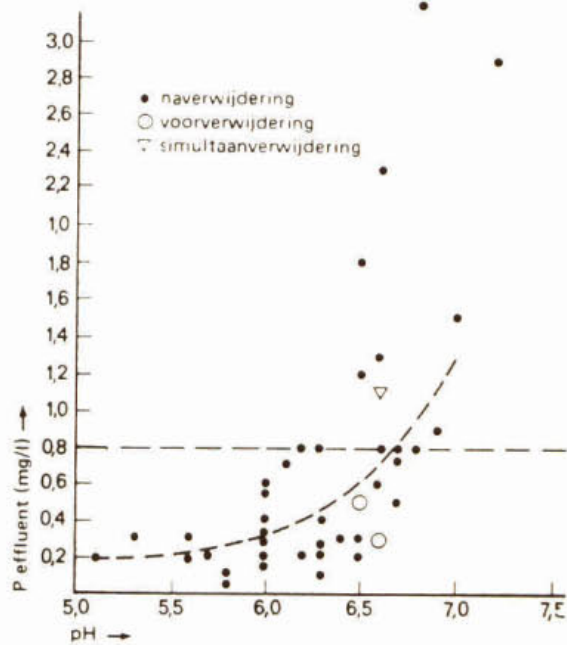


Fig. 16. Invloed van de pH op de fosfaatverwijdering met $Al_2(SO_4)_3$ ⁸⁸

7.2

Kalk

Er zijn twee factoren van belang bij de fosfaatverwijdering met kalk:

- de pH van het water
- de hardheid van het water

Een verband tussen de hoeveelheid kalk, de alkaliteit en de uiteindelijke pH is weergegeven in figuur 17.

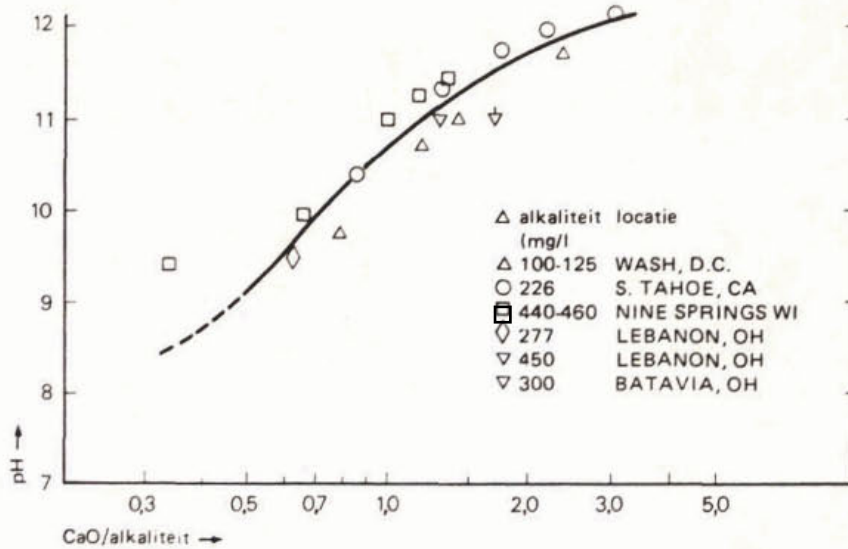


Fig. 17. De pH als functie van de verhouding kalk/alkaliteit ¹⁰⁷

In figuur 18 is het verband tussen rest-gehalte fosfaat en de pH weergegeven ¹⁰⁷. Eenzelfde logaritmisch verband is door Pöpel gevonden ¹⁰⁵.

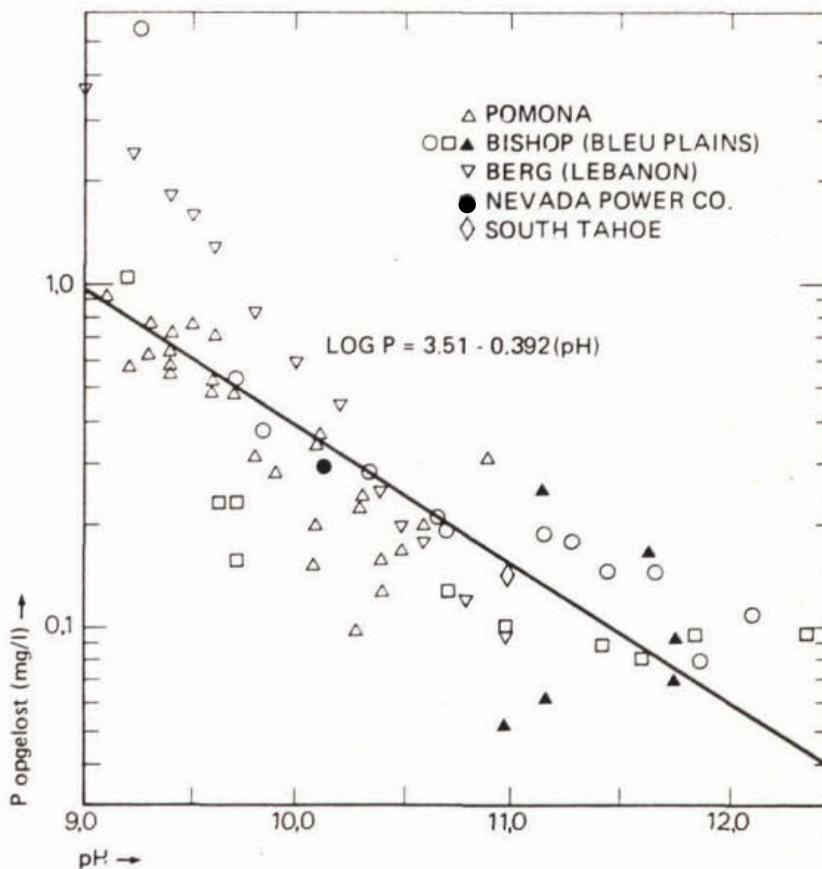


Fig. 18. Verband tussen pH en rest-P concentratie bij naverwijdering met kalk (afvalwater Amerikaanse omstandigheden) ¹⁰⁷

Daarnaast speelt de hardheid van het water een rol. In het algemeen kan gesteld worden dat hoe hoger de hardheid van het water is, hoe lager de pH kan zijn om een goede precipitatie en sedimentatie te krijgen. Een verklaring hiervoor is dat het gevormde calciumcarbonaat en magnesiumhydroxyde de dichtheid van de suspensie bevorderen ⁹⁴.

Daarentegen is bij een hogere hardheid een grotere hoeveelheid kalk nodig om een bepaalde pH te berekenen.

In Noorwegen heeft men de hardheid van het afvalwater opgevoerd door er zeewater aan toe te voegen. De pH-waarde waarbij met defosfateren met kalk eenzelfde effluentconcentratie fosfaat bereikt werd, daalde na toevoeging van 2% zeewater van 11,5 tot 10,8 ¹²⁴.

Recirculatie van slib over de voorbezinktank leverde in het "Phosphate Extraction Process" bij de voorverwijdering met kalk een besparing van 50% in de kalkbehoefte t.o.v. het proces zonder recirculatie. De pH voor een vergelijkbare fosfaatverwijdering kwam een eenheid lager te liggen ².

8. INVLOED VAN CHEMISCHE FOSFAATVERWIJDERING OP HET ZUIVERINGSPROCES

8.1 BZV-verwijdering

8.1.1 *voorverwijdering*

Door het toevoegen van chemicaliën voor fosfaatverwijdering zal in de voorverwijdering naast de fosfaten gesuspendeerde stof door insluiting en adsorptie verwijderd worden. Hierdoor neemt de BZV-verwijdering in de voorbezinktank toe. Enige resultaten van voorverwijdering zijn samengevat in tabel 9.

gebruikt chemicalie	oorspronkelijke BZV-verw. VBT (%)	BZV-verw. VBT met chemicaliën (%)	opmerkingen	lit. verw.
kalk	27	50-55	afh. van pH	39
kalk	30	40		81
FeCl ₃	41	58	mech. zuivering	42
FeCl ₃	36	55		46
FeCl ₃	25	46		19
Al- en Fe-zouten	25-40	40-50		107
AVR	26	60	mech. zuivering	62
AVR	30	55		75
AVR	33	56		128

Tabel 9. BZV-verwijdering in voorbezinktanks vóór en na toevoegen van chemicaliën

Van de verhoogde BZV-verwijdering na toevoegen van chemicaliën in de voorbezinktank wordt soms gebruik gemaakt bij overbelaste installaties, waarbij het voornaamste doel van de dosering van chemicaliën niet de fosfaatverwijdering maar het verlagen van de BZV-vracht naar het biologisch gedeelte van de installatie is ¹⁷.

De verbeterde BZV-verwijdering in de voorbezinktank kan zowel als functie van de Me/P-verhouding (zie figuur 19) als van de verhouding chemicaliën/BZV-vracht (zie figuur 20) weergegeven worden ¹⁷.

Uit figuur 19 blijkt dat bij de normaal toegepaste Me/P-verhouding van 1.5 de BZV-verwijdering in de voorbezinktank toeneemt van 30 naar ± 60%, wat bevestigd wordt door andere praktijkresultaten (zie tabel 9). De verlaging in de BZV-vracht naar het biologisch gedeelte van de zuivering zal bij een actief-slibinstallatie een besparing in de energie, nodig voor beluchting in de biologische trap, opleveren (zie figuur 21) ¹⁶.

Bij gelijkblijvend slibgehalte in de aëratietank zal door de lagere BZV-vracht de slibbelasting lager worden. Mogelijk zal daardoor in sommige inrichtingen nitrificatie in de aëratietank kunnen optreden, terwijl dit voor het invoeren van de fosfaatverwijderingstrap bij de hogere slibbelasting niet mogelijk was.

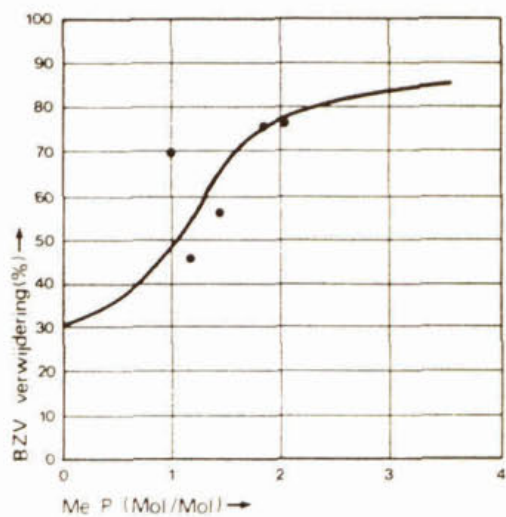


Fig. 19. De BZV-verwijdering in de voorbezinktank als functie van de Me/P-verhouding ¹⁷

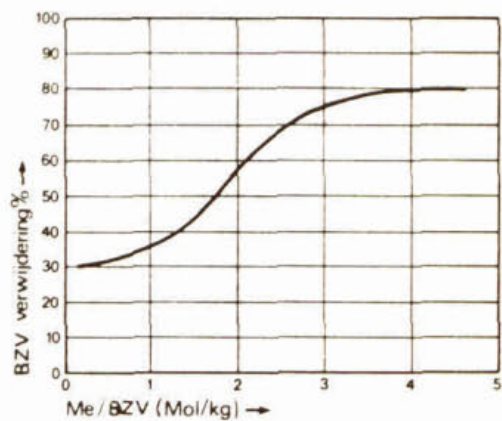


Fig. 20. BZV-verwijdering in voorbezinktanks met voorverwijdering als functie van de verhouding chemicaliën/BZV-vracht ¹⁷

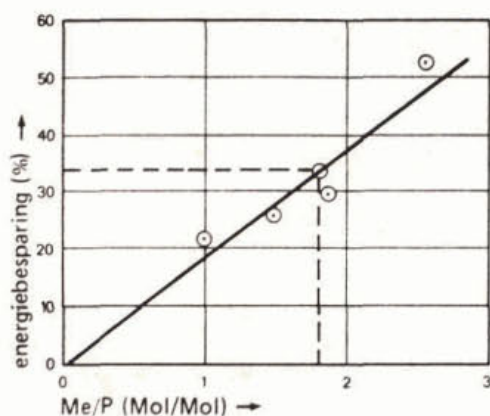


Fig. 21. Energiebesparing in de aëratietank als functie van de Me/P-verhouding in de voorverwijdering ¹⁶

8.1.2 *simultaanverwijdering*

De extra BZV-verwijdering bij dosering van chemicaliën blijkt bij simultaan verwijdering in de praktijk uiteen te lopen van 0% ⁵⁸ tot 80% ⁸⁸ t.o.v. de situatie zonder dosering. In het laatste geval liep de BZV van het effluent terug van 80 naar 6 mg/l.

In Duitsland is op een inrichting de afhankelijkheid van de extra hoeveelheid verwijderd CZV van de molaire Me/P verhouding onderzocht (zie figuur 22) ¹⁶. Hierbij werd gevonden dat bij simultaanverwijdering 40% (bij Me/P=1) tot 70% (bij Me/P=2) extra CZV-verwijdering optrad t.o.v. de situatie zonder chemicalie dosering.

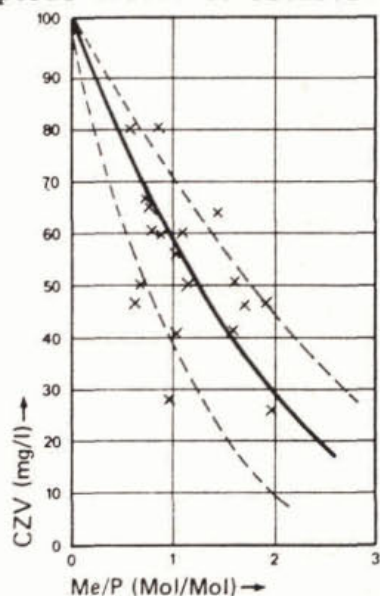


Fig. 22. CZV-concentratie in het effluent bij simultaanverwijdering ¹⁶

Het is duidelijk dat in de praktijk de hoeveelheden BZV/CZV die t.g.v. het doseren van chemicaliën bij simultaanverwijdering extra verwijderd worden, sterk uiteen kunnen lopen. Dit is het gevolg van het feit dat hierbij een aantal factoren een rol spelen, zoals:

- de samenstelling van het afvalwater
- de belasting van de inrichting
- het functioneren van de nabezinktank

8.1.3 naverwijdering

Ook bij naverwijdering geldt dat de procentuele verbetering in de BZV- en CZV-verwijdering van factoren als afvalwatersamenstelling, van de toeloop naar de nabezinktank en belasting van de nabezinktank afhankelijk is. Ook hier zullen de resultaten in de praktijk sterk uiteen kunnen lopen.

In Zweden, waar op 93% van de inrichtingen met defosfatering naverwijdering toegepast wordt is onderzoek gedaan naar de BZV-concentratie in het effluent voor en na de chemische verwijdering. Het ging hierbij om daggemiddelden van 30 inrichtingen. De BZV₇ (!)-concentratie nam t.g.v. de dosering van de chemicaliën af van gemiddeld 36,9 mg/l naar gemiddeld 8,6 mg/l. De afname in de BZV-concentratie van het effluent werd veroorzaakt door het dalen van de concentratie aan gesuspendeerde stoffen in het effluent⁹⁹.

Uit Duits onderzoek is op een inrichting gebleken dat de procentuele stijging in de CZV-verwijdering ten gevolge van dosering van chemicaliën uiteenloopt van 20% (bij Me/P=1) tot 40% bij (Me/P=2) (zie figuur 23)¹⁶. Daarbij daalde de BZV van het effluent van 9 mg/l naar 5,5 mg/l (bij Me/P=1) en 3 mg/l (bij Me/P=2) (zie figuur 24)¹⁶.

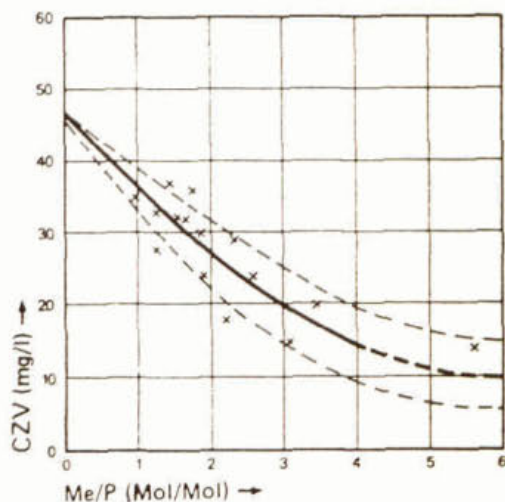


Fig. 23. CZV-concentratie in het effluent bij naverwijdering¹⁶

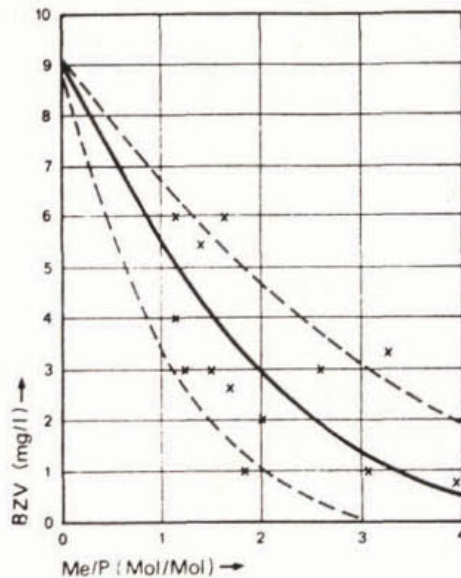


Fig. 24. BZV-concentratie in het effluent bij naverwijdering ¹⁶

8.2

Nitrificatie

De invloed van toevoegen van chemicaliën op nitrificatie zal zich voordoen bij simultane precipitatie en alleen in die zuiveringsinrichtingen die op nitrificatie ontworpen zijn, d.w.z. in laagbelaste inrichtingen of in de tweede (nitrificatie) trap van 2-traps inrichtingen.

