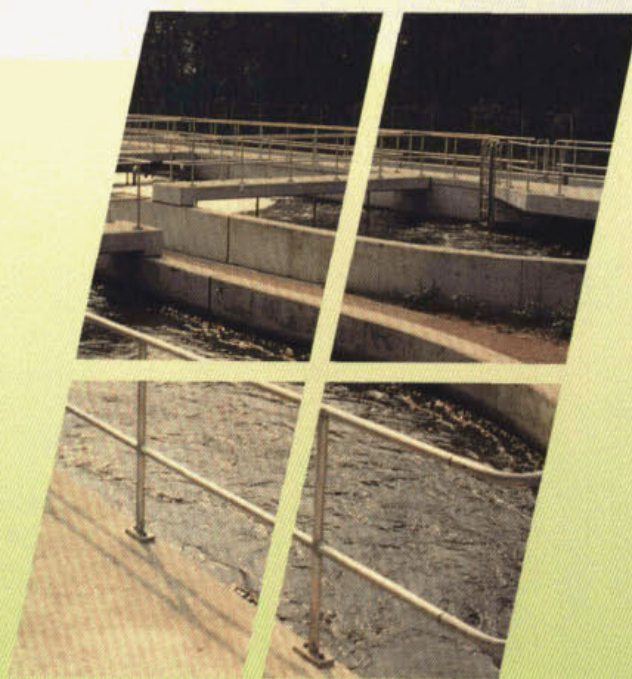


1993-06_handboek-chemische-P-verwijdering

Handboek chemische P-verwijdering



Programma PN-1992

stowa

Handboek chemische P-verwijdering

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

Publikaties en het publicatieoverzicht
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.

Programma PN-1992

stowa

Inhoudblz.

Inhoud	i
Ten geleide	v
SAMENVATTING	1
1 INLEIDING	3
2 ALGEMENE ASPECTEN	5
2.1 Wetgeving	5
2.1.1 effluent	5
2.1.2 slib	5
2.1.3 opslag van chemicaliën	6
2.2 Fosfaat in afvalwater	6
2.2.1 herkomst fosfaat	6
2.2.2 fosfaatvormen in afvalwater	7
2.2.3 specifieke influentgehalten	7
2.3 P-verwijdering in conventionele systemen	8
2.3.1 P-verwijdering in de voorbezinktank	8
2.3.2 P-verwijdering in de biologische zuivering	8
2.3.3 P-verwijdering in de nabezinktank	8
2.3.4 P-verwijdering over de gehele rwzi	9
3 PRINCIPES VAN CHEMISCHE P-VERWIJDERING	10
3.1 Uitvoeringsvormen van chemische precipitatie	10
3.1.1 voorprecipitatie	10
3.1.2 simultane precipitatie	10
3.1.4 nageschakelde technieken	11
3.1.5 chemische P-verwijdering in de deelstroom	11
3.2 Chemische aspecten van P-binding	12
3.2.1 P-verwijdering met metaalzouten	12
3.2.2 P-verwijdering met kalk	14
3.2.3 gebruikte chemicaliën	15
3.2.4 invloed op de pH	20
3.3 Bereikbare P-verwijdering	23
3.3.1 P-verwijdering met metaalzouten	23
3.3.2 P-verwijdering met kalk	24
3.4 Invloed op het zuiveringsproces	24
3.4.1 nitrificatie	24
3.4.3 denitrificatie	25
3.4.3 slibproductie	26
3.4.4 toevoer en verwijdering van metalen	26
3.5 Invloed op de slibverwerking	27
3.5.1 bezinking	27
3.5.2 indikking	27
3.5.3 ontwatering	28
3.5.4 slibstabilisatie	29
3.6 Verzouting van het effluent	29

3.7	Doseerinstallaties	29
3.7.1	metaalzouten	29
3.7.2	kalk	30
3.8	Doseerpunt	32
3.9	Chemicaliëndosering	32
3.9.1	sturing van het chemicaliëndebiet	32
3.9.2	de doseerpomp	32
3.10	Analytische aspecten	33
3.10.1	naflocculatie	33
3.10.2	invloed van hydraatwater op het gloeiverlies	33
4	VOORPRECIPITATIE	35
4.1	Functies van voorprecipitatie	35
4.2	Chemicaliën	35
4.3	Bereikbare P-verwijdering	35
4.3.1	Me/P-verhouding	35
4.3.2	chemicaliëndosering	36
4.3.3	oppervlaktebelasting van de voorbezinktank	36
4.3.4	P-verwijdering in de biologische zuivering en de nabezinktank	37
4.3.5	praktijkervaringen in Nederland	37
4.4	Invloed van voorprecipitatie op het zuiveringsproces	37
4.4.1	BZV-verwijdering	37
4.4.2	N-verwijdering in de voorbezinktank	38
4.4.3	nitrificatie	39
4.4.4	denitrificatie	39
4.4.5	slibproductie	40
4.5	Invloed van voorprecipitatie op de slibverwerking	40
4.5.1	bezinking	40
4.5.2	indikking	41
4.5.3	ontwatering	41
4.5.4	stabilisatie	41
4.6	Invloed van voorprecipitatie op de zoutlast van het effluent	41
4.7	Toepassingsmogelijkheden van voorprecipitatie in de praktijk	42
5	SIMULTANE PRECIPITATIE	43
5.1	Chemicaliën	43
5.2	Bereikbaar effluentgehalte P bij metaalzouten	43
5.2.1	Me/P-verhouding	43
5.2.2	praktijkervaringen in Nederland	46
5.3	Bereikbare P-verwijdering en chemicaliënverbruik bij kalk	48
5.3.1	bereikbare P-verwijdering	48
5.3.2	chemicaliënverbruik	49
5.3.3	praktijkervaringen in Nederland en Duitsland	49
5.4	Het doseerpunt	50
5.4.1	metaalzouten	50
5.4.2	kalk	50
5.5	Invloed van simultane precipitatie op het zuiveringsproces	50
5.5.1	nitrificatie	50
5.5.2	denitrificatie	51
5.5.3	zuurstofgehalte	51
5.5.4	slibproductie	51
5.6	Invloed van simultane precipitatie op de slibverwerking	53
5.6.1	bezinking	53

5.6.2	indikking	53
5.6.3	ontwatering	53
5.6.4	stabilisatie	53
5.7	Invloed van simultane precipitatie op de zoutlast van het effluent	54
5.8	Toepassingsmogelijkheden van simultane precipitatie in de praktijk	54
6	COMBINATIES VAN TECHNIEKEN	55
6.1	Voorprecipitatie en simultane precipitatie	55
6.2	Voorprecipitatie en naprecipitatie	55
6.3	Biologische en chemische P-verwijdering	55
6.3.1	Biologische P-verwijdering in de hoofdstroom	55
6.3.2	Biologische P-verwijdering in de deelstroom	55
7	KORRELREACTOR	56
7.1	Algemeen	56
7.2	Procesbeschrijving van de korrelreactor	56
7.3	Bereikbare P-verwijdering	57
7.3.1	chemicaliëndosering	57
7.3.2	praktijkervaringen in Nederland	57
7.4	Neveneffecten van de korrelreactor	59
7.4.1	verwijdering van andere componenten	59
7.4.2	extra zoutlast	59
7.4.3	slibverwerking	59
7.5	Afzet van het restprodukt	60
7.6	Dimensioneringsrichtlijnen	60
7.7	Toepassingsmogelijkheden van de korrelreactor in de praktijk	60
8	MAGNETISCHE P-VERWIJDERING	62
8.1	Algemeen	62
8.2	Procesbeschrijving van de magnetische P-verwijdering	62
8.3	Overzicht van de onderzoeken naar magnetische P-verwijdering	63
8.4	Bereikbare P-verwijdering	63
8.4.1	haalbare effluentkwaliteit	64
8.4.2	chemicaliëndosering	65
8.4.3	gehalte zwevende stof in de toevoer	65
8.4.4	bedrijfsvoering en technisch functioneren van de installatie	65
8.4.5	praktijkervaringen in Nederland	65
8.5	Neveneffecten van de magnetische P-verwijdering	66
8.5.1	verwijdering van andere componenten	66
8.5.2	extra zoutlast	67
8.5.3	slibverwerking	67
8.6	Afzet van het restprodukt	68
8.7	Dimensioneringsrichtlijnen	70
8.8	Toepassingsmogelijkheden van magnetische P-verwijdering in de praktijk	70
9	VLOKKINGSFILTRATIE	71
9.1	Algemeen	71
9.2	Procesbeschrijving van de vlokkingfiltratie	71
9.3	Bereikbare P-verwijdering	71
9.3.1	haalbare effluentkwaliteit	71
9.3.2	chemicaliëndosering	71
9.3.3	doseerpunt	72
9.3.4	gehalte zwevende stof in de toevoer	73

9.4	Neveneffecten van de vlokkingfiltratie	73
9.4.1	verwijdering van andere componenten	73
9.4.2	extra zoutlast	73
9.4.3	slibverwerking	73
9.4.4	spoelwater	74
9.5	Dimensioneringsrichtlijnen	74
9.6	Toepassingsmogelijkheden van vlokkingfiltratie in de praktijk	75
10	NAPRECIPITATIE	76
10.1	Algemeen	76
10.2	Bereikbare P-verwijdering	76
10.3	Invloed op de slibverwerking	77
10.3.1	slibproductie	77
10.3.2	bezinking	77
10.3.3	indikking	77
10.3.4	ontwatering	77
10.3.5	slibafzet	77
10.4	Toepassingsmogelijkheden van naprecipitatie in de praktijk	78
11	CHEMISCHE P-VERWIJDERING IN EEN DEELSTROOM	79
11.1	Algemeen	79
11.2	Chemische precipitatie bij biologische P-verwijdering in de deelstroom	79
11.2.1	basisopzet	79
11.2.2	bereikbare P-verwijdering	79
11.2.3	slibverwerking	80
11.2.4	toepassingsmogelijkheden in de praktijk	81
11.3	De korrelreactor	81
11.3.1	algemeen	81
11.3.2	bereikbare P-verwijdering	81
11.3.3	slibverwerking	83
11.3.4	dimensioneringsrichtlijnen	83
11.3.5	toepassingsmogelijkheden in de praktijk	83
11.4	Magnetische P-verwijdering	83
11.4.1	algemeen	83
11.4.2	bereikbare P-verwijdering	83
11.4.4	slibverwerking	84
11.4.4	toepassingsmogelijkheden in de praktijk	85
11.5	Chemische precipitatie in retourstromen	85
11.5.1	algemeen	85
11.5.2	bereikbare P-verwijdering	85
11.5.3	slibverwerking	87
11.5.4	toepassingsmogelijkheden in de praktijk	87
12	LITERATUUR	88
	Bijlage: lijst van gehanteerde begrippen/definities	98

Ten geleide

In 1990 werd het STORA-onderzoek naar de verwijdering van fosfaat en stikstof op rioolwaterzuiveringsinrichtingen geïntensiveerd en versneld. Doel van het speciaal hierop gerichte spoedprogramma "PN 1992" - dat van de zuiverende waterkwaliteitsbeheerders een extra onderzoeksinspanning van zeven miljoen gulden in drie jaar vraagt - is het elimineren van onzekerheden en knelpunten in de thans operationele methoden en technieken. Dit om de zuiverende deelnemers in de STOWA tijdig een voldoende beproefd instrumentarium te bieden om te kunnen voldoen aan de effluenteisen voor die stoffen in 1995 en later.

In dit kader paste het opstellen van een handboek chemische fosfaatverwijdering dat de laatste stand van de technieken geeft voor de chemische fosfaatverwijdering voor de Nederlandse situatie. Het thans voorliggende handboek geeft een overzicht van de achtergronden van de diverse technieken, de principes die er aan ten grondslag liggen, de verschillende uitvoeringsvormen, de werking en de mogelijke neveneffecten.

De werkzaamheden werden door het algemeen bestuur van de STOWA - op voorstel van de Stuurgroep PNS 1992* - opgedragen aan Witteveen en Bos Raadgevende Ingenieurs te Deventer (projectteam bestaande uit ir. P. de Jong, ir. E.H. Voors en drs. J.L.P.M. van der Pluijm).

De totstandkoming van het handboek werd begeleid door het STOWA-praktijkplatform "P- en N-verwijdering", waarin technologen van alle waterkwaliteitbeherende deelnemers in de STOWA zitting hadden.

Utrecht, september 1993

De directeur van de STOWA

drs. J.F. Noorthoorn van der Kruijff

* De Stuurgroep PNs 1992 die tot dit project adviseerde, bestond uit:
ir. R. den Engelse (voorzitter), ir. J. Boschloo, ir. C. Kerstens, ir. K.F. de Korte, ir. T. Meijer, ir. P.C. Stamperius, alsmede ir. A.H. Dirkzwager voor de coördinatie met het programma RWZI - 2000. Als technisch secretaris treedt op ir. P. de Jong van Witteveen + Bos Raadgevende Ingenieurs.

SAMENVATTING

Volgens de fosfaat-AMvB dienen de rwzi's in Nederland per 01-01-95 te voldoen aan de effluenteisen voor P-totaal van 2,0 of 1,0 mg P/l, afhankelijk van de grootte van de rwzi en het P-verwijderingsrendement binnen het totale beheersgebied. De meeste rwzi's moeten hiertoe worden aangepast. In dit handboek worden de chemische technieken beschreven, waarmee fosfaat vergaand uit het afvalwater kan worden verwijderd.

Voor chemische P-verwijdering komen diverse chemicaliën in aanmerking, waarvan ijzerzouten, aluminiumzouten en kalk de belangrijkste zijn. De meeste metaalzouten reageren zuur met water en verlagen derhalve de alkaliteit van het water. Kalkdosering werkt alkaliteitverhogend. De extra zoutlast in het effluent door metaalzoutdosering is afhankelijk van de doseerverhouding. Kalkdosering leidt niet tot een toename van de zoutlast in het effluent. Het chemicaliënverbruik en de extra slibproductie zijn bij metaalzouten in het algemeen geringer dan bij kalk. Hoewel weinig verschil in werking tussen aluminium en ijzer is gevonden, worden ijzerzouten in Nederland het meest toegepast. Kalkdosering is met name interessant bij gebruik in de deelstroom.

Bij chemische P-verwijdering kunnen geïntegreerde technieken (voorprecipitatie en simultane precipitatie) en nageschakelde technieken worden onderscheiden. Bij de geïntegreerde technieken worden de defosfateringschemicaliën toegediend op bestaande onderdelen van de zuiveringsinrichting, zoals de voorbezinktank bij voorprecipitatie of de aërietank bij simultane precipitatie.

Met voorprecipitatie is in Nederland pas de laatste jaren ervaring opgedaan op praktijkschaal. De doelstellingen van deze toepassingen liepen uiteen van stankbestrijding, ontlasting van de aërietank tot verdergaande P-verwijdering. In het algemeen werd geen gericht onderzoek gedaan naar de gecombineerde effecten van voorprecipitatie en vergaande N-totaalverwijdering. In de meeste gevallen werden met voorprecipitatie effluentgehalten P-totaal < 2,0 mg P/l en in sommige gevallen < 1,0 mg P/l gehaald. Door de extra BZV-verwijdering in de voorbezinktank wordt de aërietank ontlast en ontstaan doorgaans betere mogelijkheden voor nitrificatie. De denitrificatie komt daardoor echter in gevaar.

De extra netto verslibproductie door voorprecipitatie wordt geschat op 10% à 25%. Het primair slib bij voorprecipitatie bezinkt beter, maar dikt slechter in en ontwatert slechter dan normaal primair slib. Voorprecipitatie heeft geen invloed op de specifieke gasproductie bij vergisting van het primair slib.

Met simultane precipitatie bestaat in Nederland jarenlange ervaring. Recent is aangetoond dat de effluenteis 1,0 mg P-totaal/l met simultane precipitatie kan worden gehaald.

De extra chemisch-slibproductie door simultane precipitatie leidt bij een gelijkblijvend drogestofgehalte in de beluchting tot een kortere slibleeftijd. Hierdoor komen de nitrificatie en de denitrificatie in gevaar. Om dit te voorkomen moet de slibmassa evenredig met de extra slibproductie worden verhoogd, bijvoorbeeld door uitbreiding van de beluchting en/of verhoging van het drogestofgehalte. De extra netto verslibproductie door simultane precipitatie wordt geschat op 10% à 30% bij metaalzouten en 20% à 50% bij gebruik van kalk.

Simultane precipitatie heeft in het algemeen een gunstige invloed op de SVI. De indikking en ontwatering van het actief slib veranderen door simultane precipitatie met metaalzouten nauwelijks, en worden met kalk gunstig beïnvloed. De totale gasproductie bij vergisting van het actief slib wordt door simultane precipitatie niet merkbaar verlaagd bij voldoende verblijftijd in de gistingstank.

Bij de nageschakelde technieken vinden de chemicaliëndosering en de afscheiding van het fosfaatslib plaats in aparte proceseenheden, geplaatst na de nabezinktank. Nageschakelde technieken zijn kostbaarder en hebben afhankelijk van de uitvoering in het algemeen een groter ruimtebeslag dan de geïntegreerde technieken. Bij een goede zwevende-stofafscheiding zijn effluentgehalten P-totaal tot minder dan 0,5 mg P/l haalbaar.

Van de nageschakelde technieken is vlokingsfiltratie het meest interessant voor toepassing in

de hoofdstroom. Naprecipitatie is duurder dan vlokingsfiltratie en biedt door de moeizamer verlopende zwevende-stofverwijdering minder zekerheid op een laag effluentgehalte P-totaal. De korrelreactor komt het beste tot zijn recht bij de behandeling van stromen met een hoog P-gehalte, een lage alkaliteit en weinig fluctuaties in het debiet; dit maakt toepassing in de deelstroom het meest aantrekkelijk. Hetzelfde geldt voor magnetische separatie. De vlokafscheiding is bij magnetische separatie compacter uitgevoerd dan bij precipitatie met conventionele bezinking; daar staan hogere kosten en grotere storingsgevoeligheid tegenover.

1 INLEIDING

Het handboek chemische P-verwijdering geeft de huidige stand van de technologie weer van technieken voor chemische P-verwijdering in Nederland. Het geeft een overzicht van de achtergronden van de diverse technieken, de principes die er aan ten grondslag liggen, de verschillende uitvoeringsvormen en de werking en neveneffecten ervan. Hiermee wordt een basis verschaft voor de praktische toepassing van chemische P-verwijdering.

Het handboek chemische P-verwijdering maakt deel uit van het onderzoekprogramma PN-1992 van de STOWA. In het kader van dit programma zijn recentelijk diverse STOWA-publikaties verschenen. De inhoud van deze publikaties, voor zover van toepassing op de chemische P-verwijdering, is mede verwerkt in dit handboek. Daar waar dit voorkomt is een literatuurverwijzing naar de desbetreffende STOWA-publikatie opgenomen.

Een aantal van de verwerkte onderzoeken was specifiek gericht op chemische P-verwijdering. De uitkomsten zijn doorgaans zonder meer in de desbetreffende paragraaf van dit handboek opgenomen. Andere onderzoeken waren breder en meer inventariserend van opzet. De resultaten van deze onderzoeken zijn verspreid door het handboek opgenomen, waar mogelijk geactualiseerd en/of aangevuld.

In onderstaand schema is het bovenstaande samengevat.

Rapport	Literatuur Opgenomen in nummer dit rapport in:
Chemicaliën voor P- en N-verwijdering, marktanalyse	[123] § 3.2.3
Verstopping van beluchtingselementen, mogelijke relatie met simultane defosfatering?	[120] § 5.8
Verzouting van effluent door fosfaatverwijdering	[122] diverse paragrafen
Werking en neveneffecten van simultane defosfatering in actief-slibsystemen	[119] diverse paragrafen
Invloed van drinkwaterontharding op de P- en N-verwijdering uit afvalwater	[124] § 3.2.4
Simultane defosfatering met hoge Me/P-verhoudingen	[126] § 5.2.1
De invloed van ijzersulfaatdosering op de nitrificatiecapaciteit van actief slib bij simultane defosfatering	[129] § 3.10.2 en § 5.5.1

Biologische P-verwijdering komt in dit handboek niet aan de orde, aangezien het in de STOWA-publikaties [121] en [130] wordt behandeld. In § 6.4 van dit handboek wordt ingegaan op de invloed van chemische P-verwijdering op de biologische P-verwijdering.

De belangrijkste effecten van chemische P-verwijdering op de N-verwijdering betreffen het wegvangen van BZV bij voorprecipitatie, een verlaging van de slibleeftijd door de vorming van chemisch slib bij simultane precipitatie en een verlaging van de alkaliteit door zuur reagerende metaalzouten. In onderstaand schema zijn de belangrijkste effecten samengevat.

Beïnvloed proces	Beïnvloede parameter	Opgenomen in dit rapport in:
nitrificatie		
voorprecipitatie	BZV/N ↓ → nitrificatie ↑ uitspoelen chemisch slib naar AT → sibleeftijd ↓	§ 4.1, § 4.4.1, § 4.4.3 § 4.1, § 4.3.4
simultane precipitatie	alkaliteit ↓ (niet bij kalk) sibleeftijd ↓	§ 3.2.4, § 3.4.1 § 5.5.1
denitrificatie		
voorprecipitatie (of simultane precipitatie in eerste trap)	BZV/N ↓ → denitrificatie ↓	§ 3.4.3, § 4.1, § 4.4.1, § 4.4.4, § 5.5.2
simultane precipitatie	sibleeftijd ↓	§ 5.5.2
verwijdering N-totaal		
nageschakelde technieken	verwijdering N-gebonden	§ 7.7, § 8.6.2, § 9.5

2 ALGEMENE ASPECTEN

2.1 Wetgeving

2.1.1 *effluent*

Volgens het Rijn Actie Programma dient de totale fosfaatemissie naar de Rijn in 1995 te worden gehalveerd ten opzichte van de emissie in 1985. Als gevolg hiervan dient op korte termijn door veel Nederlandse rioolwaterzuiveringsinrichtingen (rwzi's) fosfaat vergaand uit het afvalwater te worden verwijderd.