Omdat in de landen, waar veel ervaring is met defosfateren (Zwitserland, Scandinavië) nitrificatie niet of eerst nu toegepast wordt, is slechts weinig literatuur voorhanden, die informatie over dit punt kan geven. Daarnaast is het moeilijk om de gegevens die er in de literatuur zijn goed te interpreteren, daar bij nitrificatie een groot aantal factoren een rol speelt, en men het gevaar loopt de invloed van een andere variabele aan te zien voor de invloed van de fosfaatverwijdering. De factoren, die een rol spelen bij de nitrificatie zijn:

- a. de slibleeftijd
- b. de temperatuur
- c. de alkaliteit/pH (optimale pH voor nitrificatie is ~ 8 , de buffercapaciteit bepaalt of o.i.v. de gevormde H^+ -ionen, de pH zal dalen)
- d. de BZV/N verhouding in het afvalwater
- e. de aanwezigheid van storende elementen (zware metalen)
- f. de zuurstofconcentratie.

Het zou het beste zijn, om gegevens van nitrificatiesnelheden, die onder duidelijk gedefinieerde omstandigheden gemeten zijn, met elkaar te vergelijken, maar dat is slechts in uitzonderingsgevallen gedaan. Voor het merendeel van de gegevens moeten conclusies getrokken worden op grond van verschillen in Kjeldahl-N en NO_3 -gehaltes in het effluent van een inrichting.

Omdat alleen bij simultane precipitatie de nitrificatie door dosering van de defosfateringschemicaliën beïnvloed wordt, zal de invloed van ijzer(II en III) en aluminium op de nitrificatie besproken worden.

Van aluminium- en ijzerionen is bekend dat ze remmend werken op de nitrificatie, maar de concentraties die hierbij genoemd worden zijn hoger dan gewoonlijk worden toegepast bij defosfatering ⁵⁸.

De remming van de nitrificatie bij dosering van chemicaliën kan in sommige gevallen herleid worden tot een beïnvloeding van de pH, en als gevolg daarvan een teruglopende nitrificatie.

De alkaliteit van het afvalwater daalt bij de toevoeging van defosfateringschemicaliën door de defosfateringsreactie en door de bij dosering van Fe- en Al-zouten optreden hydroxyde vorming (zie figuur 25) ¹¹².

Daarnaast worden bij de nitrificatiereactie H^+ -ionen geproduceerd. Als gevolg van beide genoemde mechanismen kan de pH zover dalen, dat de snelheid van de nitrificatiereactie terugloopt ^{90,114}.

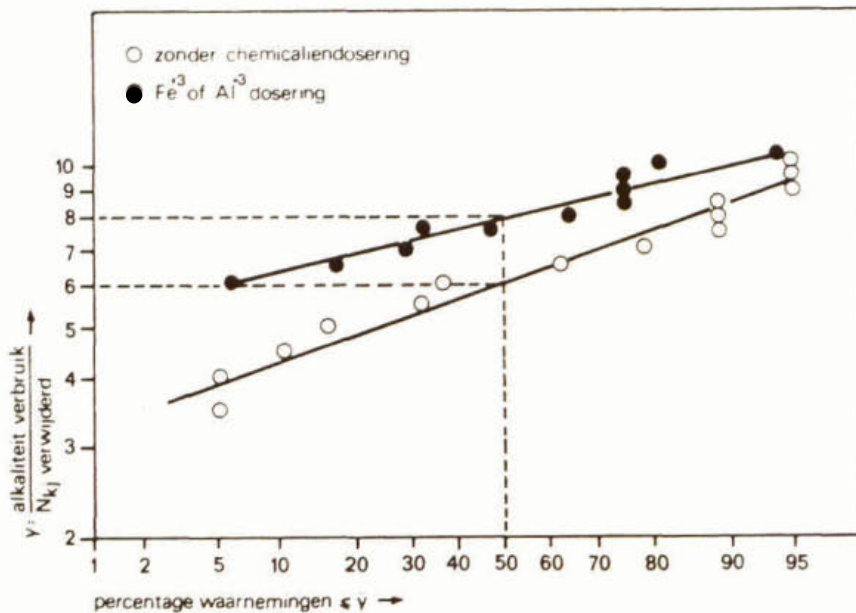


Fig. 25. Alkaliteitverbruik in nitrificerende systemen met en zonder chemicalie toevoeging ¹¹²

In een aantal gevallen wordt een grensconcentratie genoemd. Beneden deze grensconcentratie zouden de Al- en Fe(III) ionen geen invloed hebben op de nitrificatiesnelheid. Hierbij kunnen genoemd worden de experimenten van Sutton ¹¹¹ (bij gelijke temperatuur en slibleeftijd) met $FeCl_3$, die bij 15 mg Fe(III)/l een licht positieve invloed vond en bij 30 mg Fe(III)/l een remmende (zie figuur 26) en de experimenten van Kienzle ⁷⁹, die op laboratoriumschaal bij 15 mg Al/l geen invloed vond en bij 30 mg Al/l een remming van 50% vond.

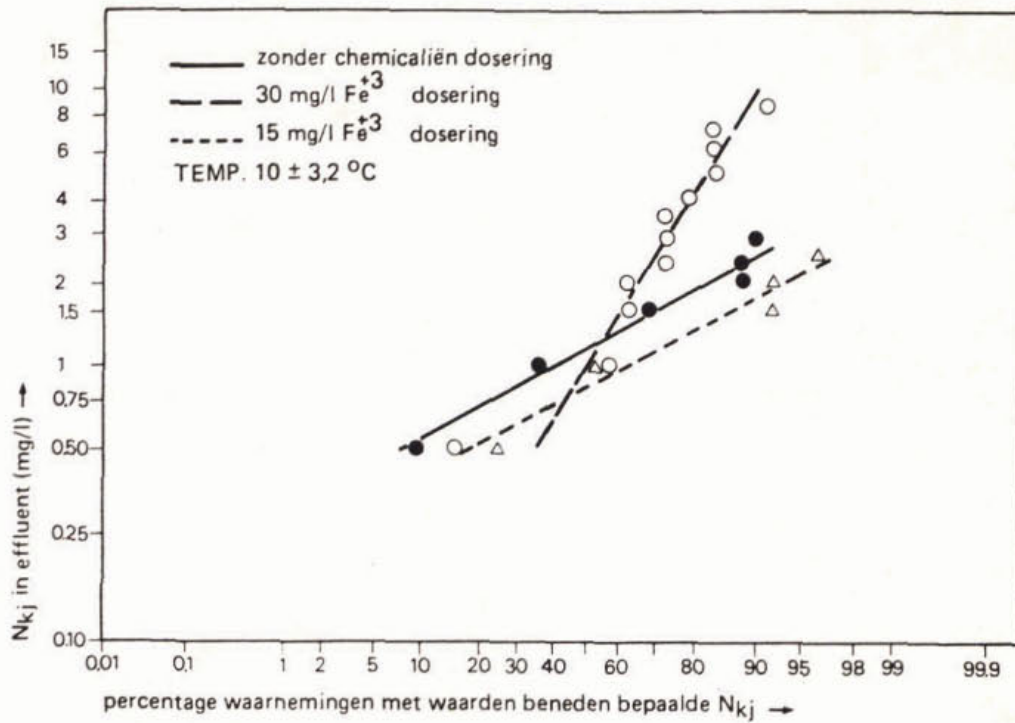


Fig. 26. Waarschijnlijkheidsverdeling voor totaal Kjeldahl-N in effluent van een oxydatiesloot ¹¹¹

Dat de concentraties van 15 mg $Fe(III)$ of Al/l geen invloed hebben wordt bevestigd in een Canadees onderzoek ¹¹² (gelijke temperatuur en sibleeftijd) (zie figuur 27).

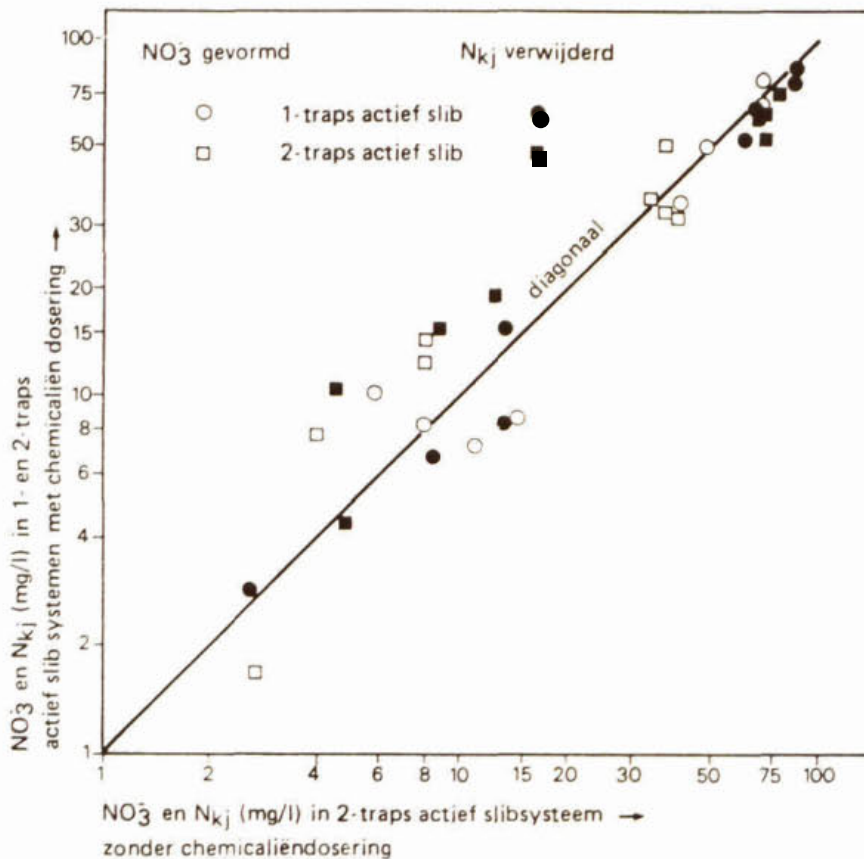


Fig. 27. Vergelijking tussen nitrificatie met en zonder chemicaliedosering ¹¹²

Ook Tholander ¹¹⁴ vond geen remming van de nitrificatie bij een dosering van 12 mg Al/l. Bij een dosering van 24 mg Al/l bleef de pH niet constant en daalde van 6,8 tot 5,8. De remming van $\pm 25\%$ in de nitrificatie die bij deze dosering optrad is volgens Tholander een gevolg van de pH-daling. Bij een Zwitsers onderzoek werd bij een dosering van 13,5 mg Fe(III)/l een iets verhoogde nitrificatie gevonden ⁴⁶.

Daarentegen werd bij het onderzoek van Heide ⁵⁸ bij een dosering van 215 mg AVR/l, wat overeenkomt met 15 mg Al en 6,5 mg Fe(III), over een breed temperatuurgebied uit metingen

en berekeningen een nitrificatiesnelheid gevonden, die 2/3 van de waarde zonder AVR-toevoeging had (zie figuur 28). De nitrificatiesnelheid bij defosfatering met kalk was even groot als de snelheid zonder toevoeging van chemicaliën. Ook bleek in de proefinstallatie vrijwel geen nitrificatie meer bij temperaturen onder de 10°C, terwijl de nitrificatie anders nog bij 4-5°C doorging (zie figuur 29).

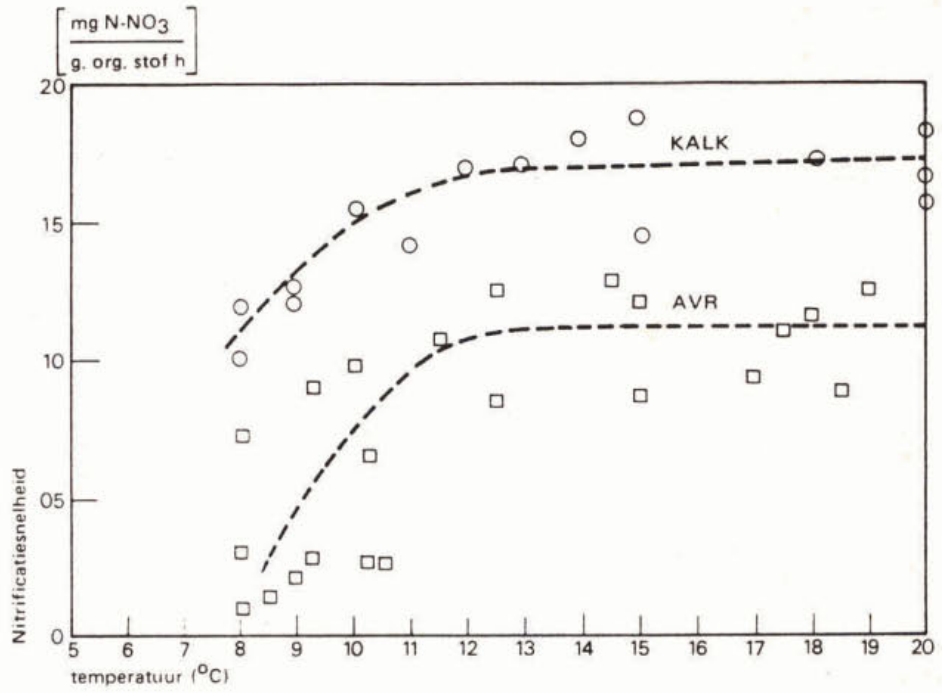


Fig. 28. Nitrificatiesnelheden als functie van de temperatuur 58

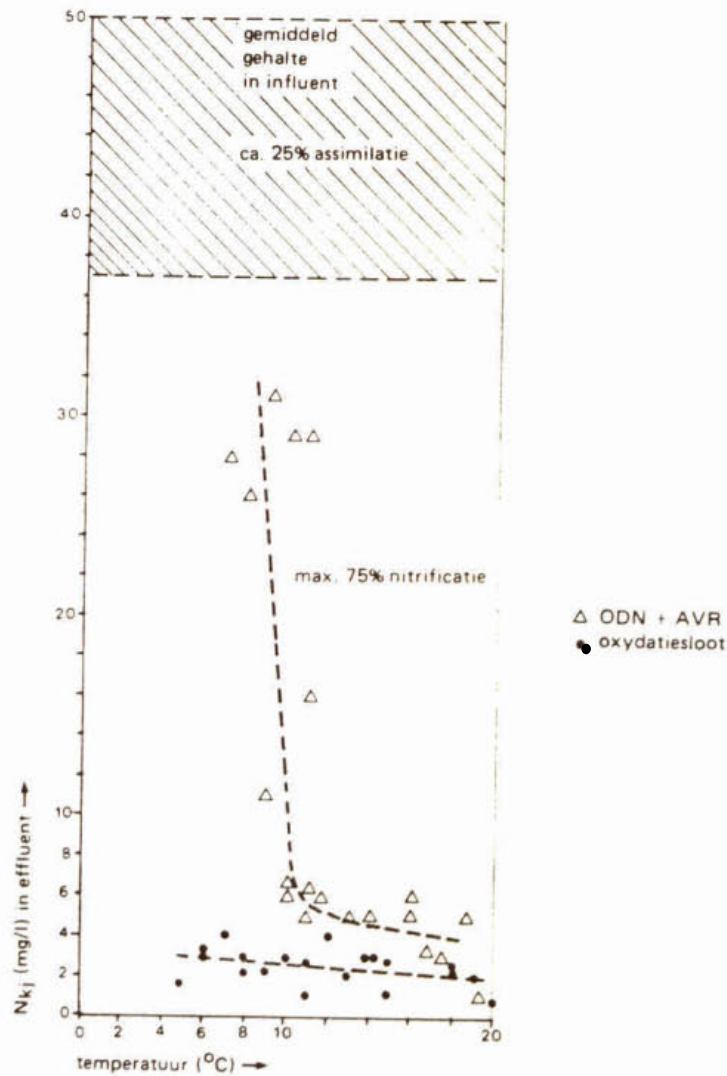


Fig. 29. Invloed van de temperatuur op de nitrificatie ⁵⁸

In Finland is op semi-technische schaal onderzoek verricht naar de invloed van ijzer(II) op de nitrificatiesnelheid ¹¹⁹. Het onderzoek is uitgevoerd op een proefinstallatie met twee parallel bedreven straten, waarvan één blanco en één met defosfatering. De slibbelasting is tussen de 0,016 en 0,25 kg BZV₇/kg org. stof/dag gevarieerd bij temperaturen in de beluchtingsruimte van 12-19°C. De nitrificatiesnelheid is berekend uit stikstofanalyses in dagmonsters van het influent en het effluent. Op grond van het verschil in de berekende nitrificatiesnelheid tussen de blanco situatie en die met defosfatering werd aangetoond dat bij een dosering groter dan 20 mg Fe(II)/l de nitrificatiesnelheid met 30-50% terugliep (zie figuur 30).