De maximum toegestane effluentgehalten zijn vastgelegd in een Algemene Maatregel van Bestuur (Amvb), welke op 1 juli 1990 in werking is getreden. De verschillende grenswaarden uit de Amvb zijn in tabel 1 weergegeven.

Capaciteit (i.e.)	< 20.000	20.000 - 100.000	> 100.000
bestaande rwzi's^a			
tot 01-01-95	-	-	-
vanaf 01-01-95	2 ^b	2 ^b	1 ^b
nieuwe of uit te breiden rwzi's			
tot 01-01-95	-	2	1
vanaf 01-01-95	2 ^b	2	1

De effluenteisen P-totaal in mg P/l mogen tot 01-01-95 worden uitgedrukt in jaargemiddelde gehalte; na 01-01-95 gelden de eisen als voortschrijdend gemiddelde gehalte voor 10 opeenvolgende etmaalmonsters

^a hieronder vallen ook rwzi's die met minder dan 25% worden uitgebreid, en rwzi's die met meer dan 25% worden uitgebreid of nieuwgebouwde rwzi's, waarvoor vóór 01-07-89 een bouwvergunning in de zin van de Woningwet is aangevraagd

^b afwijking van de aangegeven grenswaarde toegestaan, indien het verwijderingsrendement op basis van P-vracht in het totale beheersgebied tenminste 75% is

Tabel 1: Maximum toegestane effluentgehalten P-totaal van rwzi's volgens de AMvB ^[109]

In de nota van toelichting van de AMvB wordt er reeds op gewezen, dat een eis op basis van het voortschrijdend gemiddelde gehalte over 10 opeenvolgende waarnemingen strenger uitwerkt dan een eis op basis van het jaargemiddelde gehalte. Daarom wordt aan nieuwe rwzi's van meer dan 20.000 i.e. enige ruimte geboden door het effluentgehalte P tot 1 januari 1995 te toetsen aan het jaargemiddelde gehalte.

De verhouding tussen voortschrijdend gemiddelde gehalte over 10 opeenvolgende waarnemingen en jaargemiddelde gehalte is onder andere afhankelijk van de lengte van de toetsingsperiode, het aantal monsters in die periode en de stabiliteit van het zuiveringsproces. In de praktijk varieert de verhouding tussen 1,0 en 2,5.^{[126],[137]}

2.1.2 *slib*

Sinds 01-01-93 is het Besluit kwaliteit en gebruik overige organische meststoffen (BOOM) in werking. Het BOOM regelt de kwaliteit van zuiveringsslib, compost en zwarte grond bij het verhandelen en gebruik. Tevens worden aan deze meststoffen gebruiksnormen opgelegd. Het belangrijkste aspect van het BOOM voor chemische P-verwijdering zijn de grenswaarden voor

zware metalen in het zuiveringsslib in relatie tot het gebruik van het slib; deze zijn weergegeven in tabel 2.

Component	Tot 01-01-95 mg Me/kg ds	Vanaf 01-01-95 mg Me/kg ds
cadmium	3,5	1,25
chroom	350	75
koper	425	75
kwik	3,5	0,75
nikkel	70	30
lood	300	100
zink	1.400	300
arseen	25	15

De drogestof dient minstens 50% organische stof of 25% zuurbindende waarde te hebben

Tabel 2: Maximumgehalte zware metalen in zuiveringsslib voor hergebruik volgens 'BOOM'^[11]

Met name de grenswaarden na 01-01-95 zijn dermate streng dat de mogelijkheden tot hergebruik van zuiveringsslib sterk verminderen. Hoe het gehalte zware metalen in zuiveringsslib verandert door chemische defosfatering hangt onder andere af van de doseerverhouding en de verontreiniging van de gebruikte chemicaliën.

Voor een nadere toelichting op de wetgeving inzake het gehalte zware metalen in zuiveringsslib wordt verwezen naar de literatuur.^[11]

2.1.3 opslag van chemicaliën

Overige wetgeving met betrekking tot chemische P-verwijdering betreft voornamelijk de opslag van de defosfateringschemicaliën. De opslag van de meeste defosfateringschemicaliën valt vanwege de aard van de chemicaliën (meestal sterk zuur of sterk basisch) onder de Wet Bodembescherming. Een vergunning in het kader van deze wet wordt verleend door de Provincie.

In aanvulling daarop kunnen voorwaarden worden gesteld aan de opslag van de chemicaliën in de Hinderwetvergunning, die in het algemeen door de gemeente wordt verleend. Richtlijnen voor de opslag van chemicaliën kunnen daarbij in eerste instantie worden aangetroffen in CPR 9-1, 9-2 en 15-1^{[2],[3],[4]}. Deze CPR's zijn met name toegesneden op de brandgevaarlijkheid van vloeibare aardolieproducten. Er kunnen derhalve aanvullende voorwaarden voor de opslag van de chemicaliën worden gesteld door de vergunningverlener. Dit betekent dat eisen aan de uitvoering van de opslag, zoals opvangvoorzieningen voor lekkage, van rwzi tot rwzi kunnen verschillen.

2.2 Fosfaat in afvalwater

2.2.1 herkomst fosfaat

Huishoudelijk afvalwater bevat fosfaat van menselijke herkomst, in de vorm van fecaliën, urine en voedselresten. Daarnaast komen fosfaten in het afvalwater door het gebruik van verschillende schoonmaakmiddelen. Hierbij dient te worden opgemerkt dat de textielwasmiddelen sinds begin 1990 in Nederland geheel fosfaatvrij zijn.

De fosfaatbelasting door industriële afvalwaterlozingen is afhankelijk van de soort industrie. Zo

bevat afvalwater afkomstig van de papierindustrie geen of weinig fosfaat. Water afkomstig van bijvoorbeeld zuivelbedrijven of aardappelverwerkende industrie bevat daarentegen veel fosfaat. Afhankelijk van de aangesloten industrieën zal het fosfaatgehalte dus kunnen afwijken van de gemiddelde situatie.

2.2.2 fosfaatvormen in afvalwater

Fosfaat komt in huishoudelijk afvalwater in een aantal vormen voor, waarvan de belangrijkste zijn:

- ortho-fosfaat;
 - * H_2PO_4^- (diwaterstoffosfaat)
 - HPO_4^{2-} (monowaterstoffosfaat)
- poly-fosfaat
 - * $\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$ (pyrofosfaat)
 - * $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_{10}^{2-}$ (tripolyfosfaat)
- organische fosfaten;
 - * suikers (glucose-fosfaat)
 - * lipiden (glycerol-fosfaat)
 - * proteïnen (fosforproteïnen)
- neergeslagen gebonden fosfaten;
 - * ijzer(III)fosfaat
 - calciumfosfaat
- fosforverbindingen vastgelegd in organismen en organische resten.

De opgeloste anorganische fosfaten (ortho-fosfaat en poly-fosfaat) vormen de belangrijkste componenten van het in huishoudelijk afvalwater aanwezige fosfaat. Poly-fosfaat en organisch gebonden fosfaat worden deels al in de riolering microbiologisch gehydrolyseerd tot ortho-fosfaat; deze omzetting gaat in meerdere of mindere mate verder in de zuivering. In het algemeen wordt aangenomen dat in laagbelaste actief-slibsystemen en oxydatiesloten deze omzetting compleet is. In hoger belaste installaties en oxydatiebedden zal de omzetting gedeeltelijk verlopen.

Voor de verhouding P-ortho/P-totaal in het influent zijn de volgende waarden gevonden: 0,44^[152]; 0,53^[46]; 0,68^[105]; 0,75^[33]. Hierbij dient te worden bedacht dat de bepaling van het gehalte P-ortho op verschillende wijze kan geschieden, zodat een directe vergelijking van deze getallen met enige voorzichtigheid dient te gebeuren. In § 3.10 wordt hierop nader ingegaan.

2.2.3 specifieke influentgehalten

Door de invoering van fosfaatvrije wasmiddelen is het fosfaatgehalte in het afvalwater in de loop der jaren afgenomen. In tabel 3 is hiervan een overzicht gegeven.

Influent	1981	1982	1983	1984	1985	1986	1987	1988	1989	1990	1991
mg P/l	15,0	16,0	14,1	13,3	14,6	14,3	13,6	10,4	10,6	9,1	8,9
g P/i.e.d	3,3	3,4	3,3	3,3	3,3	3,2	3,2	2,8	2,4	2,2	2,2
P/CZV (%)	2,6	2,6	2,4	2,4	2,4	2,4	2,3	1,9	1,7	1,5	1,5

Tabel 3: Verloop van enige globale influentwaarden P-totaal van de Nederlandse rwzi's van 1981-1991 volgens CBS-gegevens^{[22],[23],[24]}

Van 1983-1987 bedroeg het influentgehalte P-totaal gemiddeld 14 mg P/l. Na 1987 nam dit af en bedraagt sinds 1990 circa 9 mg P/l. De specifieke influentvracht P-totaal is gedaald van 3,3 g P/i.e.d in de begin jaren '80 tot 2,2 g P/i.e.d in 1991.

2.3 P-verwijdering in conventionele systemen

Ook zonder toediening van chemicaliën wordt er in diverse proceseenheden fosfaat verwijderd. In deze paragraaf wordt voor een rwzi zonder chemische (en biologische) P-verwijdering ingegaan op:

- de P-verwijdering in de voorbezinktank;
- de P-verwijdering in de biologische stap;
- de P-verwijdering in de nabezinktank.

2.3.1 *P-verwijdering in de voorbezinktank*

In de voorbezinktank wordt hoofdzakelijk P-gebonden verwijderd. Er worden sterk uiteenlopende verwijderingspercentages gemeld van 10%^[72], tot 30%^[68] van de influentvrucht. Deze getallen zijn gebaseerd op de situatie vóór de invoering van fosfaatvrije wasmiddelen. Het verwijderingspercentage is betrokken op de influentvrucht. Door de P-vrucht in retourstromen naar de voorbezinktank zal het verwijderingspercentage, betrokken op de feitelijke toevoer van de voorbezinktank, lager zijn. Bij het ontwerpen van rwzi's wordt de netto fosfaatverwijdering in de voorbezinktank doorgaans verwaarloosbaar geacht.

2.3.2 *P-verwijdering in de biologische zuivering*

De micro-organismen in de biologische zuivering hebben fosfaat nodig voor hun celopbouw en metabolisme. Daarom wordt in de biologische stap naast BZV tevens een hoeveelheid fosfaat door de micro-organismen opgenomen.

De P-verwijdering via de biomassa is afhankelijk van het P-gehalte in het slib en de slibaanwas. Het P-gehalte in actief slib betrokken op de drogestof is 10-30 mg P/g ds, ofwel 1-3% van de drogestof.^{[76],[137],[157]} Het gemiddelde P-gehalte in de drogestof bedroeg 2,2% in 1990.^[24] Bij een slibgehalte van 4 g ds/l en een slibbelasting van 0,05 kg BZV/kg ds.d. wordt circa 4,5 mg P/l langs biologische weg verwijderd, zonder aanvullende P-verwijdering.^[72] Dit getal geeft slechts een globale indicatie. Helmer^[58] gaat uit van 2-3 mg/l P-verwijdering in de biologische stap. In een tweetrapszuivering werd een natuurlijke P-verwijdering gevonden van 4 mg P/l in de eerste biologische trap en 0,5-1,0 mg P/l in de tweede biologische trap.^[77]

Omdat de biologische slibproductie afhankelijk is van de slibbelasting, zal bij hoger belaste systemen een groter deel van het fosfaat met het surplusslib worden afgevoerd dan bij zeer laag belaste systemen. Deze P-verwijdering kan op basis van de surplusslibproductie per rwzi en het gemiddelde P-gehalte van het surplusslib worden geschat.

Voor een ongestoorde voortgang van het biologische zuiveringsproces moet het P-gehalte in de toevoer naar de aëratieruimte minimaal 0,1-0,3 mg P/l bedragen.^[119] Daarnaast is voor een goed werkende biologische zuivering de BZV/P-verhouding van belang. Algemeen geldt, dat fosfaatlimitering pas optreedt bij BZV/P-verhoudingen groter dan 100 à 150.^{[27],[80],[138],[159]} Dit komt overeen met een gehalte P-ortho van 2 mg P/l^[138] of 1-2 mg P/l^[100] in de toevoer van de aëratieruimte. Deze waarden kunnen bij voorprecipitatie worden overschreden, maar dit kan worden voorkomen door verlaging van de doseerverhouding (zie ook figuur 15). Bij andere vormen van P-verwijdering zullen in het algemeen geen problemen ontstaan met de P-huishouding van de biomassa.

2.3.3 *P-verwijdering in de nabezinktank*

Bij een goed functionerende nabezinking is een effluentgehalte zwevende-stof van circa 8 mg/l haalbaar. Indien slibuitspoeling optreedt, kunnen gehalten van meer dan 30 mg/l voorkomen. In figuur 19 is het effluentgehalte P-totaal uitgezet tegen het effluentgehalte zwevende stof bij verschillende gewichtspercentages P in de zwevende stof. Uit deze figuur blijkt, dat bij een te hoog effluentgehalte zwevende-stof de AMvB-fosfaateisen worden overschreden. In de onder-

staande tabel wordt een getallenvoorbeeld gegeven.

P-ortho	0,5	mg P/l
zwevende stof	20	mg ds/l
P-gehalte in de zwevende stof	0,03	mg P/mg ds
P-gebonden = $20 \cdot 0,03$	0,6	mg P/l
P-totaal = $0,5 + 0,6$	1,1	mg P/l

Tabel 4: Getallenvoorbeeld van de bijdragen P-ortho en P-gebonden aan het effluentgehalte P-totaal

Uit de berekening in tabel 4 blijkt dat bij 0,5 mg P-ortho/l, 3% P in het slib en 20 mg ds/l in het effluent de grenswaarde P-totaal van 1 mg P/l wordt overschreden. Aan de effluenteis P-totaal van 2 mg P/l kan bij hetzelfde gehalte P in de zwevende stof worden voldaan tot een zwevende-stofgehalte van maximaal 50 mg ds/l.

2.3.4 P-verwijdering over de gehele rwzi

De P-verwijdering over een gehele rwzi zonder chemicaliëndosering bedraagt, onder andere afhankelijk van het type rwzi, circa 30-70% van de influentvracht P-totaal. Uit CBS-gegevens over 1990 kunnen de volgende gemiddelde waarden worden berekend.^[24]

- influentvracht P-totaal : 2,2 g P/i.e.d
- slibproductie : 53,5 g ds/i.e.d
- P-gehalte slib : 2,2 %
- afvoer P-totaal via slib : 1,2 g P/i.e.d

In bovenstaand rekenvoorbeeld wordt gemiddeld 55% van de influentvracht P-totaal via het spuislib verwijderd. Deze waarde is goed in overeenstemming met in de literatuur vermelde waarden.^{[119],[139]}

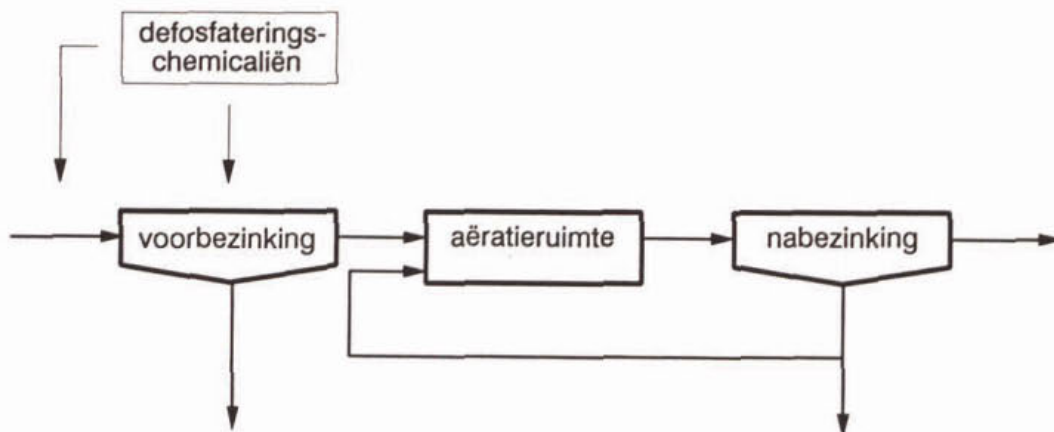
3 PRINCIPES VAN CHEMISCHE P-VERWIJDERING

3.1 Uitvoeringsvormen van chemische P-verwijdering

Bij de chemische P-verwijdering wordt fosfaat gebonden met meerwaardige metaalionen tot een onoplosbaar complex. De metaalionen worden in de vorm van ijzerzouten, aluminiumzouten of kalk gedoseerd. De dosering kan op verschillende plaatsen in de zuivering plaatsvinden.

3.1.1 *voorprecipitatie*

Bij de voorprecipitatie (figuur 1) worden de chemicaliën voor of in de voorbezinktank gedoseerd, zodat het gevormde fosfaatslib samen met het primair slib sedimenteert en wordt afgevoerd.



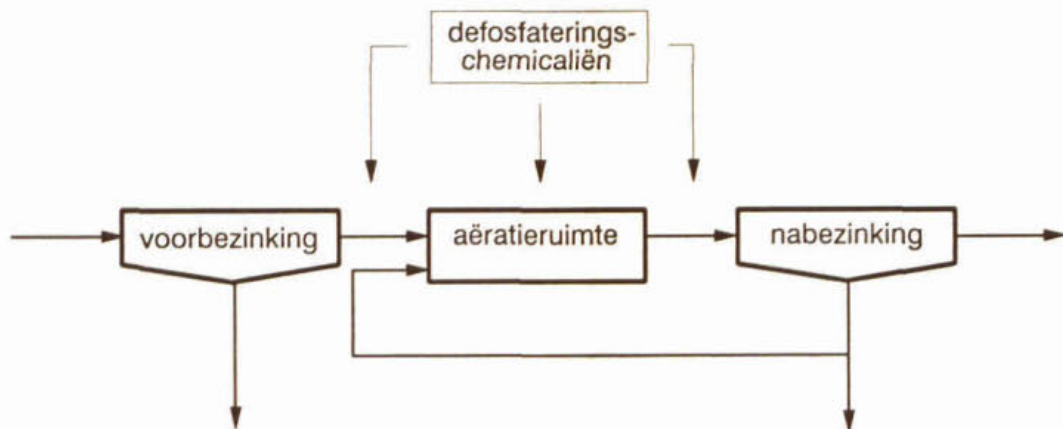
Figuur 1: Voorprecipitatie

Voor de chemicaliëndosering wordt soms gebruik gemaakt van een apart mengbassin, maar vaker vindt de dosering plaats in de zandvang of de toevoer van de voorbezinktank zelf.

Bij de voorprecipitatie mag niet al het fosfaat worden verwijderd, omdat het slib in de biologische trap nog fosfaat nodig heeft voor groei en stofwisseling. Het effluentgehalte P is mede afhankelijk van de P-verwijdering in de biologische zuivering.

3.1.2 *simultane precipitatie*

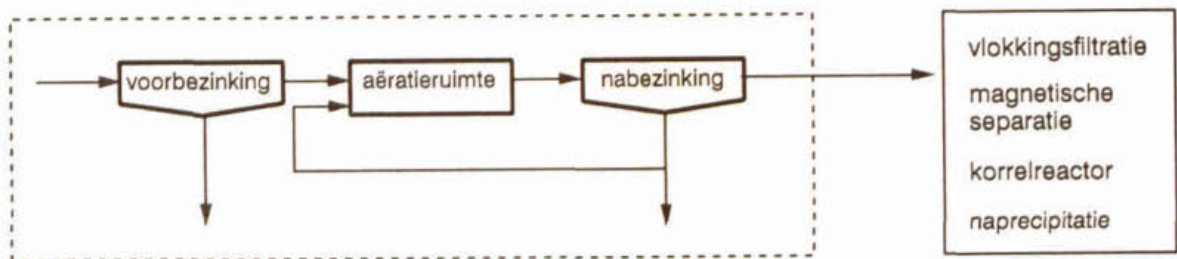
Bij simultane precipitatie (figuur 2) vindt de fosfaatbinding plaats in de aëratieruimte en/of de nabezinking. Het chemische fosfaatslib dat ontstaat, wordt te zamen met het surplusslib in de nabezinktank verwijderd. De chemicaliën kunnen worden gedoseerd in de toevoer van de aëratieruimte, in de aëratieruimte zelf, in de afloop van de aëratieruimte of in het retourslibcircuit.