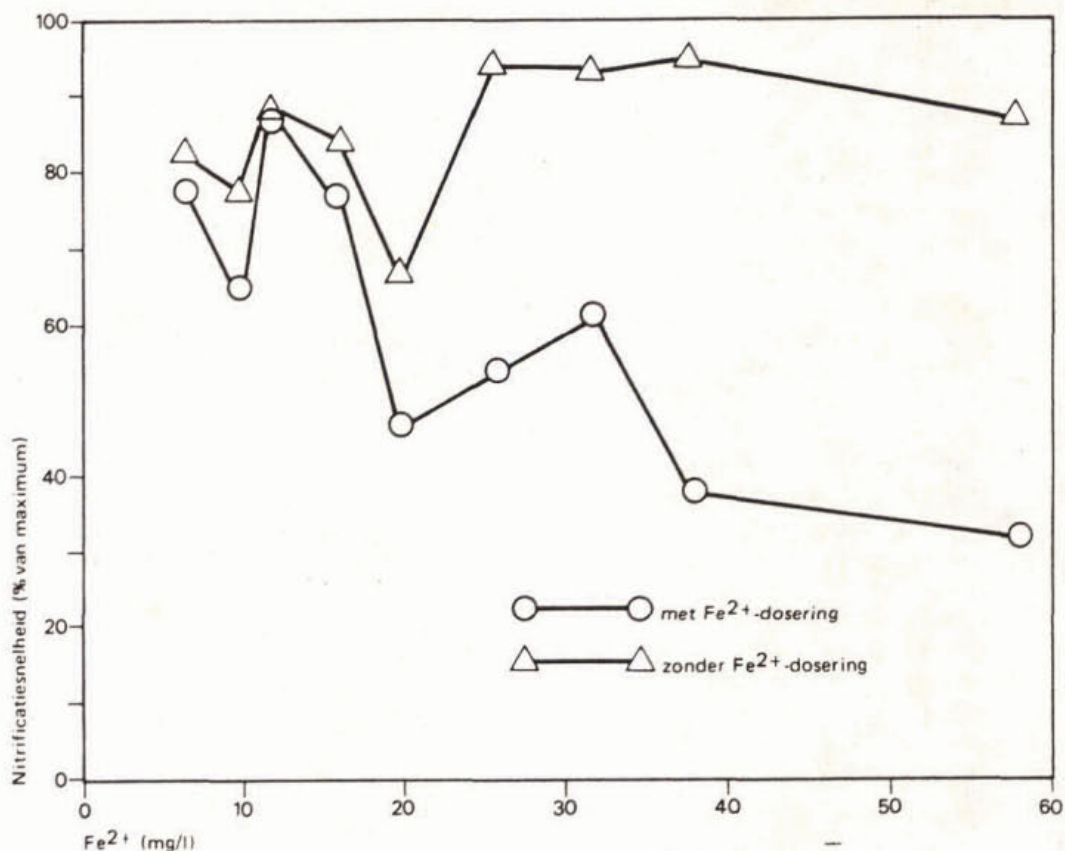


Fig. 30. Invloed van ijzer(II) op de nitrificatiesnelheid ¹¹⁹

In Zwitserland is bij defosfatering met Fe(II) gevonden dat bij dosering van 13,5 mg/l al remming van de nitrificatie met 30% optrad ¹¹. Tevens werd gemeten dat de feitelijke (niet geoxydeerde) Fe(II)-concentratie in de aëratietank 11% van de oorspronkelijke hoeveelheid was. Omdat bekend is, dat alle reducerende stoffen remmend werken op de nitrificatie, zou dit een verklaring voor de verminderde nitrificatie kunnen zijn ⁴⁷.

Samenvattend kan de conclusie getrokken worden dat nitrificatie waarschijnlijk geremd wordt door ijzer(III) en aluminium boven een concentratie van ~ 15-20 mg Me³⁺/l; bij ijzer(II) kan ook bij lagere concentratie dan 15 mg Fe/l beïnvloeding van de nitrificatiesnelheid optreden.

Wanneer de concentraties van aluminium of ijzer, die in Nederland waarschijnlijk nodig zijn voor een effluenteis van 2,0 mg P/l resp. 1,0 mg P/l (zie pag 25) vergeleken worden met de bovengenoemde grensconcentraties blijkt dat bij beide effluenteisen de nitrificatiesnelheid door de dosering van de chemicaliën geremd zal worden.

Bij ijzer (benodigde concentraties 45 resp. 63 mg/l) is een sterkere remming te verwachten dan bij aluminium (benodigde concentraties 22 resp. 30,5 mg/l).

8.3 Denitrificatie

Op laboratoriumschaal is de invloed van Fe(II), Fe(III) en Al op de denitrificatie onderzocht ⁵³.

Hieruit bleek, dat Fe(II) een licht remmende werking boven 100 mg/l vertoonde en Fe(III) een sterk remmende invloed had boven 70 mg/l. Aluminium, dat bij 20 mg/l nog geen invloed vertoonde, inhibiteerde bij 50 mg/l al zeer sterk. De remmende werking van Al kan door toevoegen van Ca(OH)₂ tot concentraties van 200-500 mg/l opgeheven worden.

Bij vergelijking van de grensconcentraties waarboven remming van denitrificatie zal optreden met de voor een bepaald effluenteis benodigde concentraties (zie pag. 25), blijkt dat alleen bij een effluenteis van 1,0 mg P/l of lager bij simultane defosfatering met ijzerzouten de concentratie aan ijzer (63 mg/l) de grensconcentratie (70 mg/l) benadert.

Een remming van de denitrificatie is in de meeste praktijksituaties niet te verwachten.

8.4 pH beluchtingsruimte

De pH in de beluchtingsruimte kan ten gevolge van dosering van defosfateringschemicaliën in twee gevallen beïnvloed worden:

- bij voorverwijdering door de pH van het uit de voorbezinktank afkomstige water
- bij simultaanverwijdering door de pH van de gedoseerde chemicaliën.

Bij voorverwijdering met aluminium- en ijzerzouten verschilt de pH niet veel van neutraal en is er geen invloed op de pH van de beluchtingsruimte. Bij voorverwijdering met kalk heeft de pH in de afloop van de voorbezinktank een waarde van 9,5-10,5. Deze pH zal afhankelijk van de slibbelasting en de concentratie BZV gecorrigeerd worden door de in de aëratietank geproduceerde CO₂.

Soms zal verder aanzuren van het afvalwater tot de gewenste pH noodzakelijk zijn.

Bij simultaan verwijderen blijkt dat de pH van de beluchtingsruimte bij gebruik van aluminiumhoudende zouten (Al₂(SO₄)₃, AVR) lager ($6 \leq \text{pH} \leq 7$) ^{6,88} is dan bij toepassing van ijzerzouten ($7 \leq \text{pH} \leq 7,5$). Afvalbeitsbaden, die ook wel als goedkope bron van defosfateringschemicaliën gebruikt wordt, kunnen in slecht gebufferde systemen de pH beïnvloeden.

8.5 Samenstelling effluent

8.5.1 *chemische samenstelling*

Omdat BZV/CZV-verwijdering en nitrificatie/denitrificatie al behandeld zijn, wordt de samenstelling van het effluent wat BZV, CZV, Kjeldahl-N, NH_3 en NO_3^- betreft in deze paragraaf niet besproken.

De chemische samenstelling van het effluent kan t.o.v. de situatie zonder chemische defosfatering concentratieverschillen vertonen in:

- zware metalen
- Fe^- , Al^- = (bij toepassing van chemicaliën waarin deze
- Cl^- , SO_4^- = ionen voorkomen)

De spreiding in concentraties zware metalen in effluent is dermate groot, dat het niet mogelijk is om de invloed van de dosering van defosfateringschemicaliën goed na te gaan. Een verhoging van de effluentconcentratie, ook als de toegepaste chemicaliën als verontreinigingen zware metalen bevatten, is echter nooit gevonden^{16,21}. Bij defosfatering met kalk zullen de hydroxydes van zware metalen neerslaan^{16,57}.

Bij dosering van zouten, die Fe- en Al-ionen bevatten, worden over het algemeen zeer lage concentraties hiervan in het effluent gevonden (< 1 mg/l)^{30,42,54,58,71}. Wuhrman¹²⁷ vond bij dosering van 30 mg Fe/l bij simultane precipitatie 2,62 mg Fe/l en bij post-precipitatie 0,57 mg Fe/l in het effluent. Visscher¹²³ vond bij toepassing van simultane precipitatie met FeCl_3 resp. aluminiumhoudende beitsbaden effluentconcentraties van 1,8-3,8 mg Fe/l resp. 3,0-3,9 mg Al/l. Hogere concentraties aan Fe en Al komen voor als slib met het effluent meekomt^{42,54}.

De verhogingen in chloride- en sulfaatconcentraties kunnen in principe berekend worden uit de chemicaliedosering. In tabel 10 staan de berekende verhogingen in de effluentconcentraties chloride en sulfaat bij toepassing van verschillende chemicaliën weergegeven. Hierbij is uitgegaan van een concentratie fosfaat in het influent van 20 mg P/l en Me/P verhoudingen van 1,25 en 1,75.

chemicalie	Me/P	verhoging in effluentconcentratie	
		sulfaat (mg/l)	chloride (mg/l)
FeCl ₃	1,25	-	86
FeCl ₃	1,75	-	120
FeClSO ₄	1,25	77	29
FeClSO ₄	1,75	108	40
FeSO ₄	1,25	77	-
FeSO ₄	1,75	108	-
A.V.R.	1,25	116	-
A.V.R.	17,5	163	-

Tabel 10. Verhoging in effluentconcentraties chloride en sulfaat bij dosering van verschillende chemicaliën

8.5.2 *troebelheid*

Een troebel effluent is het gevolg van het meekomen van niet bezonken stoffen. In de meeste gevallen waar bij chemische fosfaatverwijdering vertroebeling van het effluent gerapporteerd wordt, worden aluminiumhoudende zouten toegepast ^{88,123,131}. Soms wordt de vertroebeling pas boven een bepaalde pH waargenomen ⁸⁸. Visscher ¹²³ vond bij simultaan-verwijdering dat de vertroebeling bij hogere Al/P verhoudingen sterker werd en dat de P-verwijdering daardoor nooit boven de 80% kon stijgen.

8.5.3 *kiemgetal*

Het kiemgetal van het effluent neemt af bij chemische fosfaatverwijdering, niet alleen bij naverwijdering ¹⁶, maar ook bij voorverwijdering ^{16,81}. Resultaten van simultane verwijdering zijn niet bekend. Bij voorverwijdering met kalk nam het totaal kiemgetal af van gemiddeld 50.000 tot gemiddeld 15.000/ml, voornamelijk door een afname in het gehalte aan E.Coli, enterokokken en coliformen ⁸¹. Bij naverwijdering met ijzerchloride nam het kiemgetal af van 50.000 tot 3.000/ml ¹⁶.

8.6 Verstopping beluchtingselementen

Ervaringen uit Finland en Zweden tonen aan, dat in het geval van defosfatering met FeSO₄, beluchtingselementen verstopt kunnen raken. De oorzaak hiervan, is dat ijzer(II)ionen die in de poriën van de beluchtingselementen doordringen, geoxydeerd worden tot ijzer(III)ionen, waarna zich ijzer(III)verbindingen binnen de elementen vormen, die niet meer naar buiten kunnen.

In Finland is gedurende twee jaar op praktijkschaal een vergelijkend onderzoek uitgevoerd naar het gedrag van fijne bellenbeluchtingselementen bij toepassing van ijzer(II)sulfaat ⁸⁰. Naast diverse fabrikaten (Nokia, Brandol, Flygt, Perklon en Fläkis) zijn ook verschillende materialen (PVC en keramiek) en

uitvoeringsvormen getest.

Tijdens de blanco-periode (12 maanden) van het vergelijkende onderzoek zijn geen chemicaliën gedoseerd. Na deze periode bleek bij geen van de beluchtingselementen enige verstopping van betekenis te zijn opgetreden.

Tijdens de periode daarna (9 maanden) is in de beluchte zandvanger continu ijzer(II)sulfaat gedoseerd. Uit het onderzoek in deze periode heeft men de volgende conclusies getrokken:

- voortdurend discontinu beluchten gaf bij alle elementen ernstige verstoppingen.
- beluchtingselementen van PVC bleken aanzienlijk sneller te verstoppem dan die van keramisch materiaal, in veel gevallen zelfs na enkele weken. De door vele fabrikanten aangeprezen flexibiliteit van het plastic is kennelijk niet afdoende om verstopping tegen te gaan.
- PVC-elementen kunnen met een hogedrukspuit eenvoudig worden gereinigd, terwijl keramische elementen hiervoor afgebrand moeten worden.
- PVC-elementen verstoppem minder snel, indien ze geleidend zijn gemaakt voor elektriciteit. Men veronderstelt, dat door de vrije lading de ijzerionen in versnelde mate in de poriën worden geoxydeerd.
- bij domes is de druk over het oppervlak egaler verdeeld dan bij buizen en daardoor verstoppem domes ook minder snel.

Hoewel niet door onderzoek vastgesteld, bestaat bij de Finse onderzoekers de indruk, dat met ijzer(III) dezelfde problemen verwacht kunnen worden door de vorming van $\text{Fe}(\text{OH})_3$ of mogelijke reductie naar ijzer(II) in anaërobe gedeeltes van de beluchtingsruimte.

Op basis van het genoemde onderzoek bestaat dus de voorkeur voor keramische domes, hoewel bij het afwegen van de kosten de gunstige α -factor (volgens Boon) en de eenvoudige reinigingsmethode bij PVC-elementen niet uit het oog verloren mogen worden. De plaats van dosering is ook van belang voor de verstopping van de beluchtingselementen. Bij dosering in de beluchtingsruimte treedt veel eerder verstopping op dan bij dosering in de beluchte zandvanger. De reden hiervoor is de minder hoge concentratie aan ijzer(II)ionen in de beluchtingsruimte bij dosering in de zandvanger.

Bij dosering van ijzer(II) in de beluchting op de zuiveringsinrichting van Helsinki vertoonden de elementen van het Inka-bellenbeluchtingssysteem al na 4-6 maanden zeer veel weerstand en waren ze na 12 maanden volledig verstopt. De verontreiniging bleek te bestaan uit tamelijk visceus ijzerslib. Inmiddels heeft men in Helsinki, mede op grond van eerder genoemd onderzoek gekozen voor vervanging van een groot deel van het Inka-systeem door keramische domes van Nokia en dosering van het ijzer(II) in de zandvanger⁸⁰. Na drie jaar zijn deze elementen nog niet gereinigd. Wel is het weerstandsverlies inmiddels met 300 mm waterkolom toegenomen en zal het vermoedelijk nog wel stijgen tot 500 mm waterkolom, waarna de domes gereinigd zullen worden.

In Zweden zijn in twee gevallen verstoppingsproblemen opgetreden, ook al werd het ijzer(II) al in de zandvanger gedoseerd¹⁰². Het

ging hierbij om Inka-beluchtingssystemen met gaten van 2 mm. Door het opboren van de gaten naar 8 mm werden de problemen verholpen. Inka-beluchtingssystemen worden daar nu standaard met 6 mm gaten uitgerust.

9.1

Slibproduktie

T.g.v. de toevoeging van chemicaliën voor de fosfaatverwijdering is er een toename te verwachten in de geproduceerde gewichtshoeveelheid slib. De extra slibproduktie is theoretisch te berekenen. Voor deze berekening wordt uitgegaan van de samenstelling van huishoudelijk afvalwater (Nederlandse omstandigheden) (zie tabel 11).

BZV	anorg.	org.	totaal	B.O.D. ₅
bezinkbare stoffen niet opgeloste, niet bezinkbare stoffen opgeloste stoffen	20,0 10,0 50,0	39,9 20,0 50,0	60,0 30,0 100,0	19,0 12,0 23,0
totaal	80,0	109,8	190,0	54,0

Tabel 11. Samenstelling huishoudelijk afvalwater in g/inw.dag ⁸²
(Nederlandse omstandigheden)

In de situatie zonder dosering van chemicaliën wordt uitgegaan van een BZV-verwijdering in de voorbezinktank van 35% door bezinking van alle bezinkbare stoffen. Verder wordt gerekend met een uiteindelijke BZV-reductie van 95% en een slibaangroei van 0,8 kg slib/kg BZV verwijderd in de beluchtingsruimte. Dit betekent dat de totaal slib-produktie in dit geval 85,8 g/inw.dag is, opgebouwd uit 60 g primair slib en 25,8 g surplusslib.

Voor de fosfaatverwijdering wordt uitgegaan van een influentconcentratie van 20 mg P/l, een P-verwijdering in de voorbezinktank van 10% en in de biologische trap van 25%, waardoor de effluentconcentratie zonder defosfatering 13 mg P/l zou bedragen.

Voor twee verschillende effluenteisen (2,0 mg P/l en 1,0 mg P/l) zal de theoretisch te verwachten extra slibproduktie berekend worden, voor de volgende gevallen:

- voor-, simultaan- en naverwijdering met ijzer- en aluminiumzouten (9.1.1)
- voor- en naverwijdering met kalk (9.1.3).

De theoretisch berekende meerproduktie zal vergeleken worden met de resultaten uit de praktijk (aluminium- en ijzerzouten 9.1.2, kalk 9.1.4).

9.1.1

berekening extra slibproduktie bij defosfatering met ijzer- en aluminiumzouten

Chemisch zal 11 resp. 12 mg P/l verwijderd moeten worden om aan een effluenteis van 2 resp. 1 mg P/l te voldoen.

Betrokken op een influentconcentratie van 20 mg P/l betekent dit 90 resp. 95% fosfaatverwijdering. Bij deze berekening wordt aangenomen dat deze verwijdering wordt bereikt bij een Me/P van 1,25 resp. 1,75 (zie paragraaf 7.1).

Bij de berekening van de zuivere chemische slibproductie wordt aangenomen, dat de gedoseerde metaalionen het te verwijderen fosfaat als MePO_4 binden, en de overmaat metaalionen als hydroxyden zullen neerslaan. De resultaten staan samengevat in tabel 12.

effluenteis (mg P/l)	Me/P (mol/mol)	gevormd chemisch slib (g/inw.dag)				totaal
		FePO_4	Fe(OH)_3	AlPO_4	Al(OH)_3	
2	1,25	8,0	7,4	-	-	15,5
2	1,25	-	-	6,5	5,3	11,8
1	1,75	8,8	12,2	-	-	21,0
1	1,75	-	-	7,0	8,7	15,6

Tabel 12. Berekende chemisch-slibproductie bij defosfatering met metaalzouten

Naast dit chemische slib zal er afhankelijk van de methode nog een extra hoeveelheid slib geproduceerd worden ten gevolge van verhoogde BZV/CZV-verwijdering.

Als uitgangspunt is gekozen dat in de voorverwijdering de B.O.D.-verwijdering toeneemt bij dosering van chemicaliën, van 25% tot 57% bij $\text{Me/P}=1,25$ en tot 72% bij $\text{Me/P}=1,75$ (zie figuur 19). Aangenomen is dat dit in de eerste plaats veroorzaakt wordt door de verwijdering van de niet opgeloste, niet bezinkbare stoffen. Mocht de extra BZV-verwijdering groter zijn dan die veroorzaakt door de verwijdering van de zwevende stoffen, dan is aangenomen dat er opgeloste stoffen via adsorptie verwijderd zijn.