Figuur 2: Simultane precipitatie

3.1.3 *nageschakelde technieken*

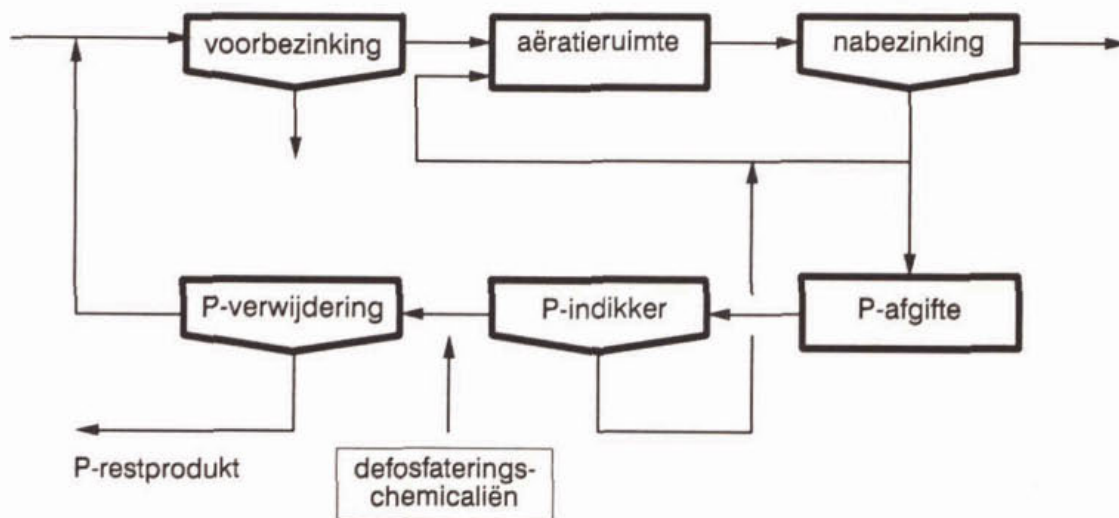
Met nageschakelde technieken kan het effluentgehalte fosfaat van de rwzi verder worden verlaagd (figuur 3, 4). Nageschakelde technieken zijn in principe toepasbaar voor alle rwzi's, waarbij niet hoeft te worden ingegrepen in het bestaande zuiveringsproces. Wanneer naast P-ortho tevens zwevende stof wordt verwijderd, kan het effluentgehalte P-totaal worden verlaagd tot minder dan 0,5 mg P/l. Een algemeen nadeel van nageschakelde technieken is dat er procesonderdelen moeten worden bijgebouwd, hetgeen leidt tot extra ruimtebeslag en kosten.



Figuur 3: Nageschakelde technieken

3.1.4 *chemische P-verwijdering in de deelstroom*

Bij biologische P-verwijdering in de deelstroom komt een kleine, fosfaatrijke waterstroom vrij, die langs chemische weg van fosfaat wordt ontdaan (figuur 4). Hiervoor komen precipitatie, magnetische separatie en verwijdering met een korrelreactor in aanmerking. De principes zijn vergelijkbaar met de hoofdstroomtoepassing, de debieten en P-gehalten zijn afwijkend.



Figuur 4: Chemische P-verwijdering in de deelstroom

3.2 Chemische aspecten van P-binding

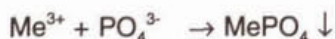
3.2.1 *P-verwijdering met metaalzouten*

Bij chemische P-verwijdering met ijzer- en aluminiumzouten zijn vier soorten reacties van belang^[100]:

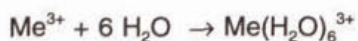
- precipitatiereacties met fosfaationen;
- reacties met water en hydroxylionen;
- polymerisatiereacties tot meerwaardige kernen;
- reacties met andere ionen.

In figuur 5 is een overzicht van de eerste drie soorten reacties gegeven.

Een deel van de toegediende chemicaliën slaat neer als fosfaat:



Het grootste deel van de resterende chemicaliën reageert met water tot een gehydrateerd complex:

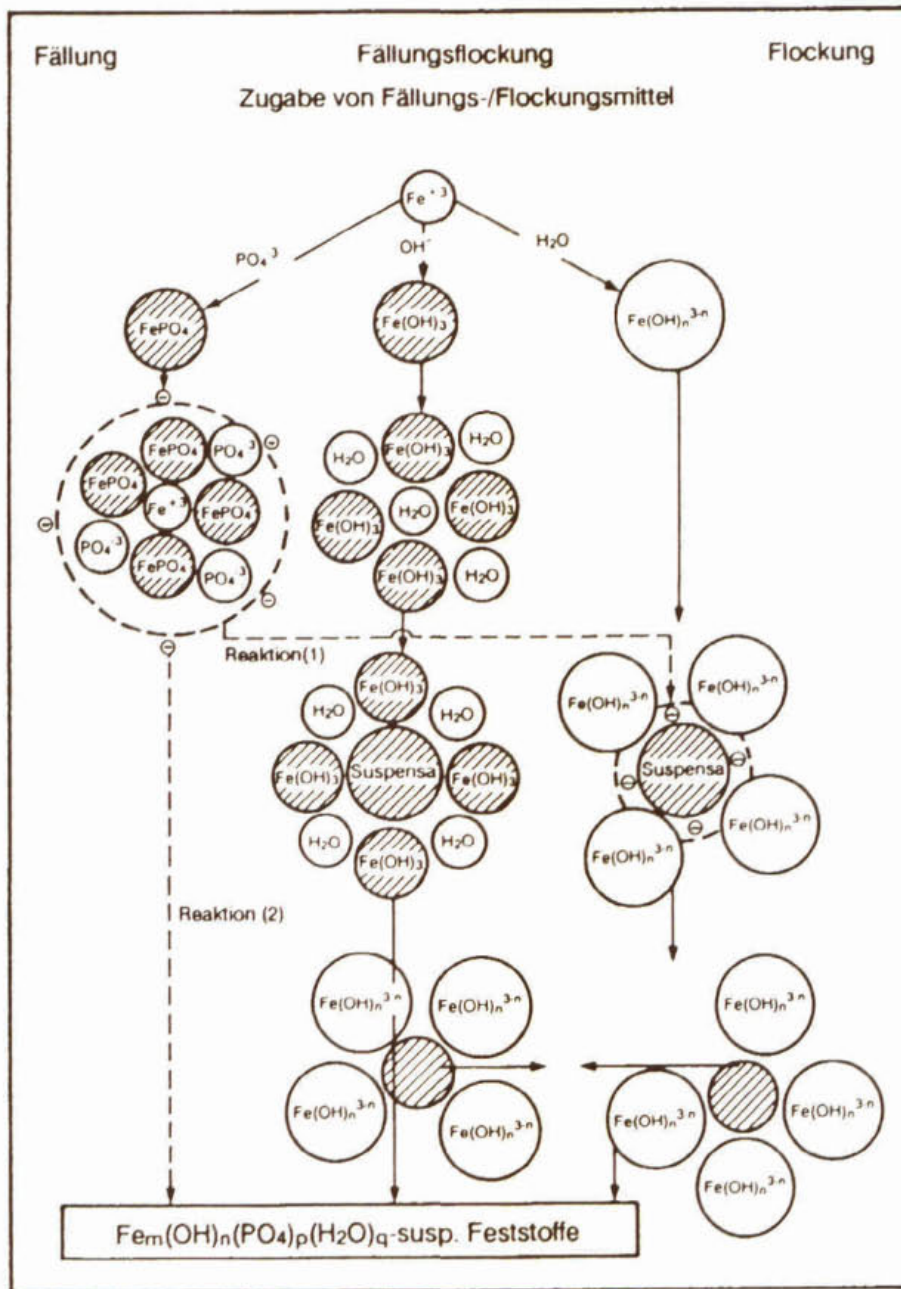


Dit complex reageert verder onder afsplitsing van H⁺-ionen:



Onder afsplitsing van water en H⁺-ionen groeien de metaalhydroxycomplexen aaneen tot de zogenaamde meerwaardige kernen, zoals Al₆(OH)₁₅³⁺, Al₈(OH)₂₀⁴⁺, of Fe₂(OH)₂⁴⁺. Dit wordt polymerisatie genoemd. Er ontstaat een driedimensionale matrix die, afhankelijk van de pH, in het algemeen positief geladen is.

Dergelijke meerwaardige kernen kunnen verscheidene negatief geladen colloïdale deeltjes aan zich hechten; de colloïdale deeltjes worden gedestabiliseerd en klonteren samen.



Figuur 5: Reactiemechanismen van flocculatie met een ijzerzout^[49]

Een deel van de positieve lading van de metaalionen wordt bij bovengenoemde reacties gebruikt voor het binden van OH^- -ionen, zodat minder ladingsplaatsen beschikbaar zijn voor de adsorptie van fosfaat. In het algemeen geldt dat de fractie van de gedoseerde metaal-ionen die tot hydroxyden of hydroxycomplexen reageert groter is naarmate de doseerverhouding groter is en het fosfaatgehalte lager.

Door het vrijkomen van H^+ -ionen bij de reacties met water wordt de buffercapaciteit van het water verlaagd, zie § 3.2.4 en [124].

De precipitatiereacties vergroten de slibproductie. Hydroxyden hebben in het algemeen een gunstige invloed op de vlokvorming, maar leiden tevens tot een volumineuzer en meer waterrijk slib.

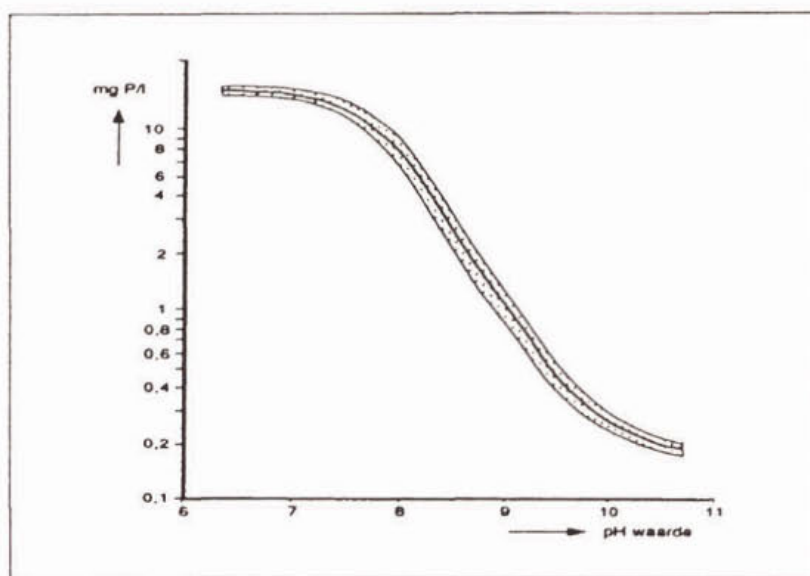
De belangrijkste nevenreactie is die van ijzorzouten met sulfide tot ijzersulfide, FeS . De overige reacties spelen een minder grote rol.^[13]

Samengevat vindt de P-binding plaats via twee mechanismen. Een deel van de fosfaationen wordt neergeslagen als metaalfosfaat. Daarnaast worden fosfaationen gebonden aan meerwaardige kernen die neerslaan en in het slib terecht komen.

Een deel van de defosfateringschemicaliën wordt niet benut voor de P-verwijdering, hetzij door nevenreacties (bijvoorbeeld de vorming van ijzersulfide), hetzij doordat de meerwaardige kernen geen fosfaat binden maar slechts bijdragen aan zwevende-stof- en BZV-verwijdering. Welke fractie van de gedoseerde chemicaliën wordt benut voor de P-verwijdering verschilt per situatie, en is onder andere afhankelijk van de doseerverhouding, de pH van het afvalwater, het sulfidegehalte van het afvalwater en de menging bij het doseerpunt.

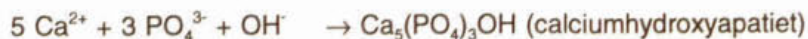
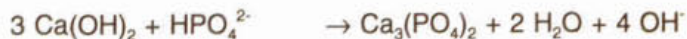
3.2.2 P-verwijdering met kalk

P-verwijdering met kalk berust op het neerslaan van calciumhydroxyfosfaat. De vorming van dit complex wordt in de eerste plaats bepaald door de pH. In figuur 6 is het effluentgehalte P-totaal als functie van de pH van het effluent weergegeven. Calciumhydroxyfosfaat slaat neer bij een pH hoger dan 8. Het hoofdoel van de kalkdosering is dan ook het verhogen van de pH; de te doseren hoeveelheid calcium speelt een ondergeschikte rol.



Figuur 6: Effluentgehalte P-totaal als functie van de pH^[72]

De volgende reacties kunnen optreden:



Als nevenreactie bij de hoge pH wordt CO_2 gebonden tot bicarbonaat en carbonaat:



Bij $\text{pH} > 9,5$ wordt calciet gevormd:



Eenzijds geeft calciet een verdergaande P-verwijdering, omdat de calcietkristallen als kristallisatiekernen fungeren voor fosfaatneerslagen. Anderzijds neemt hierdoor de slibproductie toe.^{[40],[53],[76],[97],[119]}

3.2.3 gebruikte chemicaliën

De chemicaliën die in de praktijk worden toegepast bij chemische defosfatering kunnen worden onderverdeeld in:

- ijzerzouten;
- aluminiumzouten;
- kalkprodukten;
- natronloog;
- magnesiumhydroxyde.

Ijzerzouten

De belangrijkste handelsprodukten zijn:

- ijzer(III)chloride:
 - chemische formule: FeCl_3 ;
 - * aanvoer in vloeibare vorm (33 of 41 gewichtsprocenten) per tankauto;
 - soortelijke massa van de oplossing: 1.430 kg/m^3 ;
 - ijzergehalte van de 41%-ige oplossing: $203 \text{ kg Fe}^{3+}/\text{m}^3$;
 - pH van de oplossing: < 1 ;
 - * vriespunt van de oplossing: $- 12 \text{ }^\circ\text{C}$;
 - geschikte constructiematerialen: kunststoffen, zoals PVC, glasvezelversterkte polyesterharsen, poly-ethyleen, poly-propyleen, glas en keramiek (geen metalen of metaallegeringen).
- ijzer(III)chloridesulfaat:
 - * chemische formule: FeClSO_4 ;
 - * aanvoer in vloeibare vorm (41 gewichtsprocenten) per tankauto;
 - soortelijke massa van de oplossing: 1.520 kg/m^3 ;
 - ijzergehalte van de oplossing: $188 \text{ kg Fe}^{3+}/\text{m}^3$;
 - * pH van de oplossing: < 1 ;
 - * vriespunt van de oplossing: $- 50 \text{ }^\circ\text{C}$;
 - constructiematerialen voor opslagtanks: kunststoffen;
 - constructiematerialen voor mengers, pompen, afsluiters en transportleidingen: kunststoffen.

- ijzer(II)sulfaat:
 - chemische formule: $\text{FeSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;
 - * aanvoer als kristallijn zout ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) per kipper à 25 ton;
 - soortelijke stortmassa van het kristallijne zout: 1.000 kg/m^3 ;
 - soortelijke onderwatermassa van het kristallijne zout: 1.900 kg/m^3 ;
 - ijzergehalte in het kristallijne zout: $178 \text{ kg Fe}^{2+}/\text{ton}$;
 - verwerking van het zout: bereiden van een verzadigde oplossing in water;
 - * oplosbaarheid van het zout in water bij $10 \text{ }^\circ\text{C}$: $71 \text{ kg Fe}^{2+}/\text{m}^3$;
 - * soortelijke massa van de verzadigde oplossing bij $10 \text{ }^\circ\text{C}$: 1.200 kg/m^3 ;
 - * pH van de verzadigde oplossing: 2;
 - vriespunt van de oplossing: -2°C , onafhankelijk van de concentratie;
 - * constructiematerialen voor oploskelders: kunststoffen, of beton dat gecoat is of van een kunststof beplating is voorzien;
 - constructiematerialen voor mengers, pompen, afsluiters en transportleidingen: RVS 316 of kunststof;
 - om kristallisatie te voorkomen wordt direct na de doseerpomp verdunningswater toegevoegd aan de verzadigde oplossing.

Ijzersulfaat is leverbaar in diverse kwaliteiten. Ijzersulfaat met een laag hydraatwateraandeel ($\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ en $\text{FeSO}_4 \cdot 6-7\text{H}_2\text{O}$) wordt als droog granulaat geleverd en verklont niet ('free-flowing', of 'rieselfähig'). $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ met naast het hydraatwater 2-6 gewichtsprocenten aanhangend water is een vochtig zout (sneeuw kristallen) dat kan verklonten.

In een aantal bedrijfstakken komen ijzerhoudende afvalstoffen vrij. De belangrijkste hiervan zijn:

- ijzer(II)chloride:
 - chemische formule: $\text{FeCl}_2 + \text{AlCl}_3$;
 - aanvoer in vloeibare vorm (23 gewichtsprocenten) per tankauto;
 - * ijzergehalte van de oplossing: $65 \text{ kg Fe}/\text{m}^3$;
 - aluminiumgehalte van de oplossing: $4,5 \text{ kg Al}/\text{m}^3$;
 - chroomgehalte van de oplossing: $< 1,1 \text{ kg Cr}/\text{m}^3$;
 - soortelijke massa van de oplossing: 1.320 kg/m^3 ;
 - * vriespunt van de oplossing: circa -10°C ;
 - pH van de oplossing: < 1 ;
 - * constructiematerialen voor opslagtanks: alle kunststoffen behalve polyamide;
- ijzerhoudend slib afkomstig van de zuivering van grondwater of oppervlaktewater ('drinkwaterslib'):
 - De samenstelling van drinkwaterslib is sterk produktielokatie-afhankelijk.^[67] De belangrijkste componenten zijn doorgaans Fe, Mn, Ca, Al en Mg, voornamelijk in de vorm van hydroxyden.
 - Het arseengehalte van drinkwaterslib ligt vaak boven de BACA-grenswaarde^[110], en het slib dient op grond daarvan als chemisch afval te worden behandeld. In principe bestaat de mogelijkheid om bij het ministerie van VROM een niet-van-toepassing-verklaring aan te vragen.^[106] Een andere mogelijkheid is het verwijderen van arseen uit het drinkwaterslib.^[57]

Aluminiumzouten

Bij chemische P-verwijdering worden zowel aluminiumhoudende handelsprodukten toegepast als industriële afvalprodukten die aluminium bevatten. Handelsprodukten zijn:

- aluminiumsulfaat:
 - * chemische formule: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;
 - verschijningsvorm: wit poeder;

- soortelijke stortmassa: 1.000 kg/m³
 - aluminiumgehalte als Al³⁺: 9 gewichtsprocenten;
- aluminiumchloride:
 - * chemische formule: AlCl₃·nH₂O
 - * verschijningsvorm: kleurloze, heldere oplossing (30 gewichtsprocenten);
 - * soortelijke massa van de oplossing: 1.300 kg/m³;
 - pH van de oplossing: 0,2;
 - * vriespunt van de oplossing: - 20°C
 - aanvoer per tankauto.
 - PAC's, dit zijn geprepolymeriseerde aluminiumchloriden die zowel in vloeibare als in granulaire vorm op de markt worden gebracht:
 - vloeibare PAC's:
 - . soortelijke massa: 1.200 à 1.300 kg/m³;
 - . aluminiumgehalte als Al³⁺: 5 tot 8 gewichtsprocenten;
 - * granulaire PAC's:
 - . soortelijke stortmassa: 1.000 kg/m³;
 - . aluminiumgehalte als Al³⁺: 8 gewichtsprocenten.
 - alton:
 - * oplossing van Al₂O₃ in natronloog;
 - concentratie: 96 kg Al³⁺/m³.
 - natriumaluminaat:
 - chemische formule: NaAlO₂;
 - aanvoer als vast product;
 - aluminiumgehalte als Al³⁺: 28-29 gewichtsprocenten.
 - AVR:
 - chemische formule: Al₂(SO₄)₃·nH₂O + Fe₂(SO₄)₃·mH₂O;
 - aanvoer als vast granulaair product;
 - soortelijke stortmassa van het granulaair product: 1.000 kg/m³;
 - concentratie aluminium van het granulaair product: 72 g Al³⁺/kg;
 - concentratie ijzer van het granulaair product: 31 g Fe³⁺/kg.

De vloeibare industriële aluminiumhoudende afvalstoffen hebben een zeer gevarieerde samenstelling afhankelijk van de herkomst.

Kalkprodukten

Bij chemische P-verwijdering met kalkprodukten kan zowel ongebluste kalk, gebluste kalk als kalkmelk worden toegepast. Hoewel het begrip 'kalk' strikt genomen calciumcarbonaat (CaCO₃) behelst, wordt 'kalk' in dit rapport uitsluitend gebruikt voor de aanduiding van één van de drie volgende chemicaliën (welke strikt genomen dus kalkprodukten zijn):

- ongebluste kalk:
 - * chemische formule: CaO;
 - * verschijningsvorm: wit poeder;
 - * soortelijke stortmassa handelsproduct: 900-1.100 kg/m³.
- gebluste kalk:
 - chemische formule: Ca(OH)₂;
 - verschijningsvorm: wit poeder;

- geleverd per tankauto;
 - soortelijke stortmassa handelsprodukt: 300-500 kg/m³;
- kalkmelk:
- oplossing/suspensie van 15%-40% Ca(OH)₂ in water;
 - geleverd per tankauto;
 - * soortelijke stortmassa handelsprodukt: 1.100-1.250 kg/m³.

Er zijn verschillende soorten kalk op de markt die verschillen qua samenstelling en qua bewerking, bijvoorbeeld de maalgraad.

Per eenheid calcium heeft ongebluste kalk de laagste aankoopprijs. Er moet echter wel geïnvesteerd worden in de blusapparatuur. Als richtlijn kan worden aangehouden dat bij een verbruik van 100 à 200 ton produkt per jaar de directe inkoop van kalkmelk voordeliger is. Bij een jaarlijks verbruik van 200 à 500 ton produkt kan het voordeligst gebluste kalk worden ingekocht waarvan ter plaatse een suspensie wordt aangemaakt. Bij een jaarlijks verbruik van meer dan 500 ton produkt is het meestal lonend om blusapparatuur te installeren. Het verloop van het blusproces is sterk afhankelijk van de kwaliteit van de kalk, de blusapparatuur, het aanmaakwater en de bedrijfsvoering.^[97]

Natronloog

- natronloog:
- chemische formule: Na(OH);
 - * aanvoer als 33%-ige oplossing;
 - dichtheid van de 33%-ige oplossing: 1.330 kg/m³;
 - stolpunt van de 33%-ige oplossing: circa -10°C;
 - * pH van de 33%-ige oplossing > 14;
 - de viscositeit van de 33%-ige oplossing bij 20°C is 19x die van water;
 - constructiematerialen: RVS, geen glas;
 - verbindingmaterialen: rubber, neopreen.

Natronloog kan in diverse aanvoerconcentraties worden geleverd. In verband met de verpomikbaarheid kan verdunning van sterk geconcentreerde oplossingen noodzakelijk zijn.

Magnesiumhydroxyde

- magnesiumhydroxyde:
- chemische formule: Mg(OH)₂
 - * aanvoer als 50%-ige suspensie
 - dichtheid van de 50%-ige oplossing: 1.400 kg/m³;

Enkele keuze-aspecten van de diverse chemicaliën

IJzer(II)sulfaat is relatief goedkoop. Omdat het ijzer tot Fe³⁺ geoxydeerd moet worden, kan ferrosulfaat alleen bij simultane precipitatie worden toegepast. Bij andere toepassingen kan de installatie van een oxydatie-eenheid worden overwogen. Afhankelijk van het ijzerverbruik kan dit voordeliger zijn dan de directe inkoop van ijzerchloride.

IJzer(II)chloride is qua prijs vergelijkbaar met ijzersulfaat en vraagt door de aanvoer in opgeloste vorm lagere investeringskosten dan ijzersulfaat. Vanwege het hoge chroomgehalte is ijzer(II)chloride ongeschikt voor toepassing in de rioolwaterzuivering bij hergebruik van het zuiveringsslib. Uitgaande van storten kan ijzerchloride toepasbaar worden, omdat de grenswaarde voor chemisch afval zeer waarschijnlijk niet wordt gehaald (WCA-grenswaarde: 5 g Cr/kg ds; chroomgehalte in de ijzer(II)chloride-oplossing < 1,5 g Cr/kg).^[110] Op de toxische invloed van zware metalen op de zuiveringsprocessen wordt ingegaan in § 3.4.4.

Volgens STOWA-onderzoek^[123] werd op korte termijn een tekort aan ijzerchloride verwacht met een prijsstijging als gevolg. Recente informatie duidt erop dat diverse leveranciers dit dreigende tekort hebben gesignaleerd en de productiecapaciteit voor ijzerchloride gaan uitbreiden. Afgezien van de marktsituatie is ijzerchloride duurder dan ijzersulfaat. Er hoeft echter niet te worden geïnvesteerd in een aanmaak- en oplosinstallatie. Verder is het ruimtebeslag van een ijzerchloridetank relatief gering.

Het onderzoek naar de toepassingsmogelijkheden van drinkwaterslib voor chemische P-verwijdering loopt nog. De voornaamste knelpunten zijn de kosten voor opwerking van het produkt (ontwateren, aanzuren, ontarsenen), de kosten voor transport en de vooralsnog onvoldoende gecoördineerde afzet van het drinkwaterslib. Bij lage arseengehalten in het slib of indien een niet-van-toepassing-verklaring kan worden verkregen is drinkwaterslib direct toepasbaar voor defosfatering.

Bij het gebruik van aluminiumzouten kan aluminium in het milieu terecht komen, hetgeen wegens de toxiciteit van aluminium onder bepaalde condities ongewenst kan zijn; hiervoor bestaan (nog) geen wettelijke normen. Een voordeel van het gebruik van aluminiumzouten is dat het vaak een gunstige invloed op de SVI heeft.^{[61],[65]} Aluminium-hydroxydeslib is echter moeilijk te ontwateren.

Geprepolymeriseerde aluminiumzouten zoals PAC's zijn verkrijgbaar in diverse polymerisatiegraden en met of zonder sulfaat als tegenion. Over de invloed van de polymerisatiegraad en het tegenion op de zwevende-stofverwijdering en het restgehalte aluminium bestaat in de literatuur geen eenduidigheid.^[37] Bij een hogere polymerisatiegraad zou de precipitatie van fosfaten afnemen.^{[31],[44]}

Precipitatie met kalk leidt in het algemeen tot een volumineus slib, dat evenwel goed te ontwateren is. Bij het gebruik van kalk moet een grote toename van de slibproductie worden verwacht.

Een belangrijk verschil tussen zure metaalzouten en kalk is hun effect op de buffercapaciteit en eventueel de pH van het afvalwater, zie § 3.2.4.

Precipitatie met kalk leidt niet tot een toename van de zoutvracht in het effluent, in tegenstelling tot het gebruik van metaalzouten (en natronloog).

Omdat de kalkdosering primair is gericht op het bereiken van een bepaalde pH, is de doseerverhouding onafhankelijk van het P-gehalte. Dit betekent dat kalkdosering alleen interessant wordt bij hoge P-gehalten.

Daarnaast is het kalkverbruik geringer bij een laag bicarbonaatgehalte van het afvalwater.

Natronloog heeft als voordeel ten opzichte van kalk dat de vorming van calcië (CaCO₃) achterwege blijft, zodat de chemisch-slibproductie lager is. De P-verwijdering is dan minder volledig door de afwezigheid van kristallisatiekernen in de vorm van calciëkristallen. Dit is voornamelijk van toepassing op voorprecipitatie bij pH > 9,0, overeenkomend met de pK-waarde van calcië. Bij lagere pH-waarden speelt calciëvorming een minder belangrijke rol. Bij simultane precipitatie heeft het calcië een gunstige invloed op het P-verwijderingsproces.

De prijs van natronloog is aanzienlijk hoger dan die van kalk. Als alternatief voor natronloog komt magnesiumhydroxyde in aanmerking. Met dit laatste produkt bestaat nog geen ervaring op praktijkschaal.

De bovengenoemde argumenten kunnen een eerste aanzet geven tot de keuze voor bepaalde defosfateringschemicaliën. Daarnaast spelen bij deze keuze de volgende factoren een grote rol:

- de prijs van de chemicaliën;
- de beschikbaarheid van de chemicaliën, met name van industriële afvalstoffen;
- de samenstelling van het influent (alkaliteit, hardheid, sulfidegehalte, zwevende-stofgehalte);

- de doseerlocatie (voorprecipitatie of simultane precipitatie);
- overige doelstellingen behalve P-verwijdering zoals sulfideverwijdering en zwevende-stofverwijdering (met name van belang bij voorprecipitatie);
- het effect van de chemicaliëndosering op de SVI;
- het effect van de chemicaliëndosering op zuiveringsprocessen zoals de nitrificatie;
- toename van de zoutlast door de chemicaliëndosering;
- toename van de slibproductie door de chemicaliëndosering;
- invloed van de chemicaliëndosering op de slibsamenvatting in relatie tot de slibverwerking (hergebruik of stort).

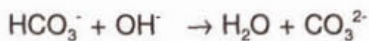
3.2.4 invloed op de pH

De pH van afvalwater wordt gebufferd door de alkaliteit, ofwel de concentratie bicarbonaat (HCO_3^-), die voor een groot deel afhankelijk is van de hardheid. Daarnaast wordt de alkaliteit van afvalwater ook bepaald door de samenstelling van eventueel geloosd industrieel afvalwater (bijvoorbeeld uit de zuivelindustrie) en processen die op de zuivering plaatsvinden zoals slibontwatering met kalk (retourstromen).

Bij defosfateren met metaalzouten komen doorgaans H^+ -ionen vrij (zie § 3.2.1); ook bij het nitrificatieproces is dit het geval. De bicarbonaat-ionen reageren met deze H^+ -ionen volgens:



Bicarbonaat wordt ook verbruikt door de OH^- -ionen die vrijkomen bij defosfateren met kalk, volgens:



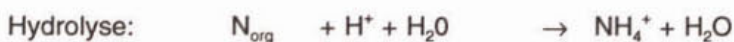
Door dit bicarbonaatverbruik kan de pH in de aëratietank worden beïnvloed.

Afhankelijk van de alkaliteit van het afvalwater kan bij het toepassen van zuur reagerende metaalzouten een kalkdosering ter correctie van de pH nodig zijn. In de praktijk kan het kalkverbruik verschillend zijn voor bijvoorbeeld ijzersulfaat, ijzerchloride of ijzerchloridesulfaat.^{[61],[155]}

De maatgevende parameter voor het goed verlopen van de biologische processen in een rwzi is de restalkaliteit, dat is de alkaliteit aan het einde van de aëratietank. De restalkaliteit kan worden afgeleid uit een alkaliteitsbalans over de rwzi. Daarin wordt de ingangsalcaliteit betrokken en worden alle processen die de alkaliteit beïnvloeden gekwantificeerd.

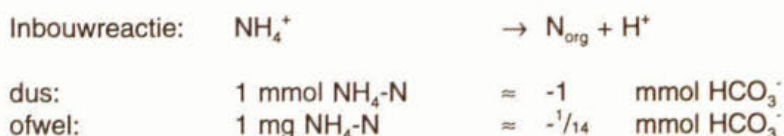
Navolgend wordt de opzet van een alkaliteitsbalans over een rwzi gepresenteerd met inachtneming van de belangrijkste processen. Voor een volledig overzicht van de processen die de alkaliteit beïnvloeden wordt verwezen naar de literatuur.^[124]

De alkaliteit van het influent wordt normaliter bepaald door de hardheid van het drinkwater en de hydrolyse van organische stikstof tot ammonium. De hardheid van drinkwater in Nederland varieert van 1-3 mmol HCO_3^-/l (ofwel 5-17 °DH, met 1 °DH = 0,18 mmol HCO_3^-/l). De hydrolyse van organische stikstof tot ammonium verloopt gedeeltelijk reeds in het riool en voor het overige in het begin van de rwzi. Voor de bijdrage van de hydrolyse aan de alkaliteit kan eenvoudigheidshalve worden gesteld dat deze in ieder geval aan het einde van het zuiveringsproces volledig heeft plaatsgevonden. Bij de hydrolyse reactie wordt per mg gehydrolyseerde stikstof $1/14$ mmol H^+ verbruikt volgens:

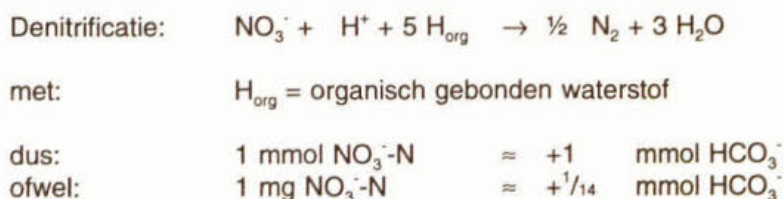
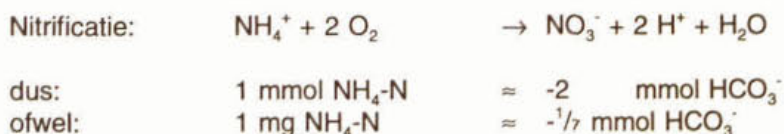


met: N_{org} = organisch gebonden stikstof

Daarnaast vindt verwijdering van stikstof met het spuislib plaats via de inbouw van stikstof in de biomassa van de heterotrofen, waarbij alkaliteit verbruikt wordt:

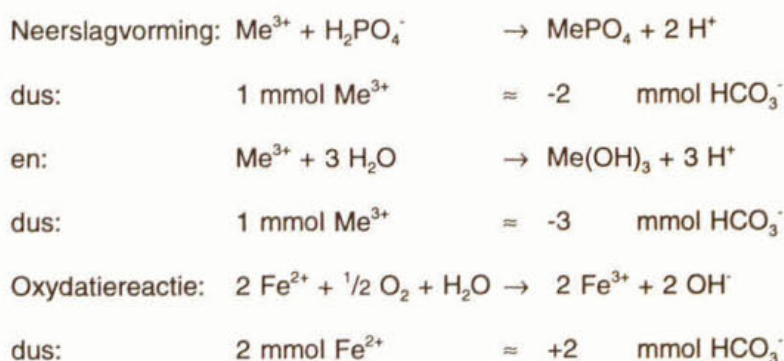


Het nitrificatie- en het denitrificatieproces kunnen met de volgende vergelijkingen worden weergegeven:



Volgens het bovenstaande leidt nitrificatie tot een daling van de alkaliteit met $1/7$ mmol/l per mg genitrificeerde ammonium-stikstof. Het denitrificatieproces doet de alkaliteit met ongeveer $1/14$ mmol/l per mg gedenitrificeerde nitraat-stikstof stijgen.

Bij chemische defosfatering met ijzer- of aluminiumzouten gelden de volgende reactievergelijkingen, waarbij er vanuit wordt gegaan dat 50% van het gedoseerde Me^{3+} tot $\text{Me}(\text{OH})_3$ en 50% tot $\text{Me}(\text{PO}_4)$ reageert (dit is afhankelijk van onder andere de doseerverhouding, zie tabel 14):



Volgens het bovenstaande leidt chemische defosfatering met driewaardige metaalzouten tot een daling van de alkaliteit met $5/2$ mmol HCO_3^- per mmol toegediend Me^{3+} . Chemische defosfatering met tweewaardig ijzer doet de alkaliteit dalen met $3/2$ mmol HCO_3^- per mmol toegediend Fe^{2+} .

Factoren die de restalkaliteit verlagen zijn derhalve dosering van zure defosfateringschemicaliën, lage influentalkaliteit (centrale deelontharding, rwa) en onvolledige denitrificatie.

Op basis van deze getallen kan een alkaliteitsbalans over de rwzi worden opgesteld, waaruit de restalkaliteit volgt. In tabel 5 is hiervan een voorbeeld gegeven.

Uit de restalkaliteit kan de pH worden bepaald indien de zuurstofbenutting bekend is. De zuurstofbenutting is de hoeveelheid zuurstof die aan het actief slib wordt overgedragen betrokken op de hoeveelheid zuurstof die door de beluchtingselementen wordt aangevoerd. Bij een hogere

zuurstofbenutting kan het beluchtingsdebiet omlaag voor gelijkblijvende omzetting, zodat er minder CO₂ uit het actief slib wordt gestript. Een hogere zuurstofbenutting gaat dus samen met een lagere pH. De zuurstofbenutting bij beluchting varieert normaliter van 5-30%, afhankelijk van het type beluchtingselement. De zuurstofbenutting neemt toe bij toenemende plaatsingsdichtheid van de elementen en bij toenemende tankdiepte.^[158]

uitgangspunten

Samenstelling afvalwater,		
. stikstof	60	mg N/l
. hardheid	9	°DH
. fosfaat	9	mg P/l
Samenstelling effluent,		
. ammonium-stikstof	5	mg N/l
. nitraat-stikstof	5	mg N/l

alkaliteitsbalans

Influent-hardheid,		
. 9°DH à 0,18 mmol HCO ₃ ⁻ /l		
	+ 1,62	mmol HCO ₃ ⁻ /l
Hydrolyse,		
. 60 - 5 = 55 mg N/l		
. $\frac{1}{14}$ mmol HCO ₃ ⁻ /mg N		
	+ 3,93	mmol HCO ₃ ⁻ /l
Inbouw heterotrofen,		
. 0,15 · 60 = 9,0 mg N/l ^a		
	- 0,64	mmol HCO ₃ ⁻ /l
Nitrificatie,		
. 60 - 9 - 5 = 46 mg N/l		
. $\frac{1}{7}$ mmol HCO ₃ ⁻ /mg N		
	- 6,57	mmol HCO ₃ ⁻ /l
Denitrificatie,		
. 55 - 9 - 5 = 41 mg N/l		
. $\frac{1}{14}$ mmol HCO ₃ ⁻ /mg N		
	+ 2,93	mmol HCO ₃ ⁻ /l
Fe ²⁺ -dosering,		
. Me/P-verhouding = 2,0 mol/mol		
. $\frac{3}{2}$ mmol HCO ₃ ⁻ /mmol Fe ²⁺		
	- 0,87	mmol HCO ₃ ⁻ /l
Restalkaliteit	+ 0,40	mmol HCO ₃ ⁻ /l

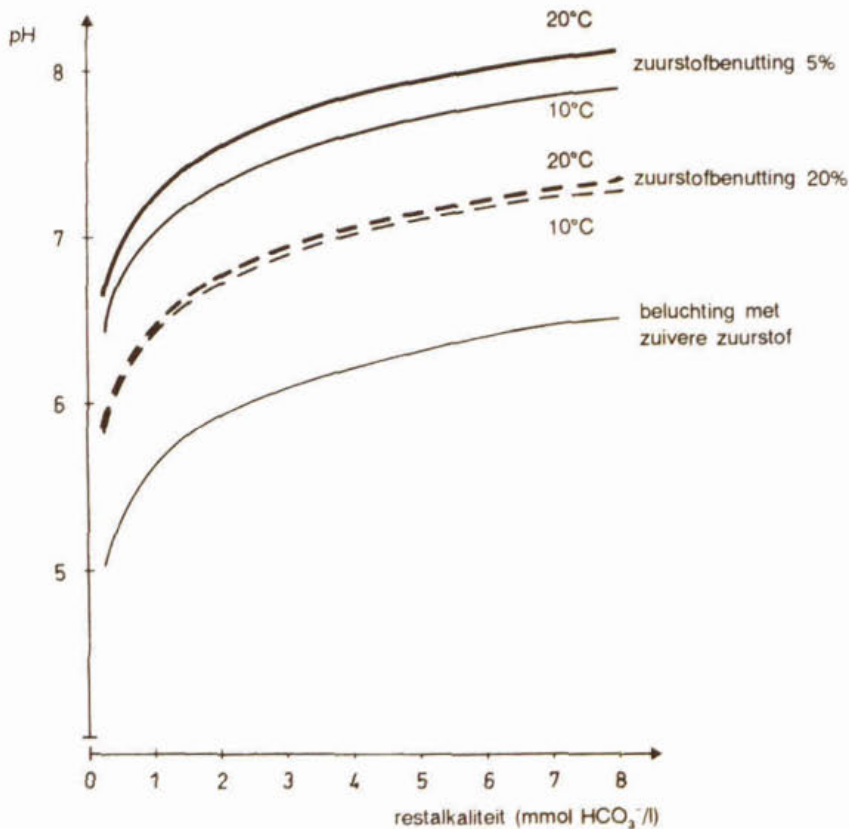
^a Gemiddelde N-verwijdering via spuislib volgens CBS is 15% van de influentvracht^{[22],[23],[24]}

Tabel 5: Voorbeeldberekening van de restalkaliteit in een aëratietank met inachtneming van de belangrijkste processen

In figuur 7 is de samenhang tussen de pH in de aëratietank en de resterende alkaliteit aan het einde van het zuiveringsproces weergegeven als functie van de zuurstofbenutting.^[48] Uit figuur 7 blijkt dat met name bij geringe restalkaliteit gecombineerd met een hoge zuurstofbenutting de pH tot beneden pH = 6 à 6,5 daalt, waardoor in principe remming van de nitrificatie kan optreden, zie

ook § 3.4.1.

Met behulp van de gepresenteerde benadering kan voor elk actief-slibstelsel de invloed van afvalwatersamenstelling, defosfateringschemicaliën en overige zuiveringsprocessen op de pH worden ingeschat (zie ook [124]).



Figuur 7: pH-waarde in aëratietank als functie van restalkaliteit en zuurstofinbrengrendement^[48]

3.3 Bereikbare P-verwijdering

3.3.1 P-verwijdering met metaalzouten

De chemicaliëndosering wordt voor ijzer- en aluminiumzouten meestal uitgedrukt in de zogenaamde Me/P-verhouding (Duitsland: β -Wert); dit is de toegediende hoeveelheid Me gedeeld door de hoeveelheid P-totaal in het influent, beide uitgedrukt in mol/l. In § 2.3.2 is reeds opgemerkt dat in de biologische stap circa 4,5 mg P/l biologisch wordt verwijderd. Bij een gemiddeld influentgehalte P-totaal van 9 mg P/l dient derhalve nog circa 4,5 mg P/l te worden geprecipiteerd. Indien uitsluitend MePO₄ gevormd zou worden, zou een Me/P-verhouding van 0,50 volstaan. In § 3.2.1 en § 3.2.2 is echter gebleken dat diverse andere reacties ook een rol spelen. Dit betekent dat de theoretische Me/P-verhouding van 0,50 niet voldoende is om vergaand fosfaat te kunnen verwijderen.

Naast de vorming van hydroxyden kan afhankelijk van de samenstelling van het afvalwater ook neerslag van metaalsulfide optreden. Wanneer dit plaatsvindt, zal de chemicaliëndosering verder moeten worden verhoogd. In de praktijk zal de vereiste Me/P-dosering van geval tot geval moeten

worden bepaald.

In principe kan het effluentgehalte P-ortho 0 mg P/l benaderen, als maar voldoende metaalzout wordt gedoseerd. Het effluentgehalte P-totaal wordt dan voornamelijk bepaald door de effluentgehalte zwevende stof en het P-gehalte in die zwevende stof.

3.3.2 P-verwijdering met kalk

Er worden twee werkgebieden onderscheiden bij defosfateren met kalk, namelijk bij pH = 8,5 à 9,5 ('low lime treatment') en bij pH > 10 ('high lime treatment'). In tabel 6 zijn de belangrijkste kenmerken naast elkaar gezet.

Parameter	Lage dosering	Hoge dosering
pH	8,5 - 9,5	> 10,0
Ca(OH) ₂ -verbruik	laag	hoog
CaCO ₃ -vorming	matig	veel
slibproductie	matig	veel
effluentgehalte P-totaal	circa 2 mg P/l	< 1,0 mg P/l

Tabel 6: Werkgebieden bij P-verwijdering met kalk⁽¹⁰⁰⁾

De twee belangrijkste factoren die het effluentgehalte P-totaal bij P-verwijdering met kalk bepalen zijn de bereikte pH en de buffercapaciteit van het afvalwater. De fosfaat-concentratie in het afvalwater speelt een minder grote rol.

Bij de lage kalkdosering treedt nauwelijks CaCO₃-vorming op vanwege de lage pH. Globaal is een effluentgehalte P-totaal van ongeveer 2 mg P/l haalbaar. Bij de hoge kalkdosering kan de vorming van CaCO₃ optreden. Dit is onder andere afhankelijk van de alkaliteit van het afvalwater. In het algemeen zijn effluentgehalten P-totaal van minder dan 1 mg P/l haalbaar.