Daarentegen zal er minder secundair slib gevormd worden vanwege de lagere BZV-vracht naar de aëratietank. Aangenomen is dat de slib-aangroei $0,8 \text{ kg slib}/(\text{kg BZV verwijderd})$ blijft.

Omdat de biologische fosfaatverwijdering evenredig is met de surplus-slibproductie wordt er minder fosfaat verwijderd in de aëratietank. Omdat bij de gegeven Me/P-verhoudingen toch de effluenteis van 2 resp. 1 mg P/l gehaald wordt, zal er in de voorverwijdering meer fosfaat verwijderd worden dan bij de berekening van de chemisch-slibproductie is aangenomen. Hiervoor is bij de berekening van het slibgewicht dat bij de voorverwijdering gevormd wordt gecorrigeerd.

effluenteis P(mg/l)	2	2	1	1
gebruikt chemicalie	Fe-zout	Al-zout	Fe-zout	Al-zout
bezinkbare stoffen	60,0	60,0	60,0	60,0
slib door extra BZV- verwijdering	30,0	30,0	59,4	59,4
chemisch slib	15,9	12,2	21,6	16,4
totaal primair slib	105,9	102,1	141,0	135,8
secundair slib	16,2	16,2	10,8	10,8
totaal slib	122,1	118,3	151,8	146,6
meerproductie slib in %	42	38	77	71
meerproductie primair slib in %	77	70	135	126

Tabel 13. Samenstelling slibgewicht in g/inw.dag geproduceerd bij voorverwijdering met metaalzouten

Bij simultaanverwijdering is het extra geproduceerde slib opgebouwd uit chemisch slib en slib uit een mogelijke extra CZV-verwijdering bij toevoeging van chemicaliën. Deze laatste bijdrage is afhankelijk van de samenstelling van het afvalwater. Hier wordt aangenomen dat de CZV-concentratie teruggaat van 100 mg/l naar 50 mg/l bij $Me/P=1,25$ en naar 35 mg/l bij $Me/P=1,75$ (zie figuur 22). Gesteld wordt dat een bepaalde verlaging in de CZV-concentratie gepaard gaat met een extra slibproductie, die even groot is. De resultaten staan in tabel 14.

effluenteis P(mg/l)	2	2	1	1
gebruikt chemicalie	Fe-zout	Al-zout	Fe-zout	Al-zout
primair slib	60,0	60,0	60,0	60,0
biologisch slib	25,8	25,8	25,8	25,8
slib door CZV-verwijdering	7,5	7,5	9,8	9,8
chemisch slib	15,5	11,8	21,0	15,6
totaal secundair slib	48,8	45,1	56,6	51,2
totaal slib	108,8	105,1	116,6	111,2
meerproductie slib in %	27	22	36	30
meerproductie secundair slib in %	89	75	119	98

Tabel 14. Berekend slibgewicht in g/inw.dag geproduceerd bij simultaan-verwijdering met metaalzouten

Bij naverwijdering is het extra geproduceerde slib opgebouwd uit zuiver fosfaatslib en slib uit de extra CZV, die bij dosering van chemicaliën verwijderd wordt. Deze laatste hoeveelheid is weer afhankelijk van de afvalwatersamenstelling. Aangenomen wordt dat ongeveer dezelfde hoeveelheid CZV extra verwijderd wordt als bij simultaanverwijdering.

Hierdoor wordt de totale slibproductie bij naverwijdering gelijk aan die met simultaanverwijdering (zie tabel 15).

effluenteis P(mg/l)	2	2	1	1
gebruikt chemicalie	Fe-zout	Al-zout	Fe-zout	Al-zout
primair slib	60,0	60,0	60,0	60,0
secundair slib	25,8	25,8	25,8	25,8
chemisch slib	15,5	11,8	21,0	15,6
slib door extra CZV-verwijdering	7,5	7,5	9,8	9,8
totaal tertiair slib	23,0	19,3	30,8	25,4
totaal slib	108,8	105,1	116,6	111,2
meerproductie slib in % (t.o.v. situatie zonder defosfatering)	27	22	36	30

Tabel 15. Berekend slibgewicht in g/inw.dag geproduceerd bij naverwijdering met metaalzouten

9.1.2 *praktijkresultaten extra slibproductie bij defosfatering met ijzer- en aluminiumzouten*

De resultaten van voorverwijdering met metaalzouten zijn weergegeven in tabel 16. Het zijn gegevens over extra slibproductie van primair ongegist slib.

Omdat niet vermeld is hoe de slibproducties gemeten zijn, en de blanco situatie (zonder defosfatering) niet altijd even goed gedefinieerd is, moet men voorzichtig zijn met het interpreteren van de praktijkcijfers. Uit de gevonden waarden blijkt dat deze voor het merendeel goed overeenstemmen met de berekening.

gebruikt zout	toename in geproduceerd slibgewicht in %	lit. verw.
Fe ³⁺	58 - 78	24
Fe ³⁺	60	24
Fe ³⁺	70	24
Fe ³⁺	70	5
Fe ³⁺	46	19
Fe ³⁺	133 - 374	1
Al ³⁺	31 - 72	24
Al ³⁺	14 - 27	24
Al ³⁺	60	24
Al ³⁺	140	24
Al ³⁺	70	5
Al ³⁺	54	35
Al ³⁺	63 - 100	1

Tabel 16. Toename in geproduceerd gewicht aan slib bij voorverwijdering. Praktijkresultaten

Voor simultaanverwijdering staan de praktijkresultaten samengevat in tabel 17. Hierbij valt op dat over het algemeen in de praktijk hogere waarden gevonden worden dan uit de berekening volgt. Voor een groot gedeelte is dit te verklaren uit het feit, dat het gegevens betreft van installaties met aërobe slibstabilisatie en zonder voorbezinking, die in de situatie zonder defosfatering een lagere slibproductie hebben dan de actief-slibinstallatie uit de berekening. De procentuele stijging in de slibproductie na defosfatering is bij de eerstgenoemde installaties dan ook groter.

chemicalie	Me/P	toename in geproduceerd slibgewicht (%)	lit. verw.	type installatie
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1,7	50	7	2-trapssysteem
A.V.R.	1,5	50	58	oxydenitro
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	1,2	40	54	2-traps
Fe/Al-zouten	?	25	24	?
FeSO_4	1,4	15	97	actief-slib
FeCl_2	0,7-1,4	40-45	29	oxydatiesloot
FeCl_2	2	80	63	oxydatiesloot
FeCl_3	0,7	40	132	-

Tabel 17. Toename in geproduceerd gewicht aan slib bij simultaanverwijdering. Praktijkresultaten

Praktijkresultaten van naverwijdering met metaalzouten geven een toename van 19,5-30,0 g/inw.dag ¹⁰⁵. Dit komt goed overeen met de berekening.

9.1.3 *berekening extra slibproductie bij defosfatering met kalk*

Voor de berekeningen van de zuivere chemisch-slibproductie bij de fosfaatverwijdering met kalk moeten naast de hoeveelheid P die verwijderd wordt, de alkaliteit en de concentraties aan magnesium en calcium in het afvalwater bekend zijn. De alkaliteit is van belang bij de hoeveelheid kalk die nodig is om een bepaalde pH te bereiken (zie figuur 17).

Voor de berekening wordt aangenomen dat bij voorverwijdering de pH van het afvalwater voor een effluenteis van 2 mg/l 9,5 en voor een effluenteis van 1 mg/l 10,0 is en bij naverwijdering de pH 10,5 resp. 11,0 moet zijn om aan de effluenteis te voldoen. Verder wordt aangenomen dat het afvalwater een alkaliteit heeft van 300 mg/l als CaCO_3 , 100 mg Ca/l bevat en 20 mg Mg/l. Geschat wordt ¹⁰⁷, dat na de fosfaatverwijdering het afvalwater 50 mg Ca/l bevat (bij pH 9,5-10,5) en 60 mg Ca/l bij pH=11,0, bij pH=10 20 mg Mg/l, bij pH=10,5 10 mg Mg/l en bij pH=11,0 0 mg Mg/l.

Verder is gesteld dat het kalk 10% inerte bestanddelen bevat. De resultaten van de berekening staan in tabel 18.

	voor- verwijdering		na- verwijdering	
pH	9,5	10,0	10,5	11,0
benodigde hoeveelheid kalk (mg/l)	200	230	300	400
inerte bestanddelen kalk	3,0	3,5	4,5	6,0
calciumfosfaat	9,8	12,6	9,9	9,8
Mg(OH) ₂	-	-	3,6	7,2
CaCO ₃	57,3	61,7	90,0	90,0
totaal chemisch slib	70,1	77,7	107,0	113,0

Tabel 18. Samenstelling chemisch slib in g/inw.dag bij defosfatering met kalk

Uit tabel 18 blijkt dat calciumcarbonaat de grootste bijdrage in het chemisch slib heeft.

Bij voorverwijdering met kalk zal er een hoeveelheid BZV in de voorbezinktank verwijderd worden die groter is dan in de situatie zonder defosfatering. Aangenomen is dat BZV-verwijdering toeneemt van 35% naar 57% bij pH=9,5 en naar 65% bij pH=10,0. Voor de geproduceerde hoeveelheid slib zie tabel 19.

effluenteis P(mg/l)	2	1
bezinkbare stoffen	60,0	60,0
slib door extra BZV-verwijdering	30,0	46,5
chemisch slib	70,1	77,7
totaal primair slib	160,1	184,2
secundair slib	16,2	13,2
totaal slib	176,3	218,9
meerproductie in %	105	130
meerproductie primair slib in %	195	205

Tabel 19. Berekend slibgewicht in g/inw.dag geproduceerd bij voorverwijdering met kalk

Bij naverwijdering met kalk wordt er naast het chemisch slib nog een hoeveelheid slib geproduceerd vanwege de extra CZV die verwijderd wordt. Deze is afhankelijk van de afvalwatersamenstelling. Aangenomen wordt dat bij pH=10 50 mg CZV/l afvalwater en bij pH=10,5 65 mg CZV/l afvalwater verwijderd wordt (zie tabel 20).

effluenteis P(mg/l)	2	1
primair slib	60,0	60,0
secundair slib	25,8	25,8
chemisch slib	107,0	113,0
extra slib door CZV-verwijdering	7,5	9,8
totaal tertiair slib	114,5	122,7
totaal slib	200,3	208,5
meerproductie in % (t.o.v. situatie zonder defosfatering)	133	143

Tabel 20. Berekend slibgewicht in g/inw.dag geproduceerd bij naverwijdering met kalk

9.1.4 *praktijkresultaten extra slibproductie bij defosfatering met kalk*

De praktijkresultaten van de voorverwijdering met kalk zijn weer-gegeven in tabel 21. Het zijn gegevens over meerproductie aan on-gegist primair slib.

toename in geproduceerd slibgewicht (in %)	lit. verw.
178	18
156	24
200	24
495-784	24
100	2
317-742	1

Tabel 21. Toename in geproduceerd slibgewicht bij voorverwijdering met kalk. Praktijkresultaten

De praktijkresultaten blijken in de meeste gevallen redelijk te kloppen met de berekende waarden, vooral als men bedenkt, dat de lage waarden van 100% toename in gewicht slib afkomstig is uit het "Phosphate Extraction Process". Hier levert recirculatie van het primair/chemisch slib een besparing in de kalkdosering op en kan de defosfatering bij lagere pH plaatsvinden (zie pag. 29). Een verklaring voor de in twee gevallen gevonden hogere slibproductie in de praktijk kan zijn, dat het gegevens zijn uit Amerika en Canada, waar men met verdunder afvalwater te maken heeft. Daar het rest-P gehalte uitsluitend afhankelijk is van de pH, is de kalk-dosering om een bepaalde P-concentratie te bereiken bij verdund en geconcentreerd afvalwater even groot. Er zal bij verdund afvalwater dan ook ongeveer evenveel chemisch slib ontstaan, doordat de overmaat Ca-ionen als calciumcarbonaat neerslaan. Relatief is de toename in slibproductie na kalkdosering dan ook groter dan bij geconcentreerd afvalwater, waar per liter afvalwater evenveel chemisch slib maar meer primair en secundair slib gevormd wordt.

Praktijkresultaten van naverwijdering met kalk zijn schaars. Pöpel ¹⁰⁵ noemt een extra slibproductie van 49,5 tot 79,5 g/inw. dag.

Het verschil met de berekende waarden kan het gevolg zijn van verschil in alkaliteit.

9.2

Slibindikking

In de vorige paragraaf is alleen gekeken naar geproduceerde slibgewichten. In de praktijk is echter het geproduceerde volume aan slib veel meer van belang, omdat de verdere slibverwerking hierop berekend moet zijn. Voor het slibvolume is behalve gegevens over geproduceerde slibgewichten ook kennis over de slibindikking nodig.

Bij voorverwijdering met kalk dikt het slib beter in. De toename in drogestofconcentratie van ingedikt slib loopt van 40-100% ^{22,24} tot 175% ¹⁸. Hierdoor stijgt het extra slibvolume minder dan evenredig met het extra geproduceerde slibgewicht.

Bij indikking van primair/chemisch slib geproduceerd bij voorverwijdering met metaalzouten blijft de drogestofconcentratie binnen 20% van de oorspronkelijke waarde, waarbij zowel afwijkingen naar beneden ^{22,24} als naar boven ^{19,30} voorkomen.

De drogestofconcentratie van ingedikt slib neemt bij simultane verwijdering met ijzer toe, soms tot 8% ¹¹⁶ (oorspronkelijke waarde 4%), waardoor op volumebasis niet meer slib geproduceerd wordt dan in de situatie zonder defosfatering ¹¹⁵. Bij simultane verwijdering met aluminium dikt het slib niet beter in dan in de situatie zonder defosfatering; ook na defosfatering worden drogestofconcentraties van 4% gevonden ^{22,116}.

Slib uit naverwijdering met aluminium- en ijzerzouten dikt slecht in tot 2-3% in het geval van aluminium en tot 2,5-3,5% drogestofconcentratie in het geval van ijzerzouten ¹²⁰. Bij naverwijdering met kalk is de drogestofconcentratie van het ingedikte slib 6-10% ¹²⁰.

Dit betekent dat behalve bij simultane defosfatering met ijzer rekening gehouden moet worden met een stijging in het geproduceerde volume aan slib na defosfatering. Dit stelt eisen aan de verdere slibverwerking, b.v. capaciteit van de slibgistingstanks en/of van de slibontwateringsapparatuur. Ook zal er uiteindelijk een grotere hoeveelheid slib naar een deponie gebracht moeten worden, wat kostenverhogend werkt.

9.3

Slibbezinking

Er zijn alleen kwantitatieve resultaten bekend van de bezinking van secundair slib vóór en na simultane fosfaatverwijdering. De slibvolume-indices die in de praktijk gevonden zijn, staan vermeld in tabel 22. Het is niet bekend of het hier om verdund gemeten waarden gaat. Uit de resultaten blijkt dat de slibvolume index onder invloed van de gedoseerde chemicaliën daalt. In de praktijk worden altijd

waarden van onder de 100 ml/g gevonden. Dit betekent dat een verhoging van de drogestofconcentratie in de aëratietank, die bij simultane verwijdering nodig is om een gelijke hoeveelheid organisch materiaal te handhaven (zie 9.4.1), met dezelfde nabezinktanks goed mogelijk is. Opmerkelijk bij simultane verwijdering is de onderdrukking van het effect van draadachtige micro-organismen ^{57,88,129}.

chemicalie	oorspronkelijke S.V.I. (ml/g)	S.V.I. bij simultane fosfaatverwijdering (ml/g)	lit. verw.
Al ₂ (SO ₄) ₃	114	77	7
Al ₂ (SO ₄) ₃	190	40	79
A.V.R.	80 - 120	45 - 75	58
Al-houdend beits	?	68	123
FeSO ₄	100 - 110	50 - 70	119
FeSO ₄	?	80 - 95	97
FeSO ₄	100	60 - 70	40
FeCl ₂	65 - 75	42	63
FeCl ₂	160	90 - 100	29
FeCl ₃	?	94	123
FeCl ₃	120	90	132

Tabel 22. Invloed van de defosfateringschemicaliën op de slibvolume index

Bij naverwijdering met metaalzouten is de kans groot op vorming van lichte vlokken. Wanneer deze door bezinking niet verwijderd worden, kan de fosfaatconcentratie in het effluent hogere waarden aannemen dan op grond van het verband tussen Me/P en de fosfaatverwijdering.

Dit is op te heffen door een filtratiestap na de bezinktanks ⁴⁵.

9.4 Samenstelling slib

9.4.1 gloeirest

Het anorganisch gedeelte van het biologisch slib neemt door de precipitatie van de fosfaten en hydroxyden toe. De gloeirest, die bij actiefslib zonder defosfatering 24-26% bedraagt ^{58,79,128} loopt bij simultane defosfatering met metaalzouten afhankelijk van de dosering op. Berekend kan worden, dat de gloeirest van het actiefslib uit het voorbeeld van 9.1.1 bij een Me/P van 1.25 36% (Al-zout) resp. 37% (Fe-zout) bedraagt, en bij een Me/P van 1.75 40% (Al-zout) resp. 42% (Fe-zout). In de praktijk gevonden waarden van gloeirest bij simultaan fosfaatverwijdering met metaalzouten liggen tussen 40-50%. Het gloeiverlies als functie van de Me/P staat weergegeven in figuur 31 ¹⁶.

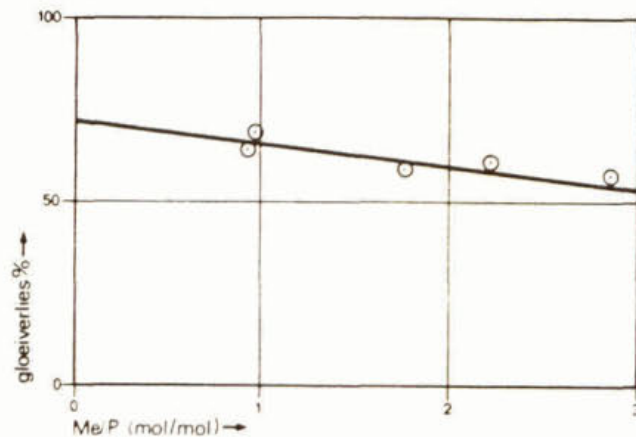


Fig. 31. Gloeiverlies actiefslib als functie van Me/P ¹⁶

Door de hogere gloeirest van het slib zal bij eenzelfde belasting van het actieve gedeelte de totaal-slibconcentratie in de beluchtingsruimte met $\pm 40\%$ moeten toenemen.