Bij voorprecipitatie of naprecipitatie met kalk komen beide doseringen in aanmerking. Bij simultane precipitatie met kalk is alleen de lage dosering van toepassing.

In Nederland wordt kalk als defosfateringsmiddel in de waterlijn alleen toegepast bij nageschakelde technieken. Wel wordt kalk gebruikt voor neutralisatie bij de dosering van zure ijzerzouten en voor P-verwijdering uit de deelstroom bij biologische P-verwijdering in de deelstroom.

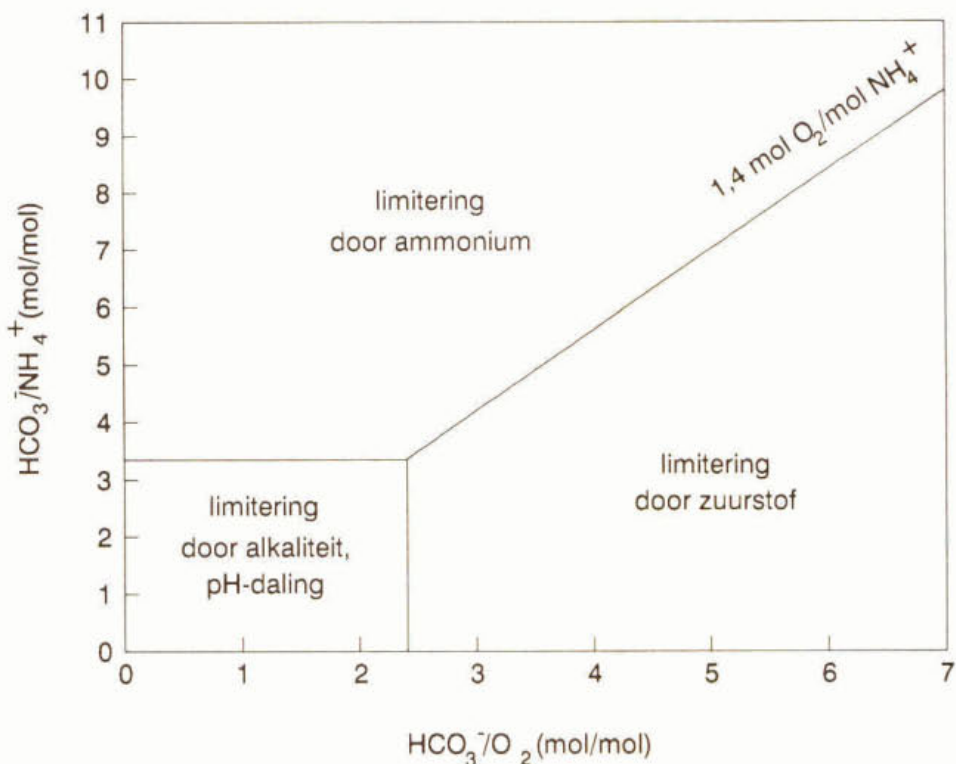
3.4 Invloed op het zuiveringsproces

3.4.1 nitrificatie

Nitrificerende micro-organismen zijn zeer gevoelig voor procesfactoren zoals de pH en de alkaliteit in de aëratieruimte, de temperatuur, de slibleeftijd en het zuurstofgehalte in de aëratieruimte.

Door toepassing van ijzer- en aluminiumzouten kan de pH dalen (§ 3.2.4). Een daling van de pH tot beneden 7 kan de nitrificatie remmen. Van belang is echter de pH in de slibvlok, waar de zuurproductie door nitrificatie plaatsvindt. Over de relatie tussen de pH in de bulkfase en in de slibvlok is weinig bekend; wel is er onderzoek gedaan naar de relatie tussen de pH in de bulkfase en de pH in het binnenste van biofilms. Hieruit kwam naar voren dat de nitrificatiesnelheid niet alleen wordt bepaald door de pH, maar ook door de zuurstof- en substraatconcentratie. Van belang voor een eventuele remming van de nitrificatie is derhalve welke van deze drie parameters limiterend is onder de gegeven omstandigheden.

Maatgevend hiervoor zijn de onderlinge verhoudingen van de gehalten zuurstof, alkaliteit en substraat. In figuur 8 is schematisch weergegeven bij welke verhoudingen welke component limiterend wordt voor de nitrificatie.



Figuur 8: Limitering van de nitrificatie door zuurstof, alkaliteit en substraat^[134]

Onder de gangbare omstandigheden in aëratietanks bevindt het systeem zich in het zuurstof-gelimiteerde gebied. Zo kan bijvoorbeeld een systeem met een relatief hoog zuurstofgehalte van 5 mg O₂/l (0,16 mmol/l), een bicarbonaatgehalte van 1 mmol/l en een substraatgehalte van 5 mg NH₄-N/l (0,36 mmol/l) in figuur 8 worden weergegeven door het punt (6,3;2,8). Dus zelfs onder dergelijke omstandigheden is de diffusie van zuurstof in de slibvlok het limiterende proces, en niet de alkaliteit (pH) in de slibvlok of de substraatconcentratie.^[134]

Deze bevinding sluit aan bij twee praktijkgevallen in Nederland. Op rwzi Steenwijk met chemische P-verwijdering met Fe(III)-zouten bleek bij pH 6,5 in de bulkfase goede nitrificatie op te treden. Bij voorprecipitatie met natronloog tot pH=9 op rwzi Houtrust daalde de pH in de aëratietank snel tot onder pH=8, en verloor de nitrificatie bevreemdend.

Met behulp van neutralisatie, bijvoorbeeld met kalk, of door toepassing van basische chemicaliën zoals Alton kan remming van de nitrificatie worden voorkomen.^[119]

Chemische P-verwijdering is van invloed op de slibleeftijd door het wegvangen van BZV (voorprecipitatie) en door de vorming van een groter aandeel inert materiaal in de slibvlok (simultane precipitatie). Hierop wordt bij de behandeling van de verschillende technieken nader ingegaan.

3.4.2 denitrificatie

De denitrificatie is in het algemeen een minder gevoelig proces dan de nitrificatie. De BZV/N-verhouding is de belangrijkste factor die door chemische defosfatering kan worden beïnvloed, met mogelijk negatieve gevolgen voor de denitrificatie. Bij voorprecipitatie wordt door

de chemicaliëndosering relatief veel BZV verwijderd zodat de BZV/N-verhouding daalt. Weliswaar neemt de nitrificerende biomassa toe, zodat meer ruimte voor denitrificatie kan ontstaan, maar vanwege het gebrek aan substraat kan vooral bij afvalwater met lage BZV/N-verhouding de mogelijkheid voor volledige denitrificatie in gevaar komen.

3.4.3 *slibproductie*

Door chemische precipitatie wordt extra slib gevormd. De hoeveelheid gevormd slib hangt af van de gebruikte chemicaliën, de dosering en de plaats in de zuivering waar de chemicaliën gedoseerd worden. Hierop wordt bij de beschrijving van de verschillende technieken nader ingegaan.

De extra slibproductie is mede afhankelijk van de P/CZV-verhouding in het influent en de Me/P-verhouding en bedraagt 10% tot 70% op basis van slibdrogestof.^[140]

3.4.4 *toevoer en verwijdering van metalen*

oppervlaktewaterkwaliteit

Als gevolg van verontreinigingen worden met de defosfateringschemicaliën naast ijzer en aluminium ook geringe hoeveelheden zware metalen aan het afvalwater toegevoegd. Daarbij blijkt dat het door de leverancier opgegeven gehalte zware metalen in de defosfateringschemicaliën soms aanzienlijk wordt overschreden; de vracht zware metalen is echter tenminste een factor 1.000 lager dan de vracht Fe.^[96] De toegevoegde hoeveelheid zware metalen is verwaarloosbaar ten opzichte van de influentvracht (0,3% volgens [103]).

Door de neerslagvorming kan een hoeveelheid zware metalen uit het afvalwater worden verwijderd. De zware metalen uit het influent en de defosfateringschemicaliën verlaten de rwzi hoofdzakelijk via het slib en niet via het effluent.^{[41],[82]}

De chemicaliëndosering leidt derhalve niet tot onacceptabele emissies van zware metalen naar het oppervlaktewater.

nitrificatie

De nitrificatie wordt pas beïnvloed bij gehalten zware metalen ten opzichte van de biomassa groter dan 10 mg Me/g os, ofwel > 30 mg Me/l bij 3 g os/l (onderzocht werden Cd, Cu, Ni en Zn).^[10] Het gezamenlijke influentgehalte van deze vier zware metalen bedroeg in 1989 in Nederland gemiddeld circa 0,7 mg Me/l.^{[24],[25]} Op grond hiervan lijkt het zeer onwaarschijnlijk dat de nitrificatie wordt geremd door zware metalen in het influent. Zoals hierboven aangegeven is de met de defosfateringschemicaliëndosering toegevoegde hoeveelheid zware metalen verwaarloosbaar ten opzichte van de influentvracht. Naar alle waarschijnlijkheid wordt de nitrificatie dus niet geremd door zware metalen in de defosfateringschemicaliën.

Een mogelijke uitzondering hierop vormt de dosering van ijzer(II)chloride. Bij een Me/P-verhouding van 2,0 mol/mol en een influentgehalte P-totaal van 9,0 mg P/l wordt maximaal 0,55 mg Cr/l aan het afvalwater toegevoegd, zie § 3.2.3. Dit is relatief veel vergeleken met het gemiddelde influentgehalte van circa 0,08 mg Cr/l in 1989.^{[24],[25]} Over het effect hiervan op de nitrificatie is nog weinig bekend.

slibsamenstelling

Op grond van berekeningen wordt verwacht, dat het gemiddelde surplusslib niet aan de scherpe toekomstige eisen van de ontwerp AMvB 'Overige organische meststoffen' zal kunnen voldoen, met name voor de concentraties koper, nikkel, kwik, cadmium en arseen. De zware metalen worden grotendeels gebonden aan het slib, zodat de vracht aan zware metalen in het slib toeneemt; het *gehalte* zware metalen in het slib neemt af, door de grotere slibproductie.^{[42],[87]}

3.5 Invloed op de slibverwerking

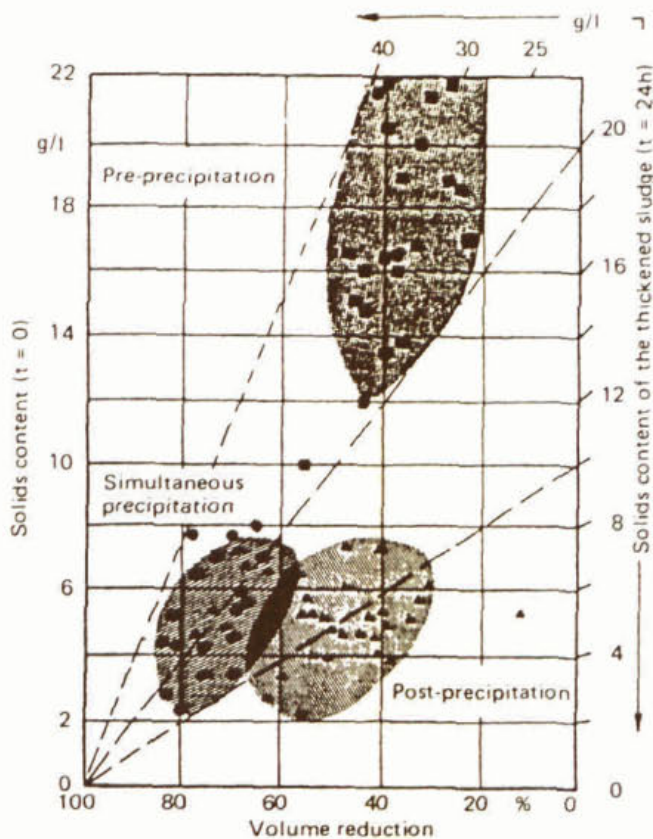
3.5.1 *bezinking*

In het algemeen verbetert de bezinkbaarheid door toevoeging van de defosfateringschemicaliën. Met toenemende chemicaliëndosering nemen bij voor- en naprecipitatie met name het slibvolume en de bezinksnelheid toe. Bij simultane precipitatie, met name bij aluminium, neemt de SVI van het actief slib in het algemeen af.^{[61],[65],[79]} Hierop wordt bij de beschrijving van de verschillende technieken nader ingegaan.

3.5.2 *indikking*

Chemisch slib gemengd met surplusslib of primair slib dikt in het algemeen beter in dan zuiver surplusslib of zuiver primair slib. Het droge-stofgehalte van het slib ná indikking is niet wezenlijk verschillend bij het gebruik van ijzer- of aluminiumzouten.

De effecten van de verschillende technieken van chemische P-verwijdering op de indikeigenschappen zijn weergegeven in figuur 9.



Figuur 9: Indikeigenschappen van primair, secundair en tertiair slib, bij gebruik van ijzer- en aluminiumzouten^[88]

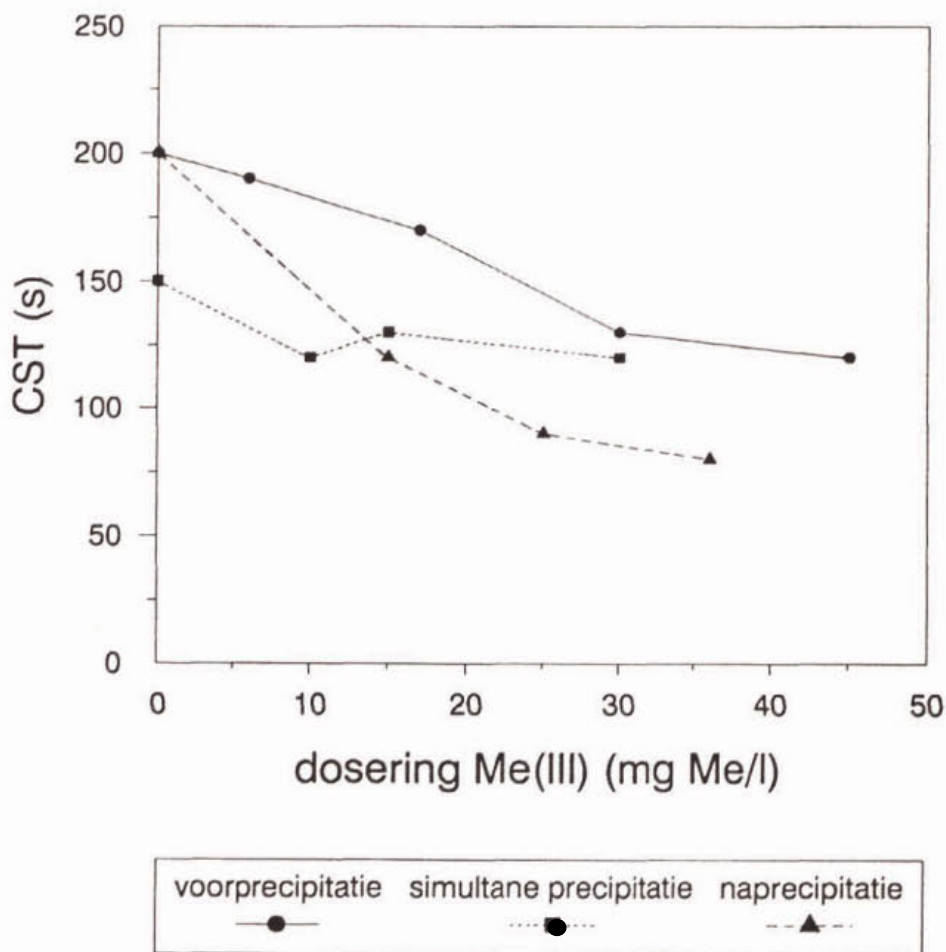
Voorprecipitatie geeft een primair slib met een relatief hoog droge-stofgehalte vóór indikking. Ondanks de beperkte volumereductie tijdens de indikking bereikt dit primair slib daarom toch het hoogste drogestofgehalte ná indikking.

Secundair slib van een simultaan precipiterend systeem ondergaat door indikking relatief de grootste volumereductie.

Tertiair slib heeft een relatief laag droge-stofgehalte vóór indikking. Ook de volumereductie tijdens de indikking is relatief gering bij tertiair slib.^{[43],[79],[88]}

3.5.3 ontwatering

Het ingedikt slib wordt in het algemeen beter ontwaterbaar bij toenemende dosering van metaalzouten. De CST neemt af met toenemende chemicaliëndosering. Hierbij bestaat nauwelijks verschil tussen ijzer- en aluminiumzouten.^[79] De specifieke filtratieweerstand van chemisch slib is lager dan die van biologisch slib.^[5] Zie figuur 10.



Figuur 10: Ontwaterbaarheid uitgedrukt in CST als functie van Me(III)-dosering bij voor-, simultane, en naprecipitatie^[88]

Voorprecipitatie en naprecipitatie hebben een gunstig effect op de ontwaterbaarheid. Bij simultane precipitatie is de invloed op de ontwaterbaarheid minder duidelijk.

3.5.4 *slibstabilisatie*

Op een rwzi met biologische defosfatering in combinatie met chemische P-verwijdering kan bij vergisting van het surplusslib eventueel vrijkomend fosfaat worden gebonden door de resterende beschikbare precipitatie-chemicaliën. Chemisch gebonden fosfaat gaat onder anaërobe omstandigheden niet in oplossing. Slibgisting geeft bij chemische defosfatering dus geen toename van het effluentgehalte P-ortho.^[114]

De invloed van chemische P-verwijdering op de organische-stofafbraak en gasproductie tijdens slibgisting wordt bij de beschrijving van de verschillende technieken voor chemische P-verwijdering behandeld.

3.6 Verzouting van het effluent

Afhankelijk van de functie van het oppervlaktewater worden voor de algemene milieukwaliteit zoutgehalten in het oppervlaktewater van 200 mg Cl/l en 100 mg SO₄²⁻/l nagestreefd. De influent-zoutgehalten van Nederlandse rwzi's bedragen circa 100 à 250 mg Cl/l en 50 à 100 mg SO₄²⁻/l. Met het toedienen van defosfateringschemicaliën worden ook zouten toegediend, behalve bij het gebruik van kalk.

Chemische P-verwijdering in de hoofdstroom leidt, afhankelijk van de doseerverhouding, tot een verhoging van het zoutgehalte in het effluent van 25 à 75 mg/l. Chemische P-verwijdering in de deelstroom verhoogt het zoutgehalte met 15 à 25 mg/l. Het strippen van CO₂ met zwavelzuur bij nageschakelde kalkprecipitatie voegt 100 à 200 mg SO₄²⁻/l toe aan het effluent. Neutralisatie van het effluent met zwavelzuur na kalkprecipitatie leidt tot een verhoging van het zoutgehalte met 50 à 100 mg SO₄²⁻/l.

Het verzoutingseffect van chemische P-verwijdering is met name van belang bij rwzi's met een hoog influent-zoutgehalte en een beperkte verdunning van het effluent in het ontvangende water.^[122]

In de diverse hoofdstukken wordt per techniek nader ingegaan op verzouting van het effluent door toediening van defosfateringschemicaliën.

3.7 Doseerinstallaties

3.7.1 *metaalzouten*

Vaste chemicaliën die niet verklonten (bijvoorbeeld AVR en "free flowing" ijzersulfaat) worden meestal opgeslagen in silo's, waaruit via schroefpompen of doseeropeningen de chemicaliën in de oplostank of oplostrechters worden gevoerd. Een instelbaar gewicht aan chemicaliën wordt gedoseerd en met effluent opgelost.

Bij chemische P-verwijdering wordt in Nederland hoofdzakelijk de zogenaamde sneeuwkwaliiteit ijzersulfaat toegepast, waarbij wel klontering optreedt. De opslag en het oplossen van de chemicaliën vinden in één ruimte plaats, de oplos/buffertank. Een schematisch voorbeeld van een dergelijke eenheid is in figuur 11 gegeven. In de eenvoudigste uitvoering wordt water geleid door een laag ijzersulfaat op de bodem van de opslagtank, met een bovenstaande laag verzadigde oplossing. Men kan ook menging in de opslagtank aanbrengen. Dit bevordert het oplossen van het ijzersulfaat. Het mengen kan plaatsvinden door roerders of recirculatie van de oplossing.

De oplossing die vanuit de oploskelders wordt verpompt, is verzadigd. In de doseerleidingen kunnen zich vooral bij lage temperaturen zouten afzetten, waardoor verstopping kan ontstaan. Om deze problemen te voorkomen dient de verzadigde oplossing te worden verdund. Verdunning kan plaats vinden 'on-line', direct na de doseerpomp. Er dient niet verder te worden verdund dan tot pH=3, om hydroxydeformering en dus verlies van werkzaam Fe te beperken.

Ijzersulfaatkelders worden doorgaans beneden maaiveld geplaatst in verband met de ontvangst van het produkt per kiepwagen. Naast de klassieke uitvoering in gecoat beton zijn ook oplos/doseertanks van glasvezelversterkte kunststof (GVK) leverbaar.

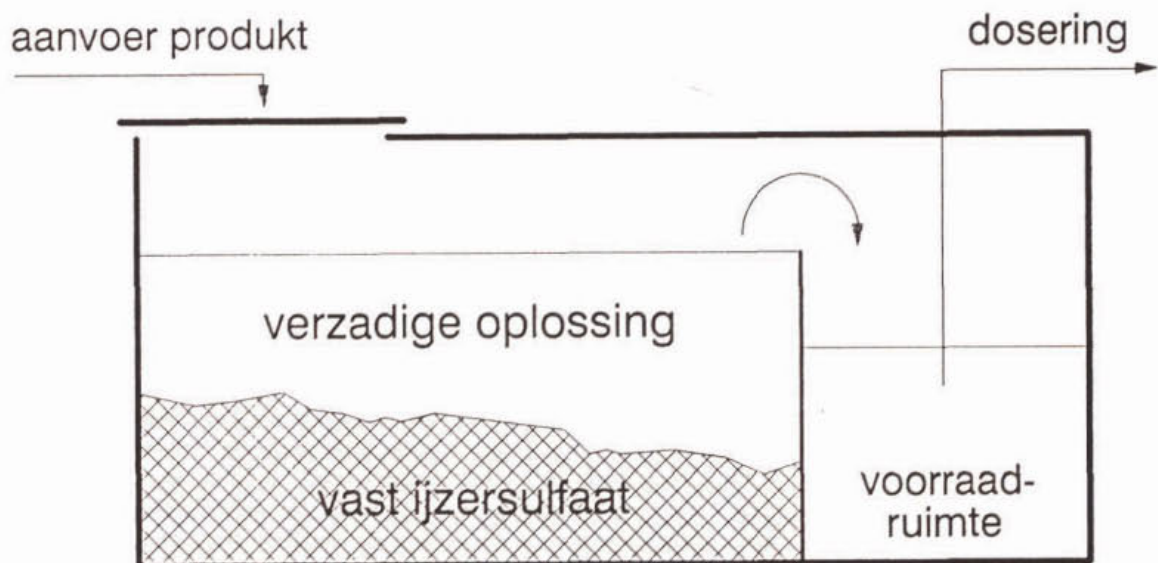
Voor de opslag van vloeibaar ijzerchloride en ijzerchloridesulfaat worden tanks gebruikt van GVK of met kunststof bekleed beton. De dosering vindt direct uit de tanks plaats.

Voor de dosering van de vloeibare chemicaliën wordt gebruik gemaakt van plunjer- of membraanpompen. Met name membraanpompen kunnen goed worden toegepast bij corrosieve chemicaliën als ijzerchloride, ijzerchloridesulfaat en ijzersulfaat.

Bij lagere temperaturen kunnen ijzersulfaat, ijzerchloride en aluminiumhoudende beitsbaden uitkristalliseren (figuur 12). Dit kan worden tegengegaan door de chemicaliën te verdunnen. Een andere oplossing is de opslagtanks te verwarmen en de leidingen te isoleren en te verwarmen.

Ijzersulfaat lost bij lagere temperaturen minder goed op. Dit betekent dat het doseerdebiet moet worden aangepast. Verder treedt bij temperaturen beneden 0°C al gauw bevrozing van de chemicaliën op. Door toevoeging van ijzerchloride kan het vriespunt als volgt worden verlaagd:

ijzerchlorideconcentratie	:	5%	10%	15%
vriespuntsverlaging	:	2°C	5°C	10°C

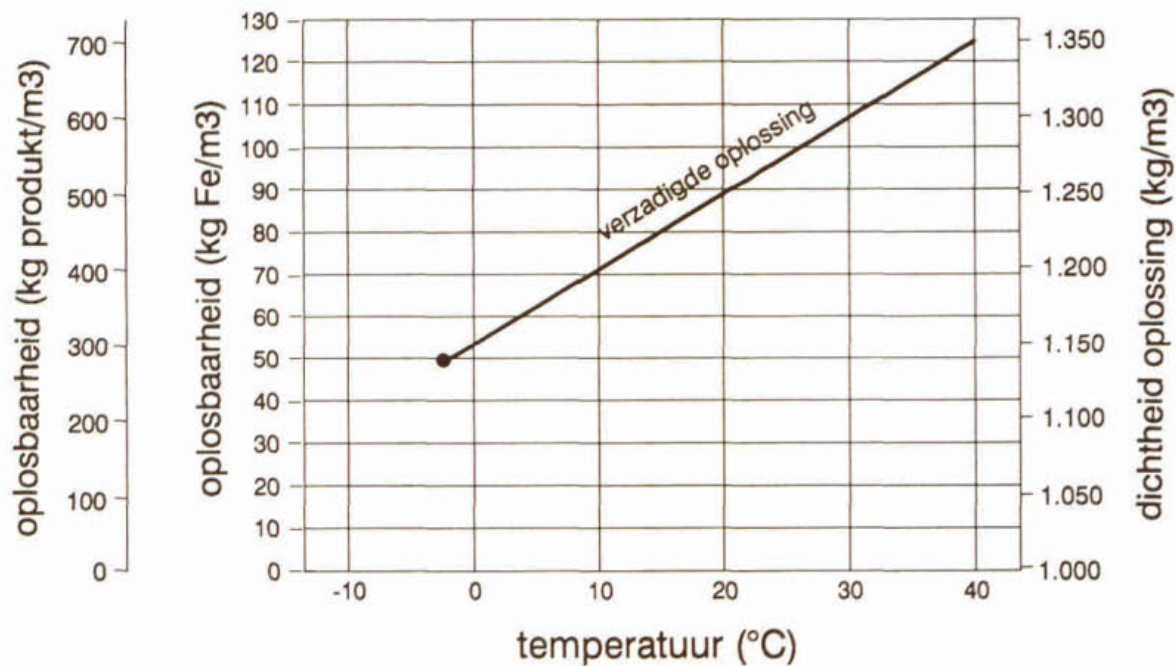


Figuur 11: Oplos/buffertank voor ijzersulfaat

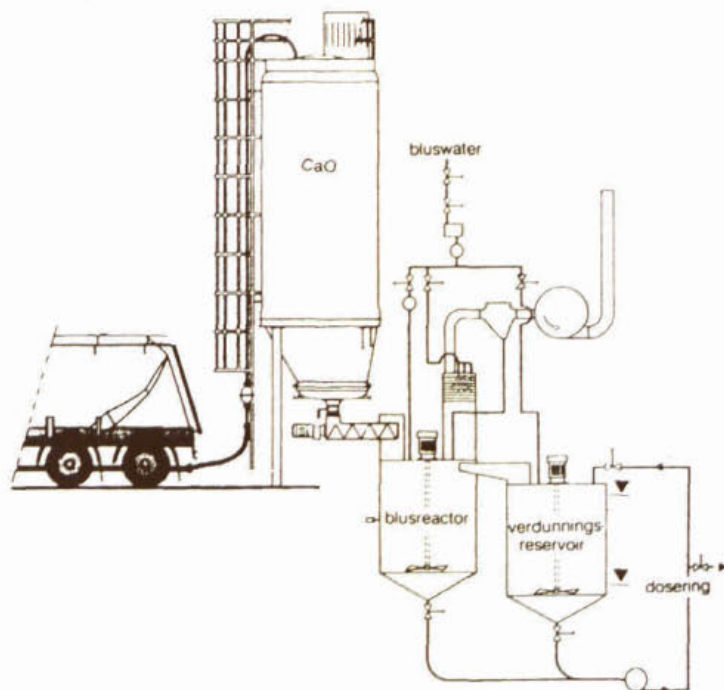
Voor praktijkervaring met doseerinstallaties wordt verder verwezen naar de literatuur.^{[16],[26],[42],[85]}

3.7.2 kalk

Bij kalk is een droge opslag van groot belang. De kalk wordt bij voorkeur niet langer dan 60 dagen bewaard. In de opslageenheid van kalkmelk van gebluste kalk dienen mengvoorzieningen aanwezig te zijn, tenzij gebruik wordt gemaakt van kalkmelk van een zeer fijne maalgraad.^{[97],[144]} Figuur 13 geeft een schematische weergave van een opstelling voor de aanmaak voor kalkmelk. Voor praktijkervaring met de opslag, aanmaak en dosering van kalk wordt verwezen naar de literatuur.^{[71],[144]}



Figuur 12: Concentratie en dichtheid van ijzersulfaat-oplossing als functie van de temperatuur



Figuur 13: Opstelling voor de aanmaak van kalkmelk

3.8 Doseerpunt

Een juiste keuze van het doseerpunt is van groot belang, omdat in korte tijd een klein volume chemicaliën met een groot volume water gemengd dient te worden. De chemicaliën zijn reeds na 0,1-1 s actief, hetgeen betekent dat binnen 0,1 s zoveel mogelijk chemicaliën over een zo groot mogelijk volume verspreid dienen te worden. Treedt binnen deze korte tijd geen goede menging op, dan draagt een deel van de chemicaliën niet bij aan de precipitatie.^[78] Bij toedienen van Fe^{2+} is een snelle initiële menging van minder belang, omdat het tweewaardig ijzer eerst geoxydeerd moet worden, voordat het werkzaam is.

Toedienen van de chemicaliën op een punt in de rwzi waar 'van nature' reeds een hoge turbulentie heerst, leidt in het algemeen tot het beste resultaat. Uit onderzoek^[102] komt naar voren dat het niet loont om speciale menginrichtingen op het doseerpunt te installeren ten einde extreme turbulentie te creëren. Voor een optimale initiële menging kunnen de chemicaliën verdund met effluent worden toegediend.^[78] Hierbij dient te worden gewaakt voor te sterke verdunning waardoor metaalhydroxyde in de doseeroplossing uitvlokt. De combinatie van de concentratie metaalionen en de pH dient zo te zijn dat het oplosbaarheidsproduct van het metaalhydroxyde niet wordt overschreden.

3.9 Chemicaliëndosering

3.9.1 *sturing van het chemicaliëndebiet*

De chemicaliëndosering kan op verschillende manieren worden gestuurd:

- vast chemicaliëndebiet;
- debietproportionele dosering;
- fosfaatvracht-afhankelijke dosering;
- dosering op basis van de effluentkwaliteit.

Een vast chemicaliëndebiet is het meest eenvoudig. Het debiet kan worden ingesteld op basis van de gemiddelde fosfaatvracht in het influent uit een voorgaande periode.

Bij een debietgestuurde dosering kunnen fluctuaties in de aanvoer van fosfaat (per dag, of per langere periode) beter worden gevolgd, met name bij systemen met een korte verblijftijd. Bij RWA is een proportionele dosering niet zinvol vanwege het verdunningseffect; er kan bijvoorbeeld een maximum-debiet worden bepaald waarboven de dosering niet meer toeneemt. Op basis van experimenten op semi-technische schaal wordt in [81] aanbevolen de chemicaliëndosering te koppelen aan het influentdebiet of het tijdstip op de dag.

In principe kan een constante Me/P-verhouding zelfs bij een wisselend influentgehalte P worden bereikt door sturing van de chemicaliëndosering op basis van de P-vracht in het influent. Hiertoe is monitoring van influentgehalte P-totaal nodig. In experimenten op praktijkschaal bleek hiermee een stabiel effluentgehalte P haalbaar ondanks grote variaties in de influentvracht. De benodigde analyseapparatuur is echter complex.^[90] Indien het influentgehalte P weinig varieert met veranderend debiet, is een debietgestuurde chemicaliëndosering vrijwel gelijk aan een fosfaatvrachtgestuurde chemicaliëndosering.

In de praktijk worden bij ultralaag belaste actief-slibsystemen goede resultaten behaald met sturing van de chemicaliëndosering op basis van het effluentgehalte P-ortho.^[34] De reactietijd van de sturing is langer dan bij sturing op de P-vracht in het influent of het influentdebiet; de meting is echter eenvoudiger dan bepaling van de P-vracht in het influent, omdat het medium schoner is, en omdat kan worden volstaan met de bepaling van P-ortho (geen destructiereactie nodig).

3.9.2 *doseerpomp*

Het is van belang dat de doseerpomp ook werkelijk het gewenste debiet levert. Omdat de pompen kunnen verlopen moet op geregelde tijden het debiet door ijking gecontroleerd worden.

Bij het doseren van verzadigde oplossingen, zoals ijzer(II)sulfaat, moet wegens de temperatuurafhankelijke oplosbaarheid de dichtheid van de oplossing bepaald worden om de toegediende hoeveelheid chemicaliën te kennen. Bij ijzerchloride en kalk is een dergelijke dichtheidsmeting niet van belang, aangezien de chemicaliën worden aangeleverd als een oplossing met een bekend gehalte.

3.10 Analytische aspecten

3.10.1 *naflocculatie*

Bij de samenstelling van een verzamelmonster is sprake van een zekere verblijftijd in het monstervat. Zo zal bij een 24-uursmonster de eerste monstervloeistof tenminste 24 uur in het monstervat verblijven. In deze tijd schrijden de precipitatie- en flocculatieprocessen voort. Dit verschijnsel wordt naflocculatie genoemd. Ook bij steekmonsters dient rekening te worden gehouden met naflocculatie, indien de analyse niet direct na bemonstering wordt uitgevoerd.

Naflocculatie is met name van belang bij de bepaling van het effluentgehalte P-ortho van een rwzi waar chemische P-verwijdering plaatsvindt. Om de invloed van naflocculatie in de monsterfles te voorkomen, wordt het monster direct na de monsternamen gefiltreerd. In plaats van P-ortho wordt een P-totaalbepaling uitgevoerd van het gefiltreerde monster, om eventueel nageflocculeerd fosfaat mede te bepalen. Deze bepaling staat bekend als "P-totaal na filtratie".

3.10.2 *invloed van hydraatwater op het gloeiverlies*

Bij chemische P-verwijdering met een overmaat ijzerzout wordt ondermeer een neerslag van ijzerhydroxyde gevormd. Via een complexe reeks reacties treedt polymerisatie op, waarbij onder afsplitsing van water een deel van de ijzerhydroxyden wordt omgezet in -oxyden. Uiteindelijk ontstaat een mengsel van ijzeroxyden, hydroxyden en gebonden water, dat kan worden beschreven met de verhoudingsformule $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Het langs chemische en fysische weg aan de matrix gebonden water wordt hydraatwater genoemd. Afhankelijk van de omstandigheden waaronder het slib gevormd is (onder andere verblijftijd, temperatuur, zoutgehalte) en de behandeling van het slib kan de waarde van n verschillen.

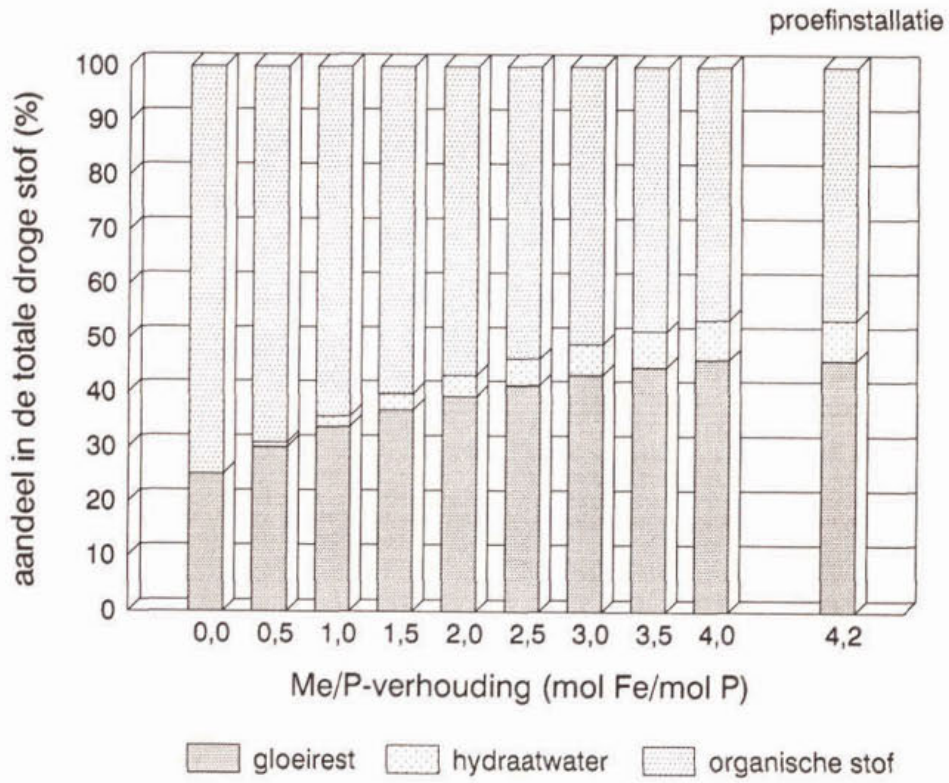
Wanneer het complex bij 105 °C wordt gedroogd, ontwijkt het vrije water; het sterker gebonden hydraatwater blijft echter in het gedroogde materiaal achter. Wanneer ter bepaling van de gloeirest het gedroogde materiaal vervolgens wordt gegloeid bij 600 °C ontwijkt het hydraatwater en blijft Fe_2O_3 in de gloeirest over.

Uit deze beschouwing blijkt dat bij analyse van ijzerhoudend slib een hoeveelheid hydraatwater wordt meebepaald als drogestof en als gloeiverlies. De belangrijkste consequentie hiervan is dat de organische-stofbepaling op basis van het gloeiverlies niet meer geheel betrouwbaar is: een deel van het gloeiverlies is hydraatwater, en dus geen organische stof. Daarnaast wordt het drogestofgehalte overschat, maar deze afwijking is procentueel kleiner.

In elke situatie met ijzerdosering, waarin het gloeiverlies als maat voor de organische slibfractie wordt genomen, dient rekening te worden gehouden met een te hoge waarde voor de organische drogestof. In een recent STOWA-onderzoek werd bij gemiddeld 4,2 mol/mol ijzersulfaatdosering aan het actief slib van een proefinstallatie het aandeel hydraatwater berekend op 7,5% van de drogestof, ofwel 14% van het gloeiverlies. Dit kwam overeen met $n = 2,7$.^[129] De verhoudingsformule $\text{Fe}(\text{OH})_3$, die dikwijls wordt gebruikt als uitgangspunt voor de berekening van de chemisch-slibproductie, komt overeen met $\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Deze verhouding met $n=3$ stemt redelijk overeen met die van het STOWA-onderzoek.

In figuur 14 wordt de globaal berekende samenstelling van actief slib als functie van de Me/P-verhouding gepresenteerd. Blijkens figuur 14 bedraagt het hydraatwatergehalte bij een gangbare Me/P-verhouding van 2,0 mol/mol globaal 3,9% van de totale drogestof, ofwel 6,5% van het

gloeiverlies.



Figuur 14: Indicatieve samenstelling van actief slib als functie van de Me/P-verhouding bij 2,3 mol hydraatwater per mol Fe_2O_3

4 VOORPRECIPITATIE

4.1 Functies van de voorprecipitatie

Het doel van voorprecipitatie is meervoudig. Naast de verwijdering van fosfaat wordt deze techniek toegepast ten behoeve van:

- het ontlasten van de biologische stap (door verlaging influent-BZV);
- het verbeteren van de nitrificatie in de biologische stap (ter verlaging van effluent-Kjeldahl-stikstof);
- stankbestrijding (precipitatie S^2).

Vaak wordt voorprecipitatie gebruikt als voorlopige oplossing in afwachting van uitbreiding van de rwzi, waarbij als bijkomend voordeel door de verlaging van de BZV/N-verhouding extra nitrificatiemogelijkheden worden gecreëerd.

In de volgende paragrafen zullen verschillende aspecten van de voorprecipitatie worden belicht, zoals het gebruik van verschillende chemicaliën, de invloed op zuiverings- en slibverwerkingsprocessen en reeds opgedane ervaring.

4.2 Chemicaliën

Voor het neerslaan van fosfaat kunnen alle in § 3.2.3 genoemde chemicaliën worden toegepast, met uitzondering van de tweewaardige ijzorzouten. Van de aluminium-zouten vinden zowel de diverse handelsprodukten als de industriële afvalvloeistoffen toepassing. IJzer wordt in de vorm van $FeCl_3$ en $FeClSO_4$ gebruikt. Het toedienen van kalk is minder gebruikelijk; bij hoge kalkdosering zal voor de biologische zuivering neutralisatie moeten plaatsvinden.

4.3 Bereikbare P-verwijdering

Bij een optimaal bedreven rwzi hangt het bereikbare effluentgehalte P-totaal af van:

- de Me/P-verhouding;
- de wijze van dosering;
- de oppervlaktebelasting van de voorbezinktank;
- de fosfaatverwijdering in de biologische zuivering en de nabezinktank;
- het sulfidegehalte in het influent.

Aluminium- en ijzorzouten geven voor zover bekend ongeveer gelijkwaardige resultaten. Op de verschillende factoren wordt in deze paragraaf nader ingegaan.

4.3.1 *Me/P-verhouding*

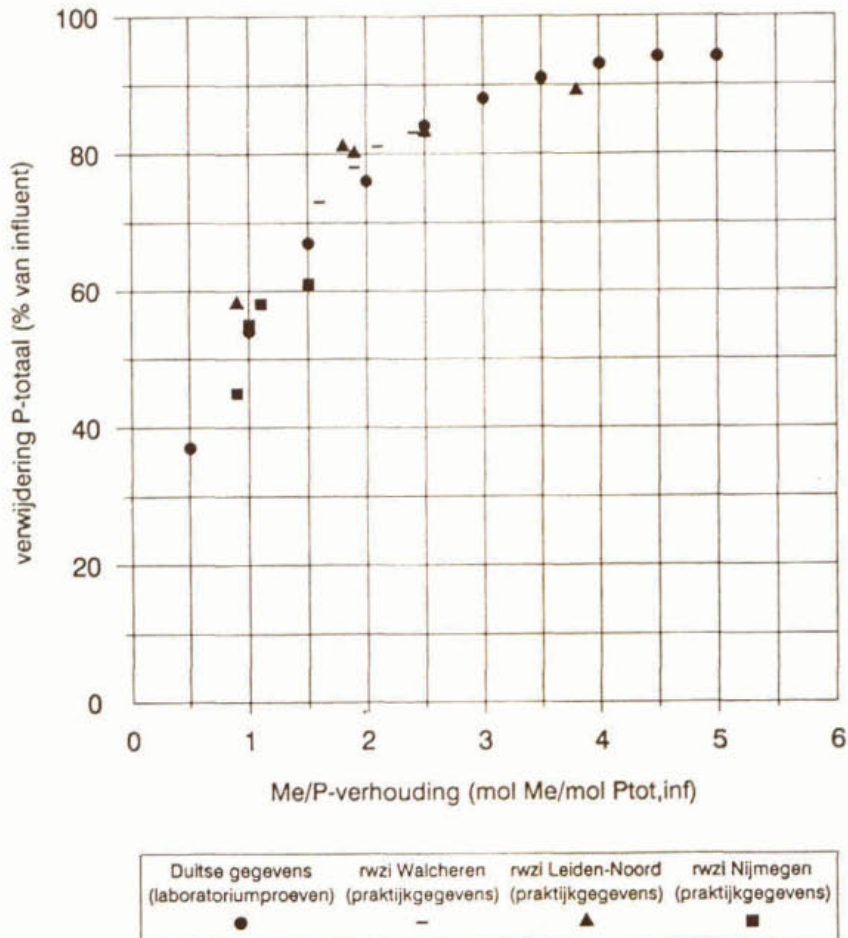
Bij een Me/P-verhouding van 1 mol/mol wordt de stoichiometrische hoeveelheid metaalionen gedoseerd om al het influent-fosfaat te precipiteren als $MePO_4$.