9.4.2 P-gehalte

Het P-gehalte van het slib zal door de precipitatie van fosfaten toenemen. Al naar gelang de methoden van fosfaatverwijdering zal het bij voor- en simultaanverwijdering een toename in het P-gehalte van primair of secundair slib betekenen, terwijl het bij naverwijdering om het P-gehalte uit het tertiair slib gaat.

De P-gehalten kunnen berekend worden uit het gewicht slib, dat voor de diverse methodes van verwijdering in 9.1.1 en 9.1.3 berekend is (zie tabel 23).

methode	chemicalie	effluent-eis (mg P/l)	P-gehalte (gew. %)			
			primair slib	sec. slib	totaal prim.+ sec. slib	tertiair
-	-	-	0,5	2,9	1,2	-
voorverw.	Fe-zout	1	1,7	2,9	1,9	-
voorverw.	Al-zout	1	1,8	2,9	1,9	-
voorverw.	kalk	1	1,2	2,9	1,3	-
sim.verw.	Fe-zout	1	0,5	4,5	2,4	-
sim.verw.	Al-zout	1	0,5	5,0	2,6	-
naverw.	Fe-zout	1	0,5	2,9	1,2	5,9
naverw.	Al-zout	1	0,5	2,9	1,2	7,1
naverw.	kalk	1	0,5	2,9	1,2	0,9

Tabel 23. Berekend P-gehalte van slib

Uit de praktijk zijn alleen cijfers bekend van P-gehalten van secundair slib uit simultaanverwijdering en tertiair slib uit de naverwijdering (zie tabel 24).

methode	chemicalie	gew. % P	lit. verw.
simultaanverw.	FeCl ₃	3,6	46
simultaanverw.	FeCl ₃	3,0 - 4,7	50
simultaanverw.	A.V.R.	4,3	50
simultaanverw.	A.V.R.	5,6	58
simultaanverw.	FeSO ₄	3,5	4
simultaanverw.	FeSO ₄	7,0	97
simultaanverw.	FeSO ₄	3,5	46
simultaanverw.	FeSO ₄	4,0 - 4,6	29
naverwijdering	FeCl ₃	6,7	50
naverwijdering	A.V.R.	4,9	50

Tabel 24. P-gehaltenes van slibsoorten met fosfaatverwijdering

De cijfers uit de praktijk zijn moeilijk met de theoretisch te berekenen cijfers te vergelijken omdat gegevens over de verwijderde hoeveelheid fosfaat en gedoseerde hoeveelheid chemicalie ontbreken. De orde van grootte blijkt op één uitzondering na (7% P in secundair slib bij simultaanverwijdering met FeSO₄) goed te kloppen.

9.4.3

zware metalen

Door de toename van de slibproductie zal de zware metaalconcentratie in het slib afnemen (verdunningseffect). Of meer zware metalen in de zuiveringsinrichting zullen worden verwijderd hangt af van de gebruikte defosfateringsmethode en van de pH. Wel bestaat de indruk, dat wanneer zware metalen als verontreiniging in chemicaliën voorkomen deze voor het grootste gedeelte in het slib terecht komen ^{21,109}. Door dit alles zit er in de analyses van zware metalen van het slib van zuiveringsinrichtingen, waar ook gedefosfateerd wordt, een grote spreiding.

Een uitzondering betreft de analyse van ijzer in het slib van zuiveringsinrichtingen waar met ijzerzouten gedefosfateerd wordt. Berekende Fe-gehaltenes op grond van de cijfers uit 9.1.1 staan in tabel 25.

methode	effluent-eis (mg P/l)	Fe-gehalte (gew. %)			
		primair slib	sec. slib	totaal prim.+ sec. slib	tertiair slib
voorverwijdering	1	6,7	-	6,2	-
simultaanverwijdering	1	-	16,7	8,1	-
naverwijdering	1	-	-	-	30,7

Tabel 25. Berekende Fe-gehaltenes slib met fosfaatverwijdering

Resultaten uit de praktijk staan vermeld in tabel 26.

methode	slibsoort	gew. % Fe	lit.verw.
simultaanverw.	prim. + sec. slib	10,0	4
simultaanverw.	prim. + sec. slib	4,0 - 7,2	13
simultaanverw.	prim. + sec. slib	7,5	67
simultaanverw.	prim. + sec. slib	6,8 - 8,1	17
simultaanverw.	prim. + sec. slib	2,9 - 5,9	50
simultaanverw.	secundair slib	15,0	50
simultaanverw.	secundair slib	15,8	128
simultaanverw.	secundair slib	14,1	123
simultaanverw.	oxydatieslootslib	7,2 - 18,5	29
naverwijdering	tertiair slib	37,0	128

Tabel 26. Fe-gehaltenes van slibsoorten na defosfatering met ijzerzouten

De cijfers uit de praktijk liggen in dezelfde range als de berekende waarden.

9.5 Slibstabilisatie

9.5.1 anaërobe slibstabilisatie

De problemen die een rol zouden kunnen spelen bij de anaërobe gisting zijn:

- weer in oplossing gaan van fosfaten
- beïnvloeding van de pH van de gistingstank.

Het is bekend dat biologisch en fysisch gebonden fosfaat onder anaërobe omstandigheden weer in oplossing gaat ⁹⁶. Bij gisting van slib in zuiveringsinrichtingen met defosfatering met aluminiumzouten (simultaan) ⁴⁴ en kalk (voorverwijdering) ¹⁸ nam de concentratie P in het overloopwater van de gistingstank af. De verklaring hiervoor is dat de overmaat aluminium en kalk in staat is de vrijkomende fosfaten onder deze omstandigheden te binden. Bij ijzer kan daarnaast door de reductie van ijzer(III) naar ijzer(II) fosfaat vrijkomen. Hiervoor bestaat in de literatuur veel misverstand.

Sommigen komen zonder dit evenwel met praktijkresultaten te bewijzen tot de conclusie dat door de reductie van ijzer anaërobe verwerking van ijzerfosfaathoudend slib onmogelijk is ^{105,128}. De praktijk wijst echter uit dat fosfaat tijdens de anaërobe gisting niet in oplossing gaat ^{85,115}.

Mosenbach ⁹⁶ heeft uitvoerig onderzoek gedaan naar het vrijkomen van fosfaat uit simultaan met ijzer(III) verkregen slib. Hij komt tot de volgende conclusies:

- de belangrijkste variabele die bepaalt of tijdens de gisting fosfaat vrijkomt is de Fe/PO_4 verhouding in het slib. Van kristallijn $FePO_4$ ging 6-20% van het fosfaat door reductie weer in oplossing tijdens de gisting.

Wanneer de verhouding Fe/PO_4 in het slib hoger is verloopt deze reactie minder.

- vanaf een molaire Fe/P verhouding bij defosfatering van 2 (theoretisch 1,5) komt geen fosfaat meer vrij, maar neemt de fosfaatconcentratie in het overloopwater juist af, omdat het fosfaat door de overmaat ijzer gebonden wordt.
- vermoed wordt dat het reactieproduct vivianiet is.
- gunstige bijkomstigheid is dat eventueel aanwezig H_2S door de overmaat ijzer ook gebonden wordt. (Maar dan moet de overmaat Fe/PO_4 wel groter zijn dan wanneer geen H_2S aanwezig is). Daarentegen neemt bij fosfaatverwijdering m.b.v. aluminiumsulfaat de hoeveelheid H_2S in het gistingsgas door reductie van sulfaat juist toe.

Biologisch-chemisch slib, verkregen na defosfatering met ijzer en aluminium, heeft een pH die niet storend werkt op het gistingproces.

Primair-chemisch slib, verkregen na precipitatie met kalk, kan een hoge pH hebben. Het verdient dan aanbeveling de dosering van kalk in de voorverwijdering geleidelijk op te voeren, zodat de voeding van de gisting niet in één keer te veel van pH verandert ¹⁸.

Verder wordt in de meeste gevallen gevonden dat zowel met ijzer ^{25,71,91,96,115}, met aluminium ^{131,44} als met kalk ¹⁸ de totale gasproductie van de zuivering niet beïnvloed wordt bij gelijke verblijftijd. Slechts in één geval wordt melding gemaakt van een duidelijke daling in de gasproductie per toegevoerd gewicht aan voeding bij vergisting van primair slib uit voorverwijdering met ferrichloride of aluminiumsulfaat ⁴¹. De produktie bedroeg met voorverwijdering slechts 50% van de gasproductie zonder defosfatering. In een ander geval is geconstateerd dat door het toevoegen van FeCl_3 in de voorbezinktank de koude gisting beter verliep ⁶⁴.

Om een gelijke verblijftijd in de slibgistingstanks te handhaven moet, wanneer de slibproductie op volumebasis toeneemt (zie 9.2), een groter volume van de slibgistingstanks gebruikt worden. Wanneer dit niet mogelijk is, zal de verblijftijd verlaagd moeten worden. Dit leidt tot een verminderde gasproductie per kilogram organische stof ²² en tevens kan de stabiliteit van het proces in gevaar komen.

9.5.2 *aërobe slibstabilisatie*

Over de aërobe slibstabilisatie van primair en secundair slib uit installaties met fosfaatverwijdering zijn niet veel gegevens bekend. Baillod ⁷ vond in een tweetrapssysteem van contactstabilisatie met aërobe slibmineralisatie na starten van defosfatering met aluminiumsulfaat ($\text{Al}/\text{P}=1,7$) een minder grote afname in organische stof, 10% tegen 20% in het geval zonder defosfatering. Ook Heide ⁵⁸ vond bij gebruik van AVR ($\text{Me}/\text{P}=1,5$) een minder goede stabilisatie, op grond van metingen aan de zuurstofverbruikssnelheid per kg organische stof na 24 uur beluchten.

Aërobe stabilisatie van primair slib uit voorverwijdering met kalk bleek mogelijk te zijn tot een pH van 12 ³⁹. De snelheid van

de stabilisatie werd bij pH waarden van 9-10 in de voorverwijdering niet geremd ^{39,58}. Bij hogere pH waarden nam de snelheid af ³⁹.

9.6

Slibontwateringseigenschappen

Voor de ontwaterbaarheid van slib na invoeren van een defosfateringsstap staan gegevens ter beschikking van primair slib uit de voorverwijdering en secundair slib uit de simultaanverwijdering. De gegevens van primair slib uit de voorverwijdering met metaalzouten staan in tabel 27.

defosfaterings-chemicalie	filter yield (kg/m ² hr)	oorspr. filter-yield (kg/m ² hr)	drogestofgehalte ontwaterd slib		lit. verw.
			met defosfatering	zonder defosfatering	
FeCl ₃	46,8	60,5	21	31	72
Al ₂ (SO ₄) ₃	32,7	60,5	17	31	72
Al ₂ (SO ₄) ₃	28,3	55,2	19,2	31,1	77
Al ₂ (SO ₄) ₃	22,4	25,4	15,9	?	77

Tabel 27. Ontwateringseigenschappen primair slib (vacuümfiltratie)

Tevens was een grotere hoeveelheid conditioneermiddelen (kalk, ferrichloride) nodig, wat de kosten van ontwatering ongunstig beïnvloedde. De conclusie, die getrokken kan worden, is dat voorverwijdering met metaalzouten de ontwaterbaarheid van het primair slib ongunstig beïnvloedt.

Primair-chemisch slib uit voorverwijdering met kalk ontwatert beter. Gevonden wordt een verhoging in de vacuümfilteryield van 25,4 naar 35,1 kg/m²/h en een afname van 30% in de hoeveelheid conditioneermiddelen ³⁵. Het drogestofgehalte van het ontwaterde slib was 29%.

De ontwaterbaarheid van secundair slib na simultaan defosfateren vertoont een ander beeld. Met aluminiumzouten zijn de resultaten van ontwatering gelijk of iets beter in vergelijking met de situatie zonder defosfatering ^{58,103}.

Met ijzer worden betere resultaten bereikt ^{85,115}. Zo vindt Leumann ⁸⁵ een toename van 44 naar 61% drogestof met vacuümfiltratie van anaëroob geconditioneerd slib na invoering van de defosfateringsstap.

Gegevens over de ontwaterbaarheid van tertiair slib ontbreken.

9.7

Landbouwkundig gebruik van zuiveringsslib

Zuiveringsslib bevat vrij veel organische stof (ca. 50% op drogestof basis), stikstof (ca. 4%) en fosfaat (gehalte afhankelijk van het feit of wel of niet gedefosfateerd wordt) en ontleent hieraan zijn waarde als meststof. Een nadeel is vaak het vrij hoge gehalte aan micro-elementen, voornamelijk zware metalen.

Ter voorkoming van schade aan grond en gewas door zware metalen is in Nederland door de Unie van Waterschappen in overleg met de Ministeries van Landbouw en Visserij, Verkeer en Waterstaat en Volksgezondheid en Milieuhygiëne een richtlijn voor het landbouwkundig gebruik van zuiveringsslib opgesteld, die op 1 april 1980 in werking is getreden. Op grond van deze richtlijn zal aan de landbouw alleen slib met een laag gehalte aan zware metalen worden geleverd en niet meer dan 2 ton drogestof per ha per jaar op bouwland en 1 ton per ha per jaar op grasland.

Bij deze geringe hoeveelheden is de organische stof en de stikstof in het slib van weinig betekenis. De beschikbare stikstof (ca. 50% van het totaal) kan bovendien nog grotendeels uitspoelen, als het slib in de herfst wordt toegediend, wat voor bouwland op kleigrond noodzakelijk is, of in de winter, wat geadviseerd wordt voor grasland ter voorkoming van uitwendige contaminatie van gras met zware metalen en met het oog op pathogene organismen, die in het slib kunnen voorkomen. Zuiveringsslib heeft dan ook voornamelijk betekenis als fosfaatmeststof. Het fosfaatgehalte van slib uit inrichtingen met defosfatering is groter dan uit inrichtingen zonder defosfatering (zie 9.4.2.). Van belang is echter of deze grotere hoeveelheid fosfaat ook werkzaam kan zijn. Het is gebruikelijk om de werkzaamheid van fosfaat te relateren aan die van superfosfaat.

Calciumfosfaathoudend slib, geproduceerd bij defosfatering met kalk, heeft een goede fosfaatwerking ^{48,50,56}. Over de waarde van ijzer- en aluminiumfosfaathoudend slib als fosfaatmeststof bestaat onder de verschillende onderzoekers echter geen eenstemmigheid. Hierbij speelt een rol dat een groot aantal factoren de uitkomst van experimenten kunnen beïnvloeden:

- de slibbehandeling; gisting schijnt minder gunstig te zijn dan aërobe stabilisatie
- het gehalte aan zware metalen in het slib
- de toestand waarin het slib aan de grond wordt toegediend; drogen schijnt een negatief effect te hebben
- de grond waaraan het slib wordt toegediend: gehalte aan (mobiel) ijzer, kalk (pH), humus en afslibbare delen
- de fosfaatrijkdom van de grond
- het proefgewas en de duur van de proef
- de hoeveelheid P die wordt toegediend
- het feit of andere effecten van slib bij vergelijking met superfosfaat voldoende worden uitgeschakeld; dit geldt met name voor het stikstofeffect, dat als regel domineert.

Zwitserse onderzoekers vinden een goede fosfaatwerking van simultaan verkregen fosfaathoudend slib. Dit is gebaseerd op de volgende resultaten:

- a. een oplosbaarheid van de fosfaten in 2% citroenzuur, die overeenkomt met die van Thomasslakkenmeel ^{49,56}.
- b. opbrengst van potproeven op verschillende soorten grond en bemest met fosfaathoudend slib ⁴⁸.

Ook de resultaten van Duits onderzoek wijzen op een goede fosfaatwerking van slib uit simultane defosfatering met aluminiumzouten

In Finland heeft men praktijkproeven op veldjes van 600 m² gedaan, die eveneens wijzen op een goede beschikbaarheid van fosfaat uit zuiveringsslib, verkregen uit simultane verwijdering met ferrosulfaat ¹²¹.

In Nederland heeft de Haan van het Instituut van Bodemvruchtbaarheid vrij veel onderzoek verricht naar de fosfaatwerking van zuiveringsslib. De resultaten van zijn experimenten vertonen een grote spreiding. Praktisch gelijk aan nul was de fosfaatwerking van slib verkregen uit naverwijdering met aluminium- en ijzerzouten ⁵⁰. Ook had een sibsoort met een hoog ijzergehalte (15%) een slechtere fosfaatwerking. Hierop komt hij tot de conclusie dat fosfaat, verkregen door precipitatie met ijzer- of aluminiumzouten niet beschikbaar is voor het gewas.

Concluderend kan gesteld worden dat nader onderzoek dient plaats te vinden over het effect van defosfatering op de beschikbaarheid van fosfaat in zuiveringsslib.

9.8

Terugwinnen van chemicaliën

Het terugwinnen van chemicaliën uit het slib van installaties met defosfatering is alleen economisch in het geval van gebruik van kalk. Resultaten zijn bekend uit het "Phosphate Extraction Process"², waar het mengsel van chemisch-primair slib en surplusslib na indiking en ontwatering gecalcineerd wordt in een gefluïdiseerd bed bij 870°C. In een cycloon worden de vaste stoffen uit het verbrandingsgas afgescheiden. Het teruggewonnen mengsel bestaat uit as, calciumfosfaat en calciumoxyde. De hoeveelheid CaO die teruggewonnen wordt varieert tussen 60-85% van de benodigde hoeveelheid. Over het economisch terugwinnen van aluminium of ijzer uit slib zijn geen processen bekend.