In § 3.2.1 en § 3.2.2 is reeds aangegeven dat door diverse reactiemechanismen niet alle Me^{3+} -ionen beschikbaar zijn voor de binding van fosfaat, zodat voor volledige precipitatie van het fosfaat meer dan de stoichiometrische hoeveelheid Me^{3+} nodig is. Verder kan door diverse fosfaat-bevattende retourstromen uit de rwzi de vereiste Me/P-verhouding hoger uitvallen. Dit kan ook het geval zijn, indien er sulfide in het influent aanwezig is. De ijzerionen zullen dan tevens het sulfide binden. Bij zeer hoge sulfidegehalten in het influent kan het interessant zijn om het sulfide te strippen. Dit leidt tot stankreductie en een vermindering van het chemicaliënverbruik.

Anderzijds dient er rekening mee gehouden te worden, dat er voldoende fosfaat in de afloop van de voorbezinktank overblijft voor de micro-organismen in de biologische stap. Door eventuele aanpassing van de dosering kan hieraan eenvoudig worden voldaan.

Afhankelijk van de oppervlaktebelasting en de chemicaliëndosering kan door voorprecipitatie tot 90% van de influent-P-vracht worden verwijderd.^{[73],[74]}

Door diverse onderzoekers is een verband gevonden tussen Me/P-verhouding en het verwijderingsrendement P-totaal over de voorbezinktank. De verschillende onderzoeksresultaten komen goed overeen en zijn weergegeven in figuur 15.



Figuur 15: Verwijderingsrendement P-totaal over de voorbezinktank als functie van de Me/P-verhouding^{[74],[105],[153]}

4.3.2 chemicaliëndosering

Gedoseerd kan worden op plaatsen waar hoge turbulentie heerst, bijvoorbeeld in het ontvangwerk, een beluchte zandvang, of de toevoerleiding van de voorbezinktank, afhankelijk van de lokale situatie.

Vanwege de korte verblijftijd in de voorbezinktank is sturing van de dosering belangrijker dan bij simultane precipitatie of naprecipitatie. Gebruikelijk is sturing op het influentdebiet.

4.3.3 oppervlaktebelasting van de voorbezinktank

Als de voorbezinktank hydraulisch wordt overbelast zal een deel van de zwevende stof uitspoelen. Ook wanneer de slibaftrap onvoldoende is om het extra slib af te voeren kan uitspoeling optreden.

Hierdoor wordt het rendement van de voorprecipitatie verlaagd. Het uitgespoelde materiaal komt in de aëratietank terecht. Dit kan een verlaging van de slibleeftijd geven.

Indicatief is bij dosering van alleen metaalzout een oppervlaktebelasting van meer dan 1,5 m/h te hoog voor een goede werking van de voorbezinktank. Een combinatie met poly-electrolytdosering kan dan gewenst zijn om het rendement van de voorbezinktank te handhaven.^[105]

Toepassing van aluminiumzouten geeft aanleiding tot de vorming van sterk volumineuze vlokken, zodat de oppervlaktebelasting extra aandacht behoef.

4.3.4 *P-verwijdering in de biologische zuivering en de nabezinktank*

De P-verwijdering in de biologische zuivering hangt af van de slibbelasting. Indien geen P-limitering optreedt, kan bij 0,05 kg BZV/kg ds-d slibbelasting en 4 g ds/l slibgehalte worden uitgegaan van 4,5 mg P/l biologische fosfaatverwijdering.^[72]

In een aantal praktijkgevallen is een deel van de gedoseerde metaalvrucht uitgespoeld naar de beluchtingstank. Dit leidde tot een gedeeltelijke simultane precipitatie met de uitgespoelde ijzervrucht.^[105] Op rwzi Katwoude was het P-verwijderingsrendement over de voorbezinktank en de nabezinktank samen onafhankelijk van de chemicaliëndosering. Wel trad er een verschuiving op: bij toenemende doseerverhouding werd relatief meer fosfaat in de voorbezinktank verwijderd.^[33]

Het betrof meestal situaties met sterk aangerot afvalwater, een lange verblijftijd in de voorbezinktank (anaëroob), of een combinatie hiervan. Of dit te wijten valt aan reductie van Fe^{3+} naar Fe^{2+} kon niet worden aangetoond. Hoogstwaarschijnlijk speelt de uitspoeling van ijzer in geprecipiteerde vorm in ieder geval een rol.^{[33],[105]} In dergelijke gevallen is er geen sprake meer van zuivere voorprecipitatie, maar meer van voorprecipitatie en simultane precipitatie tegelijkertijd. Dit verschijnsel is ook waargenomen bij voorprecipitatie onder 'normale' omstandigheden.^[105]

4.3.5 *praktijkervaringen in Nederland*

Het blijkt moeilijk een direct verband te leggen tussen de Me/P-verhouding en het effluentgehalte P-totaal. Algemeen gesproken is het te behalen effluentgehalte P-totaal bij voorprecipitatie gevoelig voor de belasting van de rwzi. Reeds bij geringe overbelasting zijn Me/P-verhoudingen van 2 of meer vereist om effluentgehalten P-totaal kleiner dan 1 mg P/l te realiseren. Bij onderbelaste rwzi's kan met lagere Me/P-verhoudingen (< 1,5 tot < 1) worden volstaan voor hetzelfde resultaat. Sterk hiervan afwijkende praktijkresultaten worden echter ook gevonden. Tabel 7 bevat een samenvatting van diverse praktijkgegevens. Als algemene opmerking bij tabel 7 geldt dat door de verschillende aard van de gegevens de gepresenteerde getallen met de nodige voorzichtigheid met elkaar vergeleken dienen te worden.

4.4 Invloed van voorprecipitatie op het zuiveringsproces

4.4.1 *BZV-verwijdering*

In het algemeen zal bij chemicaliëndosering het BZV-verwijderingsrendement van de gehele rwzi circa 1% à 2% hoger liggen door een lager zwevende-stofgehalte in het effluent.

Zonder chemicaliëndosering wordt in de voorbezinktank circa 25%-40% van de influent-BZV verwijderd. Met voorprecipitatie kan dit percentage oplopen tot 75% van de influent-BZV.^{[15],[76],[89],[102],[161]} Hierdoor wordt de biologische zuivering minder belast. De totale BZV-verwijdering van de rwzi neemt evenwel nauwelijks toe, omdat er minder BZV in de beluchting wordt verwijderd. Wel is een lage BZV/N-verhouding gunstig voor de nitrificatie, omdat daardoor de slibleeftijd van de nitrificeerders toeneemt.

RWZI	Capaciteit i.e.	Chemicaliën	Me/P mol/mol	Influent mg P _{totaal} /l	Effluent mg P _{totaal} /l	Ref Opm
Gouda	110.000	AVR	1,5	12,0	1,7	[55] a
Gouda	110.000	AVR	1,9	11,6	1,6	b
Raalte	51.100	FeClSO ₄	0,9	10,0	0,6	[161]
St. Willebrord	12.000	FeCl ₃	0,5	19,0	5,5	c
St. Willebrord	12.000	FeCl ₃	0,7	17,0	4,9	d
Houtrust	1.300.000	FeClSO ₄	0,7	19,0	3,6	[148] e
Houtrust	1.300.000	NaOH		31,1	4,8	[59] f
Waddinxveen	17.500	FeCl ₃	2,4	11,0	1,9	
Leiden-Noord	80.000	FeCl ₃	2,4	20,0	1,9	
Steenwijk	74.000	FeCl ₃	0,7	12,6	0,8	[68]
Katwoude	50.000	FeCl ₃	1,7	6,6	0,9	[33] g
Walcheren	140.000	FeCl ₃	1,6 - 2,4	5,6 - 8,0	0,2 - 1,6	[105] h
Tollebeek	64.000	FeClSO ₄	1,5 - 1,9	9,7 - 13	0,4 - 0,8	[161]
Nijmegen	285.000	FeCl ₃	0,9 - 1,6	8,2	0,4 - 1,2	[104]
Nieuwegein	120.000	FeClSO ₄	0,9 - 1,2		0,4 - 0,6	[104] i
Hilversum	92.000	FeClSO ₄	1,4		1,7	[104] k
Maastricht	100.000	FeClSO ₄	1,2	8,0	2,0	[21] l
Deventer	120.000	FeClSO ₄	0,8 - 0,9	9,7 - 11	4,5 - 4,6	[161]

a gegevens uit 1979

b gegevens uit 1988

c zomer-omstandigheden

d winter-omstandigheden

e effluent is hier afloop voorbezinktank; P-verwijdering in de voorbezinktank 81% vergeleken met 40% in de referentiesituatie

f effluent is hier afloop voorbezinktank; P-verwijdering in de voorbezinktank 85% vergeleken met 60% in de referentiesituatie

g gedeeltelijk simultane precipitatie door uitspoelen van ijzer naar de beluchtingstank

h ijzerdosering in combinatie met poly-electrolytdosering (gemiddeld 0,13 g actief pe/m³)

i ijzerdosering in combinatie met poly-electrolytdosering (gemiddeld 0,60 g actief pe/m³)

k ijzerdosering in combinatie met poly-electrolytdosering (gemiddeld 0,35 g actief pe/m³)

l ijzerdosering in combinatie met poly-electrolytdosering (gemiddeld 1,40 g actief pe/m³)

Tabel 7: Nederlandse praktijkgegevens verwijdering P-totaal bij voorprecipitatie

4.4.2 N-verwijdering in de voorbezinktank

Influent-stikstof bestaat uit ammonium (NH₄⁺) en organisch gebonden stikstof. De onderlinge verhouding tussen deze componenten verschilt per locatie (§ 3.2.4).

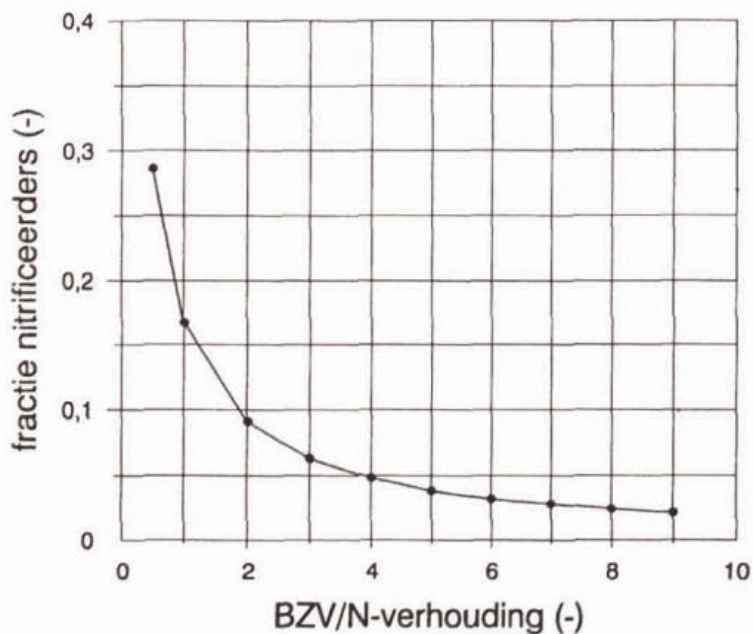
Ammonium wordt niet door defosfateringschemicaliën gebonden en passeert dus de voorbezinktank. De organisch gebonden stikstof zal gedeeltelijk chemisch worden gebonden en bezinken.

Omdat een belangrijk deel hiervan via het gistingproces en het slibwater weer vrijkomt, is het netto-effect van voorprecipitatie op de stikstofverwijdering in de voorbezinktank zeer gering.^[89]

4.4.3 nitrificatie

Door voorprecipitatie wordt extra BZV in de voorbezinktank verwijderd. Bij gelijkblijvend slibgehalte neemt hierdoor de slibbelasting van de biologische zuivering af, waardoor de slibleeftijd toeneemt. Dit is gunstig voor de nitrificatie.

De BZV/N-verhouding in het voorbezonden water neemt af doordat veel extra BZV wordt verwijderd, maar zeer weinig stikstof. Hierdoor neemt de fractie nitrificeerders in het slib toe en stijgt de nitrificatiecapaciteit per kg actief-slib. In figuur 16 is de fractie nitrificeerders weergegeven als functie van de BZV/N-verhouding, uitgaande van een Yieldfactor van 0,75 g ds/g BZV voor de heterotrofen en 0,15 g ds/g $\text{NH}_4\text{-N}$ voor de autotrofen.



Figuur 16: Effect van de BZV/N-verhouding op de fractie nitrificeerders^{[76],[143]}

Als indicatie kunnen de volgende waarden voor de BZV/N-verhouding worden aangehouden:

ruw afvalwater	:	4 à 5
voorbezonden afvalwater	:	3 à 4
afvalwater na voorprecipitatie	:	1,5 à 2

Hiermee kan uit figuur 16 worden afgelezen dat de fractie nitrificeerders door voorprecipitatie met een factor 2 à 2,5 toeneemt. In de praktijk wordt bevestigd dat voorprecipitatie de mogelijkheden voor nitrificatie vergroot.^[104]

4.4.4 denitrificatie

Zoals in het voorgaande vermeld, wordt door voorprecipitatie tot 75% van influent-BZV in de voorbezinktank verwijderd met het primair slib en wordt de BZV/N-verhouding van 3 à 4 in voorbezonden afvalwater verlaagd tot 1,5 à 2. Hierdoor wordt het zeer moeilijk om voldoende denitrificatie te bereiken en aan een effluent-eis van 10 mg N-totaal/l te voldoen.

Het BZV-tekort kan worden verholpen door een externe koolstofbron toe te dienen. Een oplossing hiervoor kan het zogenaamde HYPRO-Process zijn, waarin het primair slib wordt gehydrolyseerd en vervolgens naar de denitrificatie-eenheid toegevoerd; deze laatste kan daarbij als voor- of als nadenitrificatie zijn uitgevoerd. Het Hypro-Process is in Scandinavië in ontwikkeling en wordt in Nederland (nog) niet toegepast.^{[52],[76]} Daarnaast kan een externe koolstofbron worden toegediend, bijvoorbeeld methanol.

Er is tot op heden nog geen afgerond onderzoek beschikbaar over de mogelijkheden voor denitrificatie in combinatie met voorprecipitatie. Bij de laag belaste rwzi's verbeterde de nitrificatie meestal door de voorprecipitatie. Omdat tegelijkertijd het effluentgehalte nitraat toenam, bleef het effluentgehalte N-totaal ongeveer gelijk. Daarbij werd de beluchting soms op de verwijdering van N-Kjeldahl maar nooit op de verwijdering van nitraat gestuurd.^{[104],[142],[161]} Het jaargemiddelde effluentgehalte N-totaal van de rwzi Nieuwegein was in de uitgangssituatie 13 mg N/l. Door de invoering van voorprecipitatie nam het effluentgehalte N-Kjeldahl af met 2 mg N/l gemiddeld over de periode jan '92 - aug '92. Aangezien de denitrificatie niet verminderde nam het effluentgehalte N-totaal eveneens af met 2 mg N/l.^[142]

4.4.5 *slibproductie*

Van enkele rwzi's zijn praktijkgegevens voorhanden over de slibproductie bij voorprecipitatie. Zonder de chemicaliëndosering zou de BZV-vracht van de voorbezinktank voor een deel in de aëratieruimte biologisch zijn afgebroken en voor een deel met het surplusslib zijn afgevoerd. Dit betekent dat er netto meer organische materiaal met het verse slib wordt afgevangen als gevolg van de chemicaliëndosering. Soms leidt dit tot een afname van de secundairslibproductie. In het algemeen moet rekening worden gehouden met een extra netto versslibproductie van 10% à 25%. De chemisch-slibproductie bedroeg bij voorprecipitatie op rwzi Walcheren circa 10% van de surplusslibproductie.^[105] Op rwzi Katwoude werd naast een toename van de primair-slibproductie ook een toename van de secundairslibproductie waargenomen. Deze laatste werd veroorzaakt door een verbeterde bezinkbaarheid van het secundair slib.^[33] Op rwzi Nijmegen leidde een toename van de primairslibproductie en een afname van de secundairslibproductie waargenomen tot 22% extra vers-slibproductie.^[104]

De af te voeren hoeveelheid gestabiliseerd slib hangt af van de mineralisatiegraad van het organische slib in de slibgisting. Op de rwzi Maastricht-Boscherveld bedroeg de toename van de produktie uitgestist slib 20%-25% op basis van droge stof.^[21] Aangezien bij voorprecipitatie meer eenvoudig afbreekbaar materiaal wordt afgevangen zou dit invloed kunnen hebben op de gistingseigenschappen. Hierover zijn echter geen gegevens bekend.

Voorprecipitatie met kalk bij leidt tot een grote chemisch-slibproductie. In extreme gevallen kan dan bij voldoende aanwezigheid van calcium in het influent het toepassen van NaOH of Mg(OH)₂ worden overwogen.^[59] Deze methode is echter veel kostbaarder.

4.5 Invloed van voorprecipitatie op de slibverwerking

4.5.1 *bezinking*

Het volume primair slib neemt vrijwel lineair toe met de chemicaliëndosering, zowel bij ijzer- als bij aluminiumzouten. Het droge-stofgehalte na bezinking van het primair slib neemt daarentegen af bij toenemende chemicaliëndosering. Primair slib wordt door voorprecipitatie kennelijk volumineuzer.^[79]

Voorprecipitatie heeft in het algemeen een gunstige invloed op de SVI van het actief slib, waarschijnlijk door het uitspoelen van defosfateringschemicaliën van de voorbezinktank naar de aëratietank en een verlaging van de belasting van de aëratietank. In tabel 8 is hiervan een overzicht gegeven.

RWZI	Referentie SVI (ml/g)	Voorprecipitatie SVI (ml/g)	Chemicaliën	Referentie
Walcheren	132	68	Fe ³⁺	[105]
Katwoude	250	73	Fe ³⁺	[33]
Raalte	97	86	Fe ³⁺	[161]
Nieuwegein	140	170	Fe ³⁺	[142]
Nijmegen	100	100	Fe ³⁺	[104]
Deventer	167	96	Fe ³⁺	[161]
Tollebeek	87	77	Fe ³⁺	[161]

Tabel 8: Invloed van voorprecipitatie op de SVI van het actief slib

4.5.2 *indikking*

Het primair slib van voorprecipitatie met metaalzouten heeft in het algemeen slechtere indikeigenschappen dan normaal primair slib. Dit kan te maken hebben met ingevangen fijn zwevend materiaal. Daarnaast neemt door de chemicaliëndosering de drogestof-vracht toe, hetgeen een hogere belasting van de slibverwerkingseenheid betekent, zodat de indikresultaten kunnen teruglopen.^{[50],[105]}

4.5.3 *ontwatering*

Primair slib van voorprecipitatie is moeilijker te ontwateren dan normaal primair slib;^[89] de hoeveelheid gedoseerd metaalzout heeft op de ontwaterbaarheid slechts geringe invloed.^{[50],[79]}

4.5.4 *stabilisatie*

Op de rwzi Katwoude^[33] was de mineralisatiegraad van het slib, betrokken op de organische-drogestof, tijdens de chemicaliëndosering vergelijkbaar met die in de periode zonder chemicaliëndosering. Ook op rwzi Walcheren veranderde de organische-drogestofafbraak niet door de chemicaliën.^[105]

Op de rwzi Vinkel (FeCl₃-dosering in de eerste trap) veranderde noch het gistingsrendement op basis van de organische-drogestof, noch de totale biogasproductie door de chemicaliëndosering.^[82]

4.6 Invloed van voorprecipitatie op de zoutlast in het effluent

De extra zoutlast in het effluent door de chemicaliëndosering wordt bepaald door de dosering. In tabel 9 is de zoutlast weergegeven bij diverse doseerverhoudingen en diverse defosfaterings-chemicaliën.

Chemi- caliën	Me/P-verhouding					
	1,0 mol/mol		2,0 mol/mol		3,0 mol/mol	
	mg SO ₄ ²⁻ /l	mg Cl ⁻ /l	mg SO ₄ ²⁻ /l	mg Cl ⁻ /l	mg SO ₄ ²⁻ /l	mg Cl ⁻ /l
FeSO ₄	24		48		72	
Fe/AlCl ₃		27		54		81
FeClSO ₄	24	9	48	18	72	27
Al ₂ (SO ₄) ₃	36		72		108	

Tabel 9: Toename van de zoutlast in het effluent als functie van de Me/P-verhouding bij voorprecipitatie en simultane precipitatie, en 7,8 mg P-totaal/l in het influent^[122]

4.7 Toepassingsmogelijkheden van voorprecipitatie in de praktijk

Voorprecipitatie wordt in praktijksituaties meestal ingezet ter tijdelijke ontlasting van een overbelaste rwzi. In het algemeen kan bij voorprecipitatie meer dan 80% P-verwijderingsrendement worden behaald, uitgaande van een normaal functionerende voor- en nabezinktank en biologische zuivering. Bij een gemiddeld influentgehalte P-totaal van 9 mg P/l betekent dit dat doorgaans aan de effluent-eis P-totaal van 2,0 mg P/l kan worden voldaan zonder nageschakelde technieken. Uit tabel 7 blijkt, dat ook een effluenteis P-totaal van 1,0 mg P/l met voorprecipitatie in het algemeen gehaald werd op de rwzi's waar dit werd nagestreefd.