10 BIJZONDERE METHODEN VAN FOSFAATVERWIJDERING

10.1 Simultaan defosfateren met kalk

10.1.1 *principe*

Kalk wordt in de praktijk voor defosfatering alleen in voor- en naverwijdering toegepast (zie 5.3.3). Bij simultane verwijdering met kalk kunnen enige significante verschillen met voor- en naverwijdering opgemerkt worden:

- er is een maximum in de pH, waarbij gedefosfateerd kan worden. De pH in de beluchtingsruimte kan niet ongestraft boven een bepaalde waarde ($\sim 8,5$) stijgen.
- door de lange verblijftijd in de beluchtingsruimte kan het aanvankelijk amorphe calciumfosfaat omkristalliseren naar een meer kristallijn materiaal.
- door de recirculatie van (kristalhoudend) slib naar de beluchtingsruimte, worden continu entkristallen van apatiet aan het afvalwater toegevoegd. Hierdoor vervalt de inductietijd, die bij precipitatie van calciumfosfaat bij pH waarden onder 9 optreedt. Dit maakt fosfaatverwijdering bij de in de beluchtingsruimte toegestane pH-waarden mogelijk.

Simultane defosfatering met kalk is, op enkele studies in Nederland en Duitsland na, niet onderzocht. Heide ⁵⁷ voert daar de volgende redenen voor aan:

- de verwachting dat vanwege de maximaal toelaatbare pH in de beluchtingsruimte de fosfaatconcentratie in het effluent niet aan eisen van ≤ 2 mg P/l kan voldoen
- de grote kans op verstopping van beluchtingselementen bij bellenbeluchtingssystemen.

Het onderzoek is uitgevoerd in de volgende systemen:

- carrouselinstallatie te Enter (ontwerpcapaciteit 8000 i.e) ¹¹⁷
- continu-oxydenitro installatie van het IG-TNO (500 i.e.) ⁵⁷

Daarnaast is er een onderzoek verricht naar de simultane verwijdering van fosfaat uit kalverdrijfmest m.b.v. kalk in een aëratietank met een lange verblijftijd (25 dagen) ⁸³.

10.1.2 *resultaten*

De laagste P-concentratie in het effluent was bij beide onderzoeken ± 2 mg P/l. Dit hangt samen met de maximaal haalbare pH in de beluchtingsruimte. Bij het onderzoek in de oxydenitro-installatie bleek de beste plaats voor de dosering de overstort tussen de beluchtingsruimte en de nabezinker te zijn, omdat dan het maximale effect van pH verhoging door de kalk optrad. Bij het onderzoek in Enter bleek geen verschil op te treden tussen dosering in het beluchtingscircuit en in de overloop naar de nabezinktank.

De benodigde kalkdosering om een bepaalde pH te bereiken hangt sterk af van de afvalwatersamenstelling (alkaliteit) en van de in de beluchtingsruimte optredende processen.

Zo is om een effluentconcentratie van 2 mg P/l te bereiken, in Enter een dosering van 730 mg kalk/l afvalwater vereist en bij de installatie van het IG-TNO een dosering van 230 mg kalk/l afvalwater.

Dit betekent dat de theoretisch berekende hoeveelheden chemisch slib, die geproduceerd worden, voor de twee installaties ook sterk uiteenlopen, te weten 120 g/inw.dag voor de installatie in Enter en 37 g/inw.dag voor de oxydenitro-installatie. In de praktijk blijkt na correctie voor in het beluchtingscircuit bezonken slib, de gevonden slibproductie in Enter goed overeen te stemmen met de berekende ¹¹⁷. Op de oxydenitro-installatie is de gevonden slibproductie (12 g/inw.dag) kleiner dan de berekende ⁵⁷.

Het zuiveringsproces wordt door de simultane verwijdering met kalk niet beïnvloed. De BZV afbraak en nitrificatiesnelheid (zie figuur 28) zijn even groot als in de situatie zonder kalkdosering ⁵⁷.

De concentratie aan zware metalen (Zn, Cu, Fe, Mn) in het effluent blijkt vanwege het neerslaan van de metaalhydroxyden bij de verhoogde pH-waarde af te nemen t.o.v. de situatie zonder kalkdosering ⁵⁷.

De carrouselinstallatie is uitgerust met oppervlaktebeluchters, zodat geen problemen met verstoppingen van beluchtingselementen konden optreden. Bij de oxydenitro-installatie vond de beluchting plaats m.b.v. Brandol-buizen. Er bleken geen verstoppingen op te treden tijdens het simultaan defosfateren met kalk. Wel bleek een aangroei van calciëtkristallen op te treden in de effluent afvoergoot ⁵⁷.

De ontwaterbaarheid van surplusslib op een filterpers blijkt goed te zijn. Met een dosering van 5% FeCl₃ en 18% kalk wordt een filtratiesnelheid van 60 l/m² hr en een drogestofgehalte van 35% van het ontwaterde slib van de carrousel gevonden ¹¹⁷; het slib van de oxydenitro-installatie is met een dosering van 8% FeCl₃ en 20% kalk tot 38% drogestof te ontwateren ⁵⁹.

10.2 Biologische fosfaatverwijdering

10.2.1 *principe*

Biologische fosfaatverwijdering is gebaseerd op het principe, dat slib onder bepaalde omstandigheden een grotere fosfaatopname ("luxury uptake") vertoont dan de normaal in zuiveringsinrichtingen gevonden biologische fosfaatverwijdering van 25%. Een vereiste voor de verhoogde fosfaatopname is dat het slib eerst onder anaërobe omstandigheden gebracht wordt. Onder anaërobe condities gaat biologisch en fysisch gebonden fosfaat (in tegenstelling tot chemisch gebonden fosfaat) weer in oplossing (zie 9.5.1).

Vervolgens neemt het "fosfaatarme" slib onder aërobe omstandigheden een verhoogde hoeveelheid fosfaat op.

De verhoogde biologische fosfaatverwijdering is voor het eerst waargenomen in Amerika. Veel onderzoek is daarna verricht door Barnard in Zuid-Afrika.

Al naar gelang de uiteindelijke verwijdering van het fosfaat uit het systeem kan men onderscheid maken tussen het Pho-strip^{86,87} en het Bardenpho-proces^{8,9}.

10.2.2 *pho-strip proces*

Dit proces is ontwikkeld door Levin c.s.^{86,87}. Het processchema is weergegeven in figuur 32.

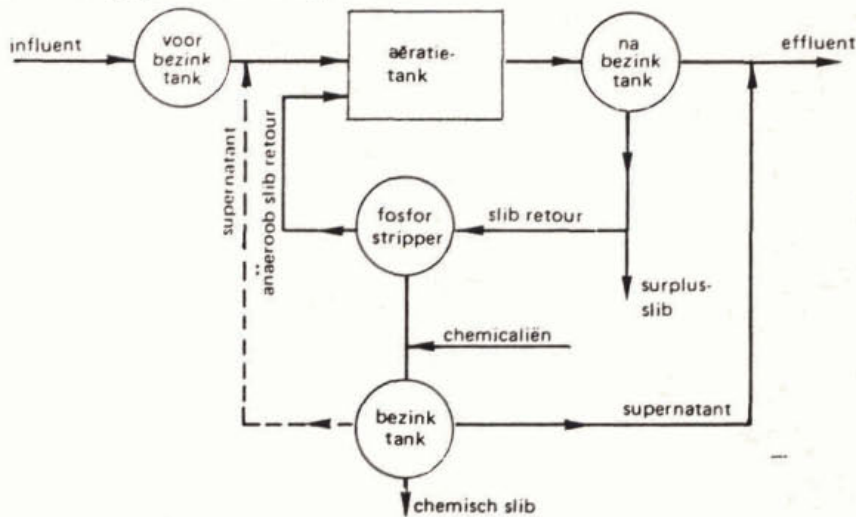


Fig. 32. Het Pho-strip proces⁸⁷

Het anaërobe deel van de zuivering, is hierbij sterk gescheiden van de aërobe zuiveringszone. De anaërobe omstandigheden worden gecreëerd in een soort indikker na de nabezinktank. Het retour-slib verliest het gebonden fosfaat onder deze omstandigheden (fosfaatstripper) en een geconcentreerde stroom fosfaat komt vrij met het overloopwater.

Uit deze fosfaatrijke afvalstroom wordt fosfaat verwijderd met kalk. De verhoogde fosfaatopname door het fosfaatarme slib, dat uit de indikker in de beluchtingsruimte wordt gevoerd resulteert in een fosfaatconcentratie in het effluent van $< 1 \text{ mg P/l}$.

Behalve met het chemisch slib verlaat het fosfaat het systeem met het fosfaatrijke surplus-slib. Het grote voordeel van het proces t.o.v. de normale chemische defosfatering met kalk is een sterke daling in de extra slibproductie. Ongeveer hetzelfde gewicht aan chemisch slib, dat bij chemische verwijdering per liter afvalwater geproduceerd wordt, wordt nu per liter overloopwater van de indikker geproduceerd. De reductie in de chemische slibproductie varieert al naar gelang de waarde van het debiet aan overloopwater tussen de 4 en 30.

Waarden van enkele parameters van het proces staan in tabel 28 vermeld⁸⁶.

parameter	range
totaal P:	
influent	2,0 - 11,4 mg/l
overloopwater indikker	14,0 - 84,0 mg/l
P-gehalte slib	2,1 - 7,1 %
drogestofgehalte:	
influent rwzi	24 - 250 mg/l
effluent rwzi	2 - 51 mg/l
aëratieruimte	610 - 3350 mg/l
slibretour anaërobe slib	98650 - 36300 mg/l
BZV:	
influent	35 - 270 mg/l
effluent	1 - 43 mg/l
retourslibstroom naar indikker	11 - 37 %
stroom overloopwater indikker	3,3 - 28,3 %
verblijftijd anaërobe indikker	5 - 30 hr

Tabel 28. Parameterwaarden Pho-strip proces

10.2.3 *bardenpho proces*

In het Bardenpho proces ^{8,9} (zie figuur 33) worden de anaërobe omstandigheden gecreëerd vlak voor de beluchtingsruimte, door het gerecycled slib te mengen met het influent. Hier gaat het fosfaat weer in oplossing. Het afvalwater wordt in de beluchtingsruimte achtereenvolgens aan een aantal verschillende omstandigheden wat zuurstofconcentratie betreft onderworpen. In de aërobe zones wordt het fosfaat weer door het slib opgenomen.

In de beluchtingsruimte vindt tevens nitrificatie en denitrificatie plaats.

In de anaërobe contacttank mag naast zuurstof ook geen nitraat aanwezig zijn. Nitraat kan als alternatieve elektronen-acceptor fungeren. In de slibretourstroom mag daarom absoluut geen nitraat voorkomen. Dit stelt vrij hoge eisen t.a.v. de bedrijfsvoering van het proces en maakt het proces vrij gevoelig.

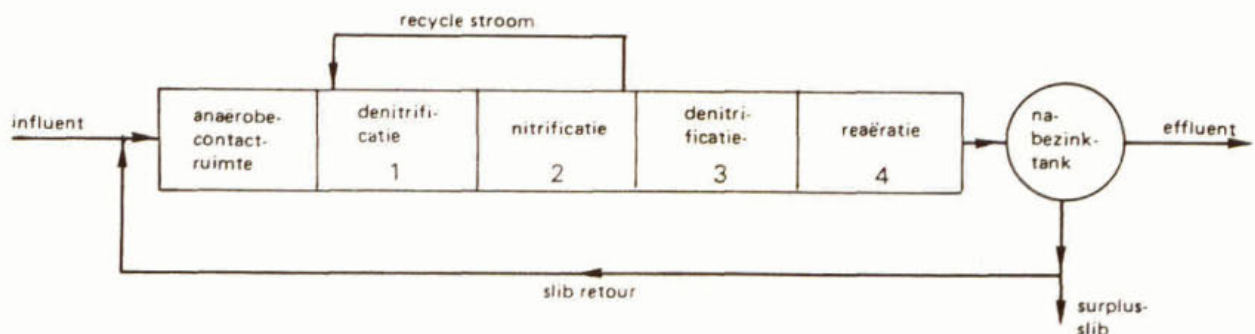


Fig. 33. Het Bardenpho proces

De effluentconcentraties van het Bardenpho proces zijn: BZV 5-7 mg/l, $\text{NH}_4\text{-N} < 1$ mg/l, $\text{NO}_3\text{-N} < 4$ mg/l en ortho-P 0-0.8 mg/l.

Het fosfaat verlaat het systeem met het surplusslib, dat onder geen enkele voorwaarde meer aan anaërobe omstandigheden onderworpen mag worden, omdat het slib het biologisch gebonden fosfaat dan weer verliest. Dit stelt eisen aan de verdere slibverwerking. In de praktijk is het mogelijk gebleken het slib dat door flotatie tot 4% ingedikt is, te ontwateren met zeefbandpersen zonder dat het gebonden fosfaat weer in oplossing ging.

De ervaringen tot nu toe met het Bardenpho proces¹⁰ wijzen erop dat in tegenstelling met de verwachtingen iets meer slib geproduceerd wordt in dit proces dan in een actief-slibproces met dezelfde slibbelasting en slibleeftijd. De kwaliteit van het slib uit het Bardenpho proces is goed. De slibvolume-index varieert van 50-80.

In Nederland is op pilot-plant schaal (1 m³ inhoud) onderzoek gedaan naar biologische fosfaatverwijdering in een proces vergelijkbaar met het Bardenpho proces¹⁰⁸. De slibbelasting varieerde van 0,12 tot 0,6 kg CZV/kg slib.dag. De fosfaatverwijdering nam toe van 40% bij een slibbelasting van 0,12 kg CZV/kg slib.dag tot 87,5% bij een slibbelasting van 0,4 kg CZV/kg slib.dag. Bij lage slibbelasting vond er een vergaande nitrificatie en denitrificatie plaats, waardoor het effluent geen $\text{NH}_4\text{-N}$ maar wel 10-20 mg/l $\text{NO}_3\text{-N}$ bevatte. Bij hoge slibbelasting kwam de nitrificatie nauwelijks op gang, waardoor het effluent veel $\text{NH}_4\text{-N}$ maar nauwelijks $\text{NO}_3\text{-N}$ bevatte. Het nitraat in de slibretour zal de biologische fosfaatverwijdering bij de lage slibbelasting geremd hebben.

10.3

Fosfaatverwijdering m.b.v. ijzerbacteriën

Bepaalde bacteriën zijn in staat om ijzer(II) naar ijzer(III) te oxyderen en het onoplosbare ijzerfosfaat in de cel op te slaan. In Duitsland²³ en Zweden⁶⁸ is onderzoek verricht in hoeverre hiervan gebruik gemaakt kan worden om tot zeer lage fosfaatconcentraties in het effluent te komen na een mechanisch-biologische zuivering met chemische defosfatering. Het effluent uit de nabezinktank wordt over een filter geleid gevuld met bioliet (cylinders van gebrande klei met een diameter van 2-3 mm en een lengte van 2-20 mm). De ijzerbacteriën groeien in een film rond de deeltjes. Uitgaande van een concentratie van 2-4 mg P/l werd bij een dosering van 3-3,5 mg Fe(II)/l een effluentconcentratie van 0,3-0,5 mg P/l bereikt. De verblijftijd was 15 minuten⁶⁸. Bringman²³ kon door 4 filters in cascade te plaatsen een effluentconcentratie van 0,015 mg P/l bereiken.

Omdat er nog te weinig inzicht bestaat in de groeisnelheid van ijzerbacteriën kan er nog geen verantwoorde dimensionering van installatie-onderdelen plaatsvinden, waarmee het proces op grote schaal getest zou kunnen worden.

10.4 Rietvelden en infiltratie

10.4.1 *rietvelden*

Riet- en biezenvelden zijn stukken grond met op regelmatige afstanden of volgens een radiaal patroon aangelegde geulen, met daarin riet of biezen geplant ^{73,74}. Via een verdeler wordt in principe continu afvalwater gelijkmatig over het veld verdeeld. Via een ringsloot wordt het resterende afvalwater (na onttrekking door infiltratie en verdamping) afgevoerd. De werking van deze velden berust voornamelijk op een aërobe afbraak van de opgeloste organische verontreiniging door micro-organismen die zich afzetten op een slijmlaag op de biezen of op het riet. De biezen en het riet groeien van de beschikbare nutriënten; eens per jaar dient het riet gemaaid te worden (biezen 1 keer per 2 jaar).

De ontwerpcriteria voor velden met biezen of riet zijn gelijk. Biezen worden toegepast in kwelgebieden waar altijd water staat. Riet kan ook toegepast worden in gebieden die regelmatig droog staan. De dimensioneringsgrondslagen voor riet- en biezenvelden zijn (indien uitsluitend of vrijwel uitsluitend in het zomerhalfjaar in bedrijf): verblijftijd 10 dagen en benodigde oppervlakte 900-1000 i.e./bruto ha.

De bedrijfsresultaten (inclusief infiltratie) zijn:

BZV-verwijdering : 98%

N-totaal verwijdering: 95%

P-totaal verwijdering: 93%

Wanneer men de infiltratie niet mee in beschouwing neemt komen de resultaten vooral wat betreft N- en P-verwijdering een stuk lager te liggen:

BZV-verwijdering : 80%

N-totaal verwijdering: 50%

P-totaal verwijdering: 35%

Uit deze cijfers is duidelijk de conclusie te trekken dat infiltratie een belangrijker proces is m.b.t. de fosfaatverwijdering.

10.4.2 *infiltratie*

Een infiltratieveld is een stuk land verdeeld in secties ⁴³. In elke sectie wordt periodiek afvalwater aangevoerd; gedurende de daarop volgende dagen droogt het veld in. Het ruwe afvalwater passeert eerst een voorbezinktank en wordt dan via een verdeelstelsel boven het maaiveld ingebracht. Op ca. 50 cm diepte bevindt zich een drainagesysteem, dat zoveel mogelijk van het geïnfiltreerde afvalwater moet opvangen en afvoeren naar een ringsloot. De grond waarin geïnfiltreerd wordt kan uit zand of klei bestaan. Op het zand of de klei groeit riet dat met zijn wortelstelsel het bodemprofiel open moet houden. Het riet wordt 1 maal per jaar gemaaid.

De dimensioneringsgrondslag is 1300 i.e./bruto ha. Gestart is met een infiltratieveld in Lauwersoog (zandgrond). De bedrijfsresultaten liggen iets beneden de resultaten van de riet- en biezenvelden (inclusief infiltratie), met name de P-verwijdering (70-80%).

Na 4 jaar bedrijf is er nog steeds geen sprake van doorslag in het zandbed.

In Zuidelijk Flevoland zijn onlangs twee veldjes voor ca. 1000 i.e. aangelegd (kleigrond). Hiervan verwacht men betere resultaten omdat klei de nutriënten beter bindt.

Op de zuiveringsinstallatie in Lelystad wordt momenteel ook onderzoek uitgevoerd naar de nabehandeling in infiltratievelden. Onderzoekresultaten zijn nog niet voorhanden.

Het grootste gedeelte van dit rapport handelt over het defosfateren m.b.v. chemicaliën. De nevenaspecten van de verschillende methoden van chemische fosfaatverwijdering blijken voor het merendeel bekend te zijn, mede omdat er al veel ervaring op dit gebied is. Toch blijven er een aantal punten over, waarover meer duidelijkheid gewenst is:

- De informatie over de remming van de nitrificatie is erg summier. Dit aspect moet nader onderzocht worden. Vooral in Nederland, waar sprake is van een nitrificatie-eis in de zomer is dit erg belangrijk.
- Hoewel de informatie over verstopping van beluchtingselementen er geruststellend uitziet, blijven er toch nog twijfels over het gevaar van verstopping van elementen in inrichtingen zonder voorbezinktank of met een anaërobe zone in de aëratietank. Onderzoek in dergelijke zuiveringsinrichtingen is gewenst.

Hoewel fosfaatverwijdering m.b.v. chemicaliën vrijwel de enige methode is die in de praktijk toegepast wordt, is het duidelijk, dat deze methode een dure zaak is en een aantal belangrijke nadelen heeft, waaronder b.v. de produktie van extra slib en beïnvloeding van de nitrificatiesnelheid.

In het rapport is ook een aantal nog niet volledig ontwikkelde processen genoemd. Van deze methoden kunnen de neveneffecten nog niet goed aangegeven worden. Het verdient daarom aanbeveling om de ontwikkeling ter hand te nemen van defosfateringsmethoden, die de nadelen, die kleven aan het chemisch defosfateren, niet of in mindere mate hebben. De methode, die in dit verband het belangrijkste lijkt, is biologische fosfaatverwijdering, waarover informatie onder Nederlandse praktijkomstandigheden gewenst is.

CONCLUSIES

De methode van fosfaatverwijdering, die in de praktijk al op grote schaal toegepast wordt op zuiveringsinrichtingen in andere landen (Canada, Finland, V.S., Zweden, Zwitserland) en enkele zuiveringsinrichtingen in Nederland, is fosfaatverwijdering m.b.v. chemicaliën. Naast het gewenste effect van het verlagen van de fosfaatconcentratie in het effluent kunnen door het toevoegen van chemicaliën voor de fosfaatverwijdering verschillende processen in de zuiveringsinrichting en de slibhuishouding beïnvloed worden. Dit is afhankelijk van de methode van chemische fosfaatverwijdering en het is dan ook belangrijk om de consequenties van de keuze van een bepaalde methode te kennen.

methoden chemische fosfaatverwijdering

Afhankelijk van de plaats van precipitatie maakt men onderscheid tussen:

- voorverwijdering
- simultaanverwijdering
- naverwijdering

Wat chemicaliën betreft komen uit economisch oogpunt voor de chemische fosfaatverwijdering alleen ijzer- en aluminiumzouten en kalk in aanmerking. De ijzer- en aluminiumzouten die in de handel verkrijgbaar zijn, zijn ferrosulfaat, ferrichloride, ferrichloridesulfaat, Ferrifloc en AVR. Van het relatief goedkope ferrosulfaat is vanwege het feit dat ijzer(II) eerst tot ijzer(III) geoxydeerd moet worden de toepassing beperkt tot simultaanverwijdering, waarbij de oxydatie in het aëratiebassin plaatsvindt. Het gebruik van kalk is beperkt tot voor- en naverwijdering. Simultane verwijdering met kalk bevindt zich nog in een experimenteel stadium.

Het Nederlandse afvalwater bevat gemiddeld ongeveer 20 mg P/l. In een afvalwaterzuiveringsinrichting wordt zonder extra maatregelen gewoonlijk 30-35% van het fosfaat verwijderd. M.b.v. chemische fosfaatverwijdering kan 90-95% van het fosfaat verwijderd worden, waardoor effluentconcentraties van 1-2 mg P/l haalbaar zijn. Voor de hoeveelheid chemicaliën die voor het bereiken van deze effluentconcentraties benodigd zijn, kunnen globale richtwaarden gegeven worden. Voor ijzer- en aluminiumzouten worden deze gegeven als een molaire Me/P-influentverhouding; deze is 1,0-1,5 voor 90% fosfaatverwijdering en 1,5-2,0 voor 95% fosfaatverwijdering.

Bij gebruik van kalk is de pH maatgevend voor de effluentconcentratie. De richtwaarden hiervoor zijn bij voorverwijdering een effluentconcentratie van 2 mg P/l bij een pH van 9,5 en van 1 mg P/l bij een pH van 10,0. Bij naverwijdering liggen deze pH-waarden op 10,5 resp. 11,0. De hoeveelheid kalk die nodig is om een bepaalde pH te bereiken is afhankelijk van de alkaliteit van het afvalwater. Om tot hogere fosfaatverwijderingspercentages te komen dan 95% neemt bij ééntrapsverwijdering de hoeveelheid chemicaliën meer dan exponentieel toe. Zeer lage fosfaatconcentraties in het effluent worden gehaald met een combinatie van voor- of simultaanverwijdering met vlokingsfiltratie.

In principe kunnen met naverwijdering de beste resultaten bereikt worden. Omdat het resultaat erg afhankelijk is van het goed functioneren van de bezinktank, is het erg moeilijk om lage effluentconcentraties zonder extra filtratiestap te bereiken.

beïnvloeding zuiveringsproces

Door het toevoegen van chemicaliën voor de fosfaatverwijdering kan de samenstelling van het effluent veranderen, niet alleen door de aanwezigheid in het effluent van ionen uit de chemicaliën, maar ook doordat bepaalde processen in de zuiveringsinrichting beïnvloed worden, zoals de BZV- en stikstofverwijdering.

Bij voorverwijdering wordt door de toevoeging van chemicaliën in de voorbezinktank naast fosfaat ook extra BZV verwijderd. Afhankelijk van de hoeveelheid chemicaliën (Me/P-verhouding) neemt de BZV-verwijdering in de voorbezinktank toe van 30% (zonder chemicaliën) tot 50-65% (met chemicaliën). Dit leidt bij actief-slibinstallaties tot een besparing in de energie benodigd voor de beluchting in de aëratieruimte. Daarnaast zal de slibbelasting lager kunnen worden, waardoor nitrificatie mogelijk op kan treden. Het effect van de extra BZV-verwijdering in de voorbezinktank op de BZV-concentratie in het effluent zal behalve bij overbelaste installaties echter gering zijn.

Bij simultaan- en naverwijdering is de verandering in de BZV-verwijdering afhankelijk van de samenstelling van het afvalwater, de belasting van de inrichting en de belasting van de nabezinktank.

Wanneer in de zuiveringsinrichting nitrificatie optreedt, kan deze bij simultane verwijdering beïnvloed worden. Omdat gegevens van gemeten nitrificatiesnelheden bij verschillende concentraties van de metaalionen (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al), die de nitrificatie kunnen remmen, ontbreken, moet een uitspraak over beïnvloeding van de nitrificatie gebaseerd zijn op berekende nitrificatiesnelheden. Hieruit blijkt, dat bij concentraties boven 15-20 mg metaalionen per liter afvalwater remming van de nitrificatie op kan treden. Dit betekent voor de Nederlandse praktijksituatie, waar de richtwaarden voor de benodigde concentraties met ijzer- en aluminiumzouten op 45-65 mg Fe/l resp. 20-30 mg Al/l liggen om aan een effluenteis van 1-2 mg P/l te voldoen, dat rekening gehouden moet worden met remming van de nitrificatie. Denitrificatie is een minder gevoelig proces en zal waarschijnlijk door de gedoseerde hoeveelheden niet beïnvloed worden.

Problemen met verstopping van beluchtingselementen kunnen zich voordoen bij directe dosering van ijzer(II)zouten in de beluchtingsruimte. Wanneer de chemicaliën al in de zandvangter gedoseerd worden is de kans op verstopping kleiner. Bij het gebruik van keramische domes doen zich de minste problemen met verstopping voor.

beïnvloeding slibhuishouding

De grootte die bij de slibhuishouding het belangrijkste is, is het geproduceerde volume aan slib, omdat dit de capaciteit en/of de kosten van de verdere slibverwerking en/of slibafzet beïnvloedt. Veranderingen in het geproduceerde volume aan slib zijn het gevolg van veranderingen in het geproduceerde slibgewicht en/of van de slibindikkingsgraad. De toename in de slibproductie op gewichtsbasis is bij gebruik van metaalzouten:

voorverwijdering	40-75%
simultaanverwijdering	15-50%
naverwijdering	20-35%

Alleen bij simultane verwijdering met ijzerzouten neemt de drogestof concentratie van ingedikt slib toe, zodat de stijging in het geproduceerde slibvolume lager is dan de bovengenoemde 15-50%. In de andere gevallen van voor- en simultaanverwijdering blijft de indikkingsgraad gelijk, zodat de stijging in het slibvolume even groot is als de stijging in het slibgewicht. Bij naverwijdering is de drogestof concentratie 2-3% bij aluminiumzouten en 2,5-3,5% bij ijzerzouten.

Bij het gebruik van kalk hangt de extra gewichtsproductie aan slib sterk af van de alkaliteit van het afvalwater; de stijging is 150-500% bij voorverwijdering en 130-145% bij naverwijdering. Bij voorverwijdering met kalk neemt de drogestof concentratie van het ingedikte slib toe met 40-175%, zodat de stijging in het geproduceerde volume aan slib minder hoog is dan de stijging in het geproduceerde slibgewicht. De drogestof concentratie van ingedikt slib uit naverwijdering met kalk is 6-10%.

Door de simultane defosfatering met chemicaliën stijgt de gloeirest van het actiefslib tot 40-50%, waardoor de drogestof concentratie bij eenzelfde slibbelasting met \pm 40% moet toenemen. Het P-gehalte van het slib neemt bij simultaanverwijdering tot 3,5-5,0 gewichtsprocent P toe. De zware metalen concentratie in het slib neemt t.g.v. de toename van de slibproductie af. Bij het gebruik van ijzerzouten is de ijzerconcentratie in het primair + secundair slib 5-8% bij voor- en simultaanverwijdering; bij naverwijdering is de ijzerconcentratie van het tertiair slib ca. 30%.

slibverwerking

Bij anaërobe vergisting blijft de totale gasproductie van de zuiveringsinrichting vrijwel constant. Wanneer het geproduceerde volume aan slib toeneemt, kunnen problemen met de verblijftijd optreden, wanneer geen groter volume van de slibgistingstanks gebruikt kan worden. Chemisch gebonden fosfaat gaat onder anaërobe omstandigheden niet in oplossing in tegenstelling tot biologisch en fysisch gebonden fosfaat. Deze laatste worden echter opnieuw gebonden door de overmaat fosfaatbindende ionen van de voor de fosfaatverwijdering gebruikte chemicaliën.

Van slibontwatering zijn alleen gegevens bekend van de ontwatering van zuiver primair slib en van zuiver surpluslib voor en na toevoegen van chemicaliën voor de fosfaatverwijdering. Voorverwijdering met metaalzouten beïnvloedt de ontwaterbaarheid van het primair slib ongunstig; bij voorverwijdering met kalk ontwatert primair slib beter. Secundair slib uit simultane verwijdering met ijzerzouten ontwatert beter, met aluminium zouten blijft de ontwaterbaarheid gelijk.

Over de landbouwkundige waarde van slib uit inrichtingen met fosfaatverwijdering met metaalzouten zijn de meningen verdeeld. Slib uit inrichtingen met fosfaatverwijdering m.b.v. kalk kan goed in de landbouw gebruikt worden.

andere methoden van fosfaatverwijdering

Andere mogelijke methoden van fosfaatverwijdering zijn:

- biologische fosfaatverwijdering
- simultane defosfatering met kalk
- behandeling in rietvelden
- infiltratie
- fosfaatverwijdering m.b.v. ijzerbacteriën

Van deze methoden zijn de toepassingsmogelijkheden tot nu toe gering, hetzij omdat ze bijzondere eisen stellen aan de bedrijfsvoering (biologische fosfaatverwijdering), hetzij omdat ze nog niet op grote schaal getest zijn.

aanbevelingen voor verder onderzoek

Van chemische fosfaatverwijdering zijn de nevenaspecten voor het grootste gedeelte bekend. Op een aantal punten verdient het echter aanbeveling om nader onderzoek te verrichten, omdat de informatie op deze punten summier is:

- beïnvloeding van de nitrificatie
- verstopping van beluchtingselementen in inrichtingen zonder voorbezinktank of met een anaërobe zone in de aëratietank.

Omdat het defosfateren met chemicaliën een aantal belangrijke nadelen heeft, verdient het aanbeveling om onderzoek te doen naar defosfateringsmethoden die deze nadelen niet of in mindere mate hebben. Hierbij is onderzoek naar biologische fosfaatverwijdering het belangrijkste.

13 LITERATUUR EN BRONNEN

- 1 Adrian, D.D. & Smith, Jr. J.E. - Dewatering physical-chemical sludges. In : Applications of new concepts of physical chemical waste water treatment, Pergamon Press Inc., New York, N.Y., 1970 : 273 - 289.
- 2 Albertson, O.E. & Sherwood, R.J. - Phosphate extraction process. JWPCF, 41 (1969) 8 : 1467 - 1490.
- 3 Alexander, G.C. & Stevens, R.J. - Per capita phosphorus loading from domestic sewage. Water Res., 10 (1974) : 757 - 764.
- 4 Andersson, A. - VKI, Horsholm, Denemarken - Mondelinge mededeling, februari 1980.
- 5 Archer, J.D. - Summary report on phosphorus removal. Research Report no. 83. Environmental Protection Service, Canada, 1978.
- 6 Arreger, A. - Phosphorelimination in kommunalen Kläranlagen. Gas - Wasser - Abwasser, 52 (1972) 3 : 75 - 80.
- 7 Baillod, C.R. - Influence of phosphorus removal on solids budget. JWPCF, 49 (1977) 1 : 131 - 145.
- 8 Barnard, J.L. - The Bardenpho process.
- 9 Barnard, J.L. - Biological nutrient removal without the addition of chemicals. National Inst. for Water Res. of the Council for Scientific and Industrial Research, Pretoria.
- 10 Barnard, J.L. - Schriftelijke mededeling, april 1980.
- 11 Bates, T.E. e.a. - Land Disposal of sewage sludge, vol. III. Research Report no. 35. Environmental Protection Service, Canada, 1976.
- 12 Bates, T.E. e.a. - Land disposal of sewage sludge, vol. IV. Research Report no. 60. Environmental Protection Service, Canada, 1977.
- 13 Bates, T.E. e.a. - Land disposal of sewage sludge, vol. V. Research Report no. 73. Environmental Protection Service, Canada, 1978.
- 14 Bates, T.E. e.a. - Land disposal of sewage sludge. Research Report no. 90. Environmental Protection Service, Canada, 1979.
- 15 Berichte über Kläranlagen in Schweden und in der Schweiz unter besonderer Berücksichtigung der Phosphatelimination. Gewässerschutz, Wasser, Abwasser, Band 28, 1977 (Herausgeber B. Böhnke).
- 16 Bisschofsberger, W. & Ruf, M. (ed.) - Anwendung von Fällungsverfahren zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit biologischer Anlagen. Bericht aus Wassergütwirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen, Technische Universität München, Heft 13, 1976.

- 17 Bisschofsberger, W. - Entlastung überlasteter Kläranlagen durch Einsatz der Fällungsreinigung. In : Erfahrung mit der weitergehenden Abwasserbehandlung durch Fällungsreinigung, Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen, Technische Universität München, Heft 25, 1979: 35 - 55.
- 18 Black, S.A. - Anaerobic digestion of lime sewage sludge. Research Report no. 50. Environmental Protection Service, Canada, 1976.
- 19 Boller, M. - Die Vorfällung als Mittel zur Entlastung einer Grosskläranlage. Gas - Wasser - Abwasser, 56 (1976) : 375 - 384.
- 20 Boller, M. & Kavanaugh, M.C. - Contact filtration for additional removal of phosphorus in waste water treatment. Progr. in Water Techn., 8 (1977) 6: 203 - 213.
- 21 Boller, M. -EAWAG, Zürich, Zwitterland. Mondelinge mededeling, jan. 1980.
- 22 Boyko, B.I. & Rupke, J.W.G. - Phosphorus removal within existing waste water treatment facilities. Research Report no. 44. Environmental Protection Service, Canada, 1976.
- 23 Bringman, G. - Biologische Entphosphatung vorgereinigten kommunalen Abwassers unter Mitwirkung von Eisenbakterien Wasser und Abwasser-Forschung, 9 (1976), 6: 196 - 196.
- 24 Campbell, H.W., Rush, R.J. & Tew, R. - Sludge dewatering design manual. _Research Report no. 72. Environmental Protection Service, Canada, 1978.
- 25 Dahlquist, K.I., Hall, L. & Bergmann, L. - Eliminierung von Phosphaten mit zweiwertigem Eisensulfat. Wasser, Luft und Betrieb, 20 (1976) 3 : 107 - 112.
- 26 Dalcq, P. & Rüttschi, R. - Efficiency of Fe^{3+} and Al in phosphorus removal for municipal waste waters; practical comparison at a treatment plant. Proc. IAWPR, June 1972: 695 - 707.
- 27 Deen, W. - A more efficient dephosphatation of waste water. H_2O , 9 (1976) 25 : 524 - 526.
- 28 Defosfatering Randmeren - RIZA - studie verricht door DHV Raadgevend Ingenieursbureau, oktober 1978.
- 29 DHV - Resultaten praktijkproeven fosfaatverwijdering Scherpenzeel.
- 30 Dirkzwager, A.H. & Karper, R. - Fosfaatverwijdering uit afvalwater; literatuurstudie. H_2O , 4 (1971) 4 : 79 - 85.
- 31 Driftstudier vid Käppalaverket, VAV, Zweden, april 1979.
- 32 Emde, W. von der & Spatzierer, G. - Das Klärwerk Zellerbecken. Oesterreichische Wasserwirtschaft, 30 (1978) 5/6 : 85 - 94.

- 33 Ferguson, J.F., Jenkins, D. & Stumm, W. - Calcium phosphate precipitation in waste water treatment. Chem. Eng. Progr. Symp. Series, 67 (1970) : 267 - 287.
- 34 Finstein, M.S. & Hunter, J.V. - Hydrolysis of condensed phosphates during aerobic biological sewage treatment. Water Res., 1 (1967) : 247 - 251.
- 35 Fleet, G.L. van, Barr, J.R. & Harris, H.J. - Treatment and disposal of chemical phosphate sludge in Ontario. JWPCF, 46 (1974) 3 : 583 - 587.
- 36 Fosfaten in het Nederlandse oppervlaktewater, rapport KNCV, Stichting Uitgeverij Sigma Chemie, 1976.
- 37 Fosfatennota - Ministerie Volksgezondheid en Milieuhygiëne/Verkeer en Waterstaat, 1979.
- 38 Franquin, J. & Bebin, J. - Tertiary treatment. Paper presented at Aquatech, 19 - 23 sept., 1978, Amsterdam.
- 39 Ganczarczyk, J. & Hamoda, M.F.D. - Aerobic digestion of organic sludges containing inorganic phosphorus precipitates. Research Report no. 58, Environmental Protection Service, Canada, 1977.
- 40 Gemeenschappelijke Technol. Dienst O.-Brabant - Bedrijfsresultaten Hapert, januari 1980.
- 41 Goselt, J.M. e.a. - Anaerobic digestion of sludge from chemical treatment - JWPCF, 50 (1978) 3, 533-542.
- 42 Green, O., Eyer, F. & Pierce, D. - Studies on removal of phosphate and related removal of suspended matter and B.O.D. at Grayling Michigan, March-Sept. 1967.
- 43 Greiner, R.W. - Rijksdienst voor de IJsselmeerpolders, mondelinge mededeling, september 1979.
- 44 Grigoropoulos, S.G., Vedder, R.C. & Max, D.W. - Fate of aluminum - precipitated phosphorus in activated sludge and anaerobic digestion. JWPCF, 43 (1971) 12 : 2366 - 2382.
- 45 Grönqvist, S. e.a. - Experiences and process development in biological chemical treatment of municipal waste water in Sweden. Progr. in Water Techn., 10 (1978) 5/6 : 701 - 713.
- 46 Gujer, W. & Boller, M. - Basis for the design of alternative chemical - biological waste water treatment processes. Progr. in Water Techn., 10 (1978) 5/6 : 741 - 758.
- 47 Gujer, W. - EAWAG, Zürich, mondelinge mededeling, jan. 1980.
- 48 Gupta, S.K. & Häni, H. - Estimation of available phosphate content of sewage sludges. Swiss Federal Inst. for Agric. Chem.

- 49 Gupta, S.K. & Häni, H. - Form und Wirksamkeit von Klärschlammphosphat. Bulletin "Bodenkundliche Gesellschaft der Schweiz", Heft 2, 1978 : 24 - 31.
- 50 Haan, S. de & Lubbers, J. - Zuiveringsslib als fosfaat- en stikstof meststof. Insituut voor Bodemvruchtbaarheid, 1978.
- 51 Hall, L. - Phosphorus removal by means of ferrous sulfate at Kappala Sewage works. Prog. in Water Techn., 8 (1977) 6 : 187 - 193.
- 52 Hall, L. - Käppala, Stockholm, mondelinge mededeling, februari 1980.
- 53 Hamm, A. - Der Einfluss von Phosphatfällungsmitteln auf die Denitrifikation. Wasser- und Abwasser-Forschung 2 (1969) 5 : 180 - 182.
- 54 Hamm, A. - Betriebserfahrungen an Phosphatfällungsanlagen im Bayerischen Raum. Gewässerschutz-Wasser - Abwasser, (1975) H.17 : 187 - 206.
- 55 Hamm, A. - Salzbelastung durch Kläranlagenabläufe. In : Seminar Wassergüte- und Abfallwirtschaft. Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen. Technische Universität München, Heft 24, 1978 : 221 - 228.
- 56 Häni, H. & Gupta, S.K. - Kann Klärschlamm als P-Dünger verwendet werden. Schweizerische landwirtschaftliche Forschung, Band 17, Heft 1/2, 1978 : 15 - 28.
- 57 Heide, B.A. & Kampf, R. - Aerobe en verdergaande zuivering van afvalwater in zeer laag belaste actief-slib systemen. Fosfaatverwijdering d.m.v. simultane precipitatie met kalk. TNO, 1976.
- 58 Heide, B.A. & Kampf, R. - Aerobe en verdergaande zuivering van afvalwater in zeer laag belaste actief-slib systemen. Stikstof- en fosfaatverwijdering bij simultane precipitatie met AVR, slibeigenschappen en verwerking. TNO-rapport, 1977.
- 59 Heide, B.A., Kampf, R. & Bloot, F. - Eigenschappen en verwerking van oxydatiesloot-slib met en zonder simultane defosfatering met kalk H₂O, 10 (1977) 19 : 448 - 456.
- 60 Hoechst - Leverancier AVR, mondelinge mededeling, november 1979.
- 61 Holmström, H. - Simultaneous precipitation in combination with contact filtration in: Nordfosk rapport nr. 2, Stockholm, 1979 : 131 - 136.
- 62 Hoogheemraadschap van Rijnland - Rapport omtrent de voorlopige resultaten van het onderzoek naar de mogelijkheden van ontfosfatering van afvalwater m.b.v. AVR, 1973.
- 63 Hoogheemraadschap van Rijnland - Proeven te Rijssenhou t.b.v. keuze slibontwateringssysteem, juli 1973.
- 64 Hoogheemraadschap van Rijnland - mondelinge mededeling, juli 1979.

- 65 Hruschka, H. - Praktische Erfahrungen beim Einsatz von Eisensalzen und Kalk. In : Erfahrungen mit der weitergehenden Abwasserbehandlung durch Fällungsreinigung, Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen, Technische Universität München, Heft 25, 1979 : 57 - 81.
- 66 Hsu, P.H. - Two-step phosphate removal from solution using aluminium salts. Environmental letters 10 (1975) 4, 311 - 317.
- 67 Huber, L. - Praktische Erfahrungen bei Anlagen zur Phosphatelimination. Wasser- und Abwasserforschung, 1 (1968) 3 : 99 - 101.
- 68 Hultman, B. - Iron bacteria in fixed film for phosphorus removal. Discussion at Seminar on kinetics of unit processes in biological and chemical treatment of waste water, Copenhagen, Denmark, 19-21 juni 1978.
- 69 Hultman, B. - VAV, Stockholm. Mondelinge mededeling, februari 1980.
- 70 Jenkins, D., Ferguson, J.F. & Menar, A.B. - Chemical processes for phosphate removal. Water Res., 5 (1971) : 369 - 389.
- 71 Johnson, E.L., Beeghly, J.H. & Wukasch, R.F. - Phosphorus removal with iron and polyelectrolytes. Public Works, 142 (1969) november : 66 - 69.
- 72 Jones, P.H. - Treatment in municipal plants : innovations for removal of phosphorus. Water Res., 7 (1973) 1/2 : 211 - 226.
- 73 Jong, J. de - The purification of waste water with the aid of rush or reed ponds in: Biological control of water pollution, Philadelphia, 1976 : 133-139.
- 74 Jong, J. de, Kok, T. & Koridon, A.H. - The purification of sewage with the aid of ponds containing bulrushes or reeds in the Netherlands. Rapport Rijksdienst v.d. IJsselmeerpolders, 1977.
- 75 Kandler, J. - Die Eliminierung von Phosphaten aus kommunalen Abwasseren durch Fällungsreinigung. Tenside Detergents, 12 (1975) 1 : 66 - 69.
- 76 Karper, R. & Dirkzwager, A.H. - Onderzoek inzake P-verwijdering uit afvalwater te Elburg en Harderwijk. Rapport nr. 2 H₂O, 6 (1973) 9 : 212 - 220.
- 77 Karper, R. - Fosfaatverwijdering uit afvalwater. H₂O, 7 (1974) 12 : 227 - 233.
- 78 Ketchum, Jr., L.H. & Higgins, T.E. - Automation of phosphorus removal systems. JWPCF, 51 (1979) 8 : 2139 - 2154.
- 79 Kienzle, K.H. - Phosphatfällung in Belebungsanlagen mit Schlammstabilisation und Denitrifikationsstufe. Vom Wasser, 42 (1974) : 329 - 369.

- 80 Kiiskinen, M. - Helsinki, Finland. Mondelinge mededeling, februari 1980.
- 81 Klages, F.W. & Meyer, B. - Untersuchungen zur Abwasserentphosphatierung durch Einsatz von Kalk. Gas und Wasserfach, Wasser/Abwasser, 116 (1975) 8 : 370 - 372.
- 82 Koot, A.C.J. - Behandeling van afvalwater. Uitgeverij Waltman, Delft, 1974.
- 83 Kox, W.M.A. - Fosfaatverwijdering uit kalverdrijfmest op praktijkschaal. Rapport TNO-Nijverheidsorganisatie, september 1978.
- 84 Lehr- und Handbuch der Abwassertechnik, Band II, 2e Auflage, W. Ernst & Sohn, Berlin.
- 85 Leumann, P. - Die Phosphatfällung im kommunalen Abwasser nach dem Simultan Verfahren; Ihre Anwendung in der Schweiz. GWF, Wasser/Abwasser, 114 (1977) 6 : 272 - 283.
- 86 Levin, G.V., Topol, G.J. & Tarney, A.C. - Operation of full scale biological phosphorus removal plant. JWPCF, 47 (1975) 3 : 577 - 589.
- 87 Levin, G.V. e.a. - Pilot plant tests of a phosphate removal process. JWPCF, 44 (1972) 10 : 1940 - 1954.
- 88 Linn, S.S. & Carlson, D.A. - Phosphorus removal by the addition of aluminium (III) to the activated sludge process. JWPCF, 47 (1975) 7, 1978 - 1986
- 89 Lohmann, J. - Lagerung und Dosierung anorganischer Fällmittel in: Erfahrungen mit der weitergehenden Abwasserbehandlung durch Fällungsreinigung. Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen. Technische Universität München, Heft 25, 1979 : 185 - 204.
- 90 Long, D.A. & Nesbitt, J.B. - Removal of soluble phosphorus in an activated sludge plant. JWPCF, 46 (1975) 1 : 170 - 184.
- 91 Malhotra, S.K., Parillo, T.P. & Hartenstein, A.G. - Anaerobic digestion of sludges containing iron phosphates. ASCE Jrn. San. Eng. Div., 97 (1971) 10, 629 - 646.
- 92 Melchemie - leverancier chemicaliën, mondelinge mededeling, november 1979.
- 93 Melkerson, K.A. - Phosphorus in chemical and physical treatment processes Water Res., 7 (1973) 1/2 : 145 - 151.
- 94 Minton, G.R. & Carlson, D.A. - Primary sludges produced by the addition of lime to raw waste water. Water Res. 7 (1973) : 1821 - 1847.
- 95 Mogelijke aanpak van de fosfaatproblematiek in Nederland - CUVWO - nota, februari 1978.

- 96 Mosenbach, K.H. - Phosphatrücklösung bei der Ausfällung von Simultan-
schlamm. Wasser und Abwasser in Forschung und Praxis, Band 11,
1975.
- 97 Mudrack, K. & Strobbe, G. - Kläranlage Eutin. Wasser, Luft und Betr. 18
(1974) 516 : 289 - 292.
- 98 Mulbarger, M.C. e.a. - Lime clarification, recovery, reuse and sludge
dewatering. JWPCF, 41 (1969) 12 : 2070 - 2085.
- 99 National Swedish Environment Protection Board - Examples of operational
results at Swedish post-precipitation plants including activated
sludge treatment, oktober 1979.
- 100 Nesbitt, J.B. - Phosphorus removal - the state of the art. JWPCF, 41
(1969) 5 : 701 - 713.
- 101 Nethe - Leverancier chemicaliën, mondelinge mededeling, april 1980.
- 102 Nordström, B. - National Swedish Environment Protection Board, Stockholm.
Mondelinge mededeling, februari 1980.
- 103 O'Shaughnessy, J.C. e.a. - Digestion and dewatering of phosphorus
enriched sludges. JWPCF, 46 (1974) 8 : 1914 - 1926.
- 104 Overath, H. - Die Steuerung der Flockungsmitteldosierung. In :
Erfahrungen mit der weitergehenden Abwasserbehandlung durch
Fällungsreinigung. Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesund-
heitsingenieurwesen. Technische Universität München, Heft 25,
1979 : 205 - 229.
- 105 Pöpel, J. - Die Phosphatentfernung als dritte Stufe der Abwasser-
reinigung H₂O, 3 (1970) 17 : 416 e.v.
- 106 Praktijkervaringen met het toepassen van ijzersulfaat op rioolwater-
zuiveringsinstallaties in Duitsland. Verslag excursie. DHV-rapport,
december 1979.
- 107 Process design manual for phosphorus removal. EPA, 1976.
- 108 Rensink, J.H., Donker, H.J. & Brons, H.J. - Biologische fosfaatver-
wijdering in een actief-slib installatie. H₂O 12 (1979) 13, 296-300.
- 109 Schmidtke, N.W. - Trends in organic sludge utilization in: Waste treat-
ment and utilization, Pergamon Press, New York, 1980.
- 110 Simultanfällning - Nordfosk rapport nr. 5, Stockholm.
- 111 Sutton, P.M. e.a. - Efficacy of biological nitrification. JWPCF 47
(1975) 11 : 2665 - 2673.
- 112 Sutton, P.M. e.a. - Reliability of nitrification systems with integrated
phosphorus precipitation. Research Report no. 64. Environmental
Protection Service, Canada, 1977.

- 113 Teerink, J. - Defosfatering: de technische uitvoering bij het Hoogheemraadschap van Rijnland. Tekst lezing I.A.W.P.R. Herfstinformatiedag 1-10-'80, Luik.
- 114 Tholander, B. - An example of design of activated sludge plants with denitrification. Progr. in Water Techn. 8 (1977) 4/5 : 661 - 672.
- 115 Thomas, E.A. & Rai, H. - Betriebserfahrungen mit Phosphatelimination bei 10 kommunalen Kläranlagen im Kanton Zürich, 1969. Gas - Wasser - Abwasser 50 (1970) 7, 179 - 190.
- 116 Thomas, E.A. & Wildi, P. - The effectiveness of point sources nutrient removal. Proceedings of Symp. : the effectiveness of storage on water quality. Reading University, March 1975.
- 117 Trentelman, C.C.M. & Geurkink, H. - Simultaan defosfateren met kalk op de rwzi Enter, H₂O, 13 (1980) 1, 8-14.
- 118 Ulmgren, L. - Swedish experiences in chemical treatment of waste water. JWPCF, 47 (1975) 4 : 696 - 703
- 119 Valve, M. & Vuontela, J. - Ravinteiden poisto biologisessa puhdistuksessa. NBW rapport 1 (Engelse samenvatting), Finland, 1979.
- 120 Veiledning i driftsovervåking av kommunale renseanlegg. Nordfosk rapport nr. 4, Oslo, 1979.
- 121 Viitasalo, I. - Cadmium, copper, zinc, manganese and iron accumulation in cereal seeds during iron - containing sewage sludge fertilization. Presented at Symp. on management and control of heavy metals in the environment. Imperial College, London, 18-21 september, 1979.
- 122 Viitasalo, I. - Helsinki, Finland. Mondelinge mededeling, februari 1980.
- 123 Visscher, K., Dalen, R. van & Willems, T. - Vergelijkend onderzoek tussen defosfatering met ijzerchloride en met aluminiumbeits op de r.w.z.i. Elburg. H₂O, 11 (1978) 23 : 537 - 542.
- 124 Vråle, L. - Chemical precipitation of wastewater with lime and seawater. Prog. in Wat. Tech., 10 (1978) 5/6, 645 - 656.
- 125 Werner, W. - Untersuchungen zur Phosphatwirkung von Klärschlammen aus der chemische Abwasserreinigung in : Stand und Leistung agrikulturchemischer und agrarbiologischen Forschung, Sanderländers Verlag, Frankfurt, 1976.
- 126 Wiersma, D.J. - Kalk in de waterbehandeling. H₂O, 12 (1979) 12, 274-280.
- 127 Will & Co. - Leverancier chemicaliën, mondelinge mededeling, april 1980.
- 128 Wuhrmann, K. - Stickstoff- und Phosphorelimination. Ergebnisse im technischen Masstab. Eidg. Techn. Hochschule Zürich, Fortbildungskurs der EAWAG, 1964.

- 129 Zerres, H. - Mögliche Verfahren zur chemischen Fällung auf kommunalen Kläranlagen. Wasserwirtschaft, 67 (1977) 11 : 337 - 341.
- 130 Zuiveringsschap Drente - De Verwijdering van fosfaten uit afvalwater met behulp van ferrosulfaat en ferrichloride op de rioolwaterzuiveringsinstallatie te Gieten.
- 131 Zuiveringsschap Veluwe - Effluent verbetering op de r.w.z.i. Nijkerk door chemicalie dosering, 1978.
- 132 Zuiveringsschap West-Overijssel - Mondelinge mededeling, augustus 1979.