Door de lagere biologische belasting van de beluchting kunnen extra mogelijkheden voor nitrificatie ontstaan. De omstandigheden voor denitrificatie worden ongunstiger. Methanol of gehydrolyseerd primair slib als koolstofbron (HYPRO-Process) zou mogelijk de denitrificatie kunnen ondersteunen.

Voorprecipitatie kan gunstig zijn als tijdelijke ingreep om aan de effluenteis P te kunnen voldoen in afwachting van de N-totaalverwijdering. Het kan ook worden toegepast om aan beide effluenteisen te voldoen als de denitrificatie kan worden gewaarborgd.

5 SIMULTANE PRECIPITATIE

5.1 Chemicaliën

Voor het neerslaan van fosfaat kunnen bij simultane precipitatie alle in § 3.2.3 genoemde chemicaliën worden gebruikt. Ook het twee-waardige ijzersulfaat kan worden toegepast, omdat in de aëratieruimte oxydatie van het Fe^{2+} -ion naar het Fe^{3+} -ion kan plaatsvinden.

Simultane precipitatie met kalk heeft een aantal specifieke kenmerken die geen rol spelen bij kalkdosering op de overige plaatsen van een rwzi, zie § 5.4.2.

5.2 Bereikbare P-verwijdering bij metaalzouten

De verschillende ijzer- en aluminiumzouten geven bij dezelfde Me/P-verhouding een gelijk P-verwijderingsrendement. Alleen basische aluminiumzouten hebben, afhankelijk van de plaatselijke omstandigheden, mogelijk een iets mindere werking dan zure aluminiumzouten.^[119]

De P-verwijdering bij simultane precipitatie is afhankelijk van:

- de Me/P-verhouding;
- de plaats van het doseerpunt;
- de sturing van de chemicaliëndosering;
- de werking van de nabezinking.

Op de verschillende factoren wordt in deze paragraaf nader in gegaan.

5.2.1 *Me/P-verhouding*

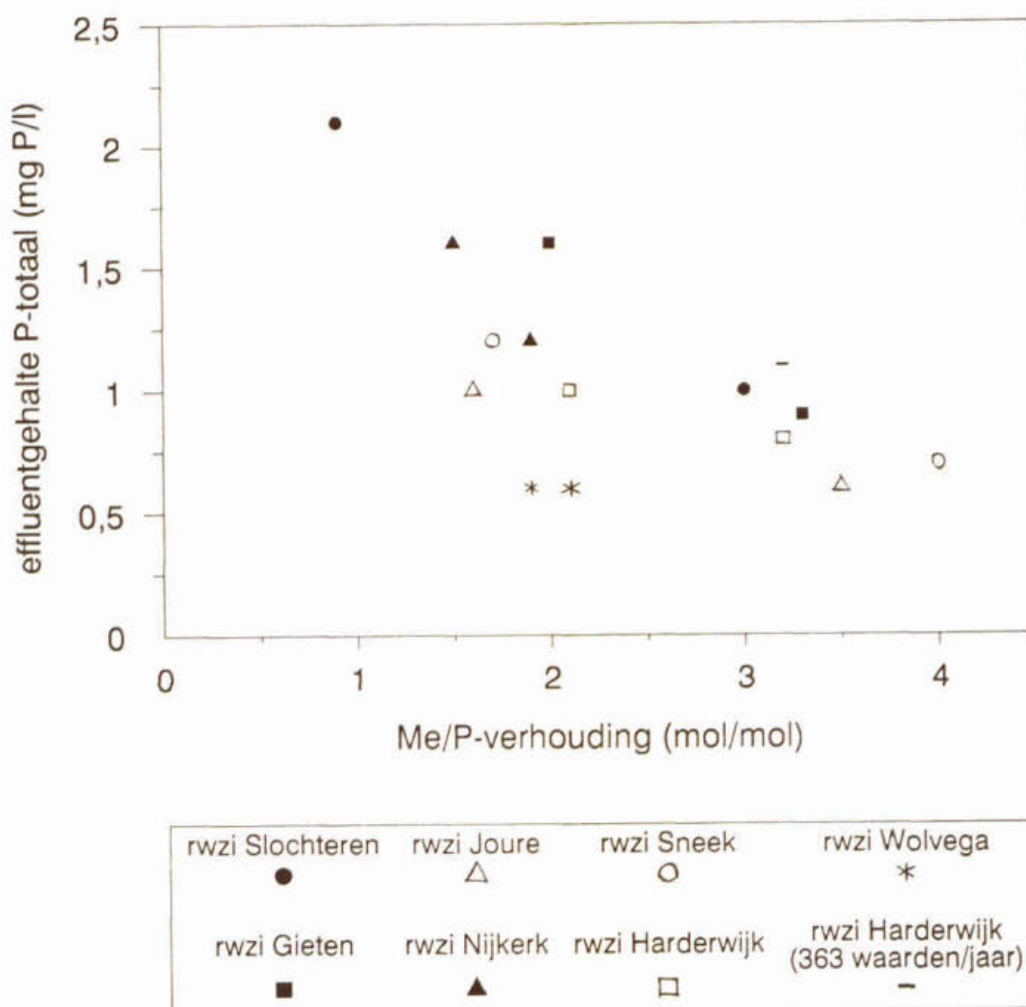
Omdat circa 50% van de influentvracht P-totaal wordt ingebouwd in de biomassa is theoretisch een Me/P-verhouding van circa 0,5 voldoende om het resterende fosfaat te binden. Uit § 3.3.1 is reeds gebleken dat voor een vergaande P-verwijdering echter een zekere mate van overdosering moet plaatsvinden.

Uit recent onderzoek op vijf Nederlandse rwzi's is gebleken dat het mogelijk is met simultane precipitatie een effluentgehalte P-totaal kleiner dan 1,0 mg P/l te behalen. De minimaal benodigde Me/P-verhouding verschilde per installatie, maar bij een Me/P-verhouding van 3,0 kon de genoemde effluentwaarde bij alle rwzi's worden gerealiseerd. In figuur 17 zijn de onderzoeksresultaten weergegeven, aangevuld met enige gegevens uit de literatuur.^{[126],[139]}

Via een berekening zoals in tabel 10 kan uit de gewenste effluentgehalten P en drogestof het effluentgehalte P-gebonden worden bepaald. Dit kan ook op grafische wijze gebeuren via figuur 19. Uit de effluenteis P-totaal kan het vereiste effluentgehalte P-ortho worden bepaald. De bijbehorende Me/P-verhouding kan vervolgens uit ervaringsgegevens worden afgeleid. In figuur 18 zijn de resultaten van het effluentgehalte P-ortho als functie van de Me/P-verhouding van diverse rwzi's uit Nederland, Duitsland, Zwitserland en Noorwegen samengevoegd.

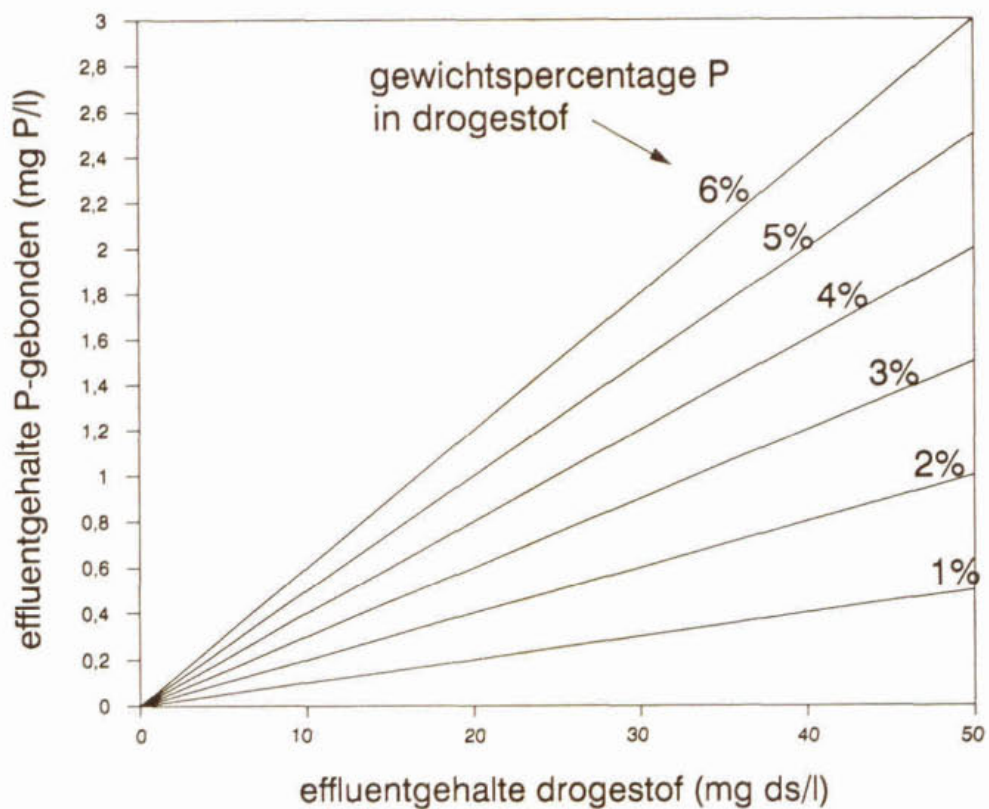
P-ortho	0,5	mg P/l
zwevende stof	15	mg ds/l
fractie P in de zwevende stof	0,04	mg P/mg ds
P-gebonden = 15 · 0,04	0,6	mg P/l
P-totaal = 0,5 + 0,6	1,1	mg P/l

Tabel 10: Getallenvoorbeeld van de bijdrage P-gebonden aan het effluentgehalte P-totaal bij simultane precipitatie



Figuur 17: Maximum van het voortschrijdend gemiddelde effluentgehalte P-totaal als functie van de Me/P-verhouding op vijf Nederlandse rwzi's

Navolgend is een getallenvoorbeeld gegeven voor een rwzi met een effluenteis P-totaal van



Figuur 19: Effluentgehalte P-gebonden als functie van de effluentgehalten zwevendestof en P in de zwevendestof

5.2.2 *praktijkervaringen in Nederland*

In tabel 11 en tabel 12 zijn de ervaringen met simultane precipitatie op één- en tweetrapssystemen in Nederland weergegeven.

Toegepaste chemicaliën	Me/P- mol/mol	Influent mg P _{totaal} /l	Effluent mg P _{ortho} /l	Inrichting
AVR	1,5	14,4	1,0 - 2,5	TNO
Alton	1,3	11 - 12	< 1,0	Zuidlaren
Al-beits	2,5	12	0,7	Hoogezand
Al-beits	0,5 - 4,0	7,7 - 12	0,8 - 2,5	Nijverdal
AlCl ₃	1,0	9,0	1,3	Klijndijk
AlCl ₃	1,1	8,0	0,8	Schoonoord
FeCl ₃	0,9 - 1,3	16	< 1,0	Steenwijk
FeCl ₃	0,8 - 1,1	8,5 - 18	1,2 - 2,1	Beekbergen
FeCl ₃	0,8	9,3	1,3	Leek
FeCl ₃	1,3	8,8	1,1	Slochteren
FeCl ₃	0,7 - 1,3	17 - 23	2,0 - 7,0	Gieten
FeCl ₃	0,8 - 2,8	6,9 - 15	0,5 - 1,1	Haastrecht
FeSO ₄	1,5 - 2,0	16	< 1,0	Steenwijk
FeSO ₄	1,7 - 3,3	7,5 - 12	0,8 - 3,0	Akkrum
FeSO ₄	1,2 - 2,0	5,0 - 8,3	0,6 - 2,0	Grouw
FeSO ₄	0,9 - 1,0	12 - 18	1,3 - 3,3	Joure
FeSO ₄	0,9 - 1,9	11 - 24	0,9 - 3,0	Lemmer
FeSO ₄	0,8 - 1,6	10 - 17	0,9 - 2,1	Sloten
FeSO ₄	1,0 - 1,1	7,4 - 9,5	1,4 - 3,1	Sneek
FeSO ₄	1,8	12 - 17	2,0	Warns
FeSO ₄	0,9 - 1,0	9,7 - 17	1,6 - 3,3	Wolvega
FeSO ₄	1,0 - 1,3	11 - 18	0,5 - 1,7	Heino
FeSO ₄	onbekend	5,0 - 16	0,8 - 1,4	Eversteekoog
FeSO ₄ + kalk	1,2 - 1,3	12 - 16	2,0 - 4,0	Gieten
FeClSO ₄	1,4	7,6 - 11	0,4 - 1,0	Steenwijk
Fe-beits	1,5	12 - 16	< 1,0	Steenwijk
kalk	5	14	2,0 - 3,0	TNO
diverse	0,9 - 1,6	20 - 21	0,7 - 2,7	Elburg
diverse	1,1 - 2,2	11	0,6 - 1,4	Epe
diverse	1,2 - 3,2	14 - 16	0,4 - 1,7	Harderwijk
diverse	2,5 - 2,1	9,0 - 11	1,1 - 1,2	Nijkerk

Tabel 11: Nederlandse praktijkgegevens van eentraps actief-slibsystemen^[119]

Procesparameter	Dokhaven	Nieuwveer	Veendam	Vinkel
algemeen				
chemicaliën	FeCl ₃	FeCl ₃	FeCl ₃	FeCl ₃
Me/P (mol/mol)	0,9 - 1,6	0,9 - 1,1	0,5	1,0
pH		geen effect		geen effect
eerste trap				
P-gehalte (mg P/l)	1,3 - 2,8	3,3	5,8	1,5 - 3,0
P-verwijdering	43% → 83%	38% → 64%	20% → 40%	55% → 85%
BZV-verwijdering	toename 9%	geen effect	toename 13%	toename ±5%
N _{Kj} -verwijdering	toename 3%	geen effect	geen effect	geen effect
ds-verwijdering		geen effect		
SVI (ml/g)	77 → 94	45 → 69	57 → 41	geen effect
slibproductie, d.s.	toename 35%			toename 38%
gloeirest (%)	toename 5%			toename 4%
tweede trap				
P-gehalte (mg P/l)		0,9	1,8	0,5 - 2,0
P-verwijdering		55% → 91%	53% → 75%	25% → 50%
nitrificatie		geen effect	geen effect	geen effect
SVI (ml/g)		geen effect		geen effect

Tabel 12: Praktijkgegevens van Nederlandse tweetrapssystemen met simultane precipitatie in de eerste trap^[119]

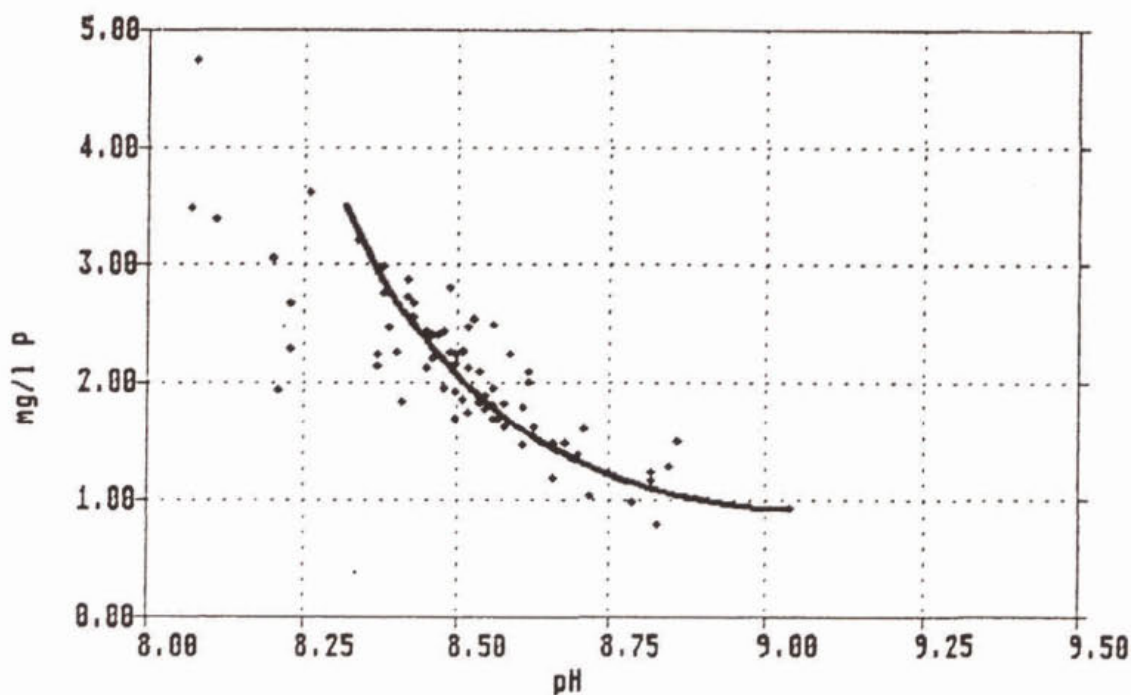
Bij de rwzi's Dokhaven en Nieuwveer is uitspoeling van ijzer naar de tweede trap geconstateerd, waarschijnlijk in geprecipiteerde vorm. Reductie van Fe³⁺ naar Fe²⁺ is niet aangetoond; wel kwam de uitspoeling bij rwzi Dokhaven voor in periodes met aanvoer van sterk aangerot afvalwater, terwijl de beluchtingscapaciteit in de beluchtingstank van de eerste trap ontoereikend was.

5.3 Bereikbare P-verwijdering en chemicaliënverbruik bij kalk

5.3.1 *bereikbare P-verwijdering*

Het influentgehalte heeft geen invloed op het te bereiken effluentgehalte P. De maatgevende parameter voor het bereikbare effluentgehalte is de pH. Uit diverse onderzoeken op praktijkschaal is gebleken dat een effluentgehalte P-totaal beneden 2,0 mg P/l haalbaar is bij simultane precipitatie met kalk. Hiervoor is pH 8,7 nodig. Of de effluent-eis P-totaal van 1,0 mg P/l met kalkdosering kan worden gerealiseerd, is nog niet duidelijk. In ieder geval zal hiervoor een pH > 9,0 in de nabezinktank nodig zijn.

In figuur 20 is het verband tussen pH en effluentgehalte P-totaal weergegeven op basis van recente Duitse praktijkgegevens. Het verband tussen pH en effluentgehalte P-totaal komt redelijk overeen met de waarden uit het onderzoek naar simultane precipitatie met kalk uit 1974-1975.^[53]



Figuur 20: Verband tussen pH en effluentgehalte P-totaal (Duitse praktijkgegevens)^[41]

5.3.2 *chemicaliënverbruik*

Het chemicaliënverbruik kan worden berekend via een calciumbalans over de rwzi. Het gedoseerde calcium verlaat op twee manieren de zuivering: als chemisch slib (calciumfosfaat-neerslag) tezamen met het spuislib en als hardheid (Ca^{2+}) in het effluent. Het eerste is afhankelijk van de te verwijderen fosfaatvracht en de alkaliteit (HCO_3^-); bij hogere bicarbonaatalkaliteit wordt meer calcië gevormd. Het tweede wordt bepaald door het calciumgehalte van het afvalwater. Bij water met een zeer laag calciumgehalte is relatief veel kalk nodig om het calciumgehalte op een zodanig niveau te brengen dat zich de evenwichtssituatie kan instellen met de aanwezigheid van calciumcarbonaat in de aëratietank (zie § 5.1). Indicatief kan worden uitgegaan van een verbruik van 140 à 330 g $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{m}^3$ effluent.^[12]

5.3.3 *praktijkervaringen in Nederland en Duitsland*

In Nederland wordt simultane precipitatie met kalk niet toegepast. Wel is langdurig onderzoek uitgevoerd op een schaalgrootte van 500 i.e. naar simultane precipitatie met kalk. Op de rwzi Enter is op praktijkschaal simultane precipitatie met kalk onderzocht. Daarnaast zijn van vier rwzi's in Duitsland recente gegevens beschikbaar. De gegevens zijn in tabel 13 opgenomen.

RWZI	k gBZV/gdsd	Ingestel- de pH	Effluent mg P _{tot} /l	Toename hardheid	Afname SVI (ml/g)	Kalkverbruik gCa(OH) ₂ /m ³	Extra spui- slib (ds)
Sottrum	0,05	8,5-8,7	0,9-2,0	10 → 23	150 → 70	± 200	± 32%
Grissheim	0,09	8,6-8,7	1,1-1,7	15 → 26	240 → 130	± 200	± 21%
Lemke	0,05	8,4-9,0	1,0-3,0	5 → 25	200 → 80	± 330	± 39%
Neustadt	0,25	± 8,8	0,8-2,0	21 → 26	150 → 75	± 140	± 41%
Dremmen	0,15	8,4-9,0	1,0-3,0		100 → 50	± 200	± 20%
TNO	0,05	± 8,5	2,0-3,0	6 → 20		± 230	± 50%
Enter	0,06	± 8,6	1,8-4,2	8 → 27			

Tabel 13: Praktijkgegevens van simultane precipitatie met kalk^{[12],[53],[54],[98],[141]}

5.4 Doseerpunt

5.4.1 *metaalzouten*

Een grote turbulentie bij het doseerpunt is vereist wanneer het gaat om de dosering van Me³⁺-zouten. Bij de dosering van Fe²⁺-zouten is een grote turbulentie bij het doseerpunt van minder groot belang, daar de Fe²⁺-ionen eerst moeten worden geoxydeerd tot Fe³⁺-ionen. Tijdens het oxydatieproces worden de chemicaliën verder gemengd met het slib-watremengsel.

Het optimale doseerpunt voor ijzersulfaat is in het begin van de aëratietank. Voor de dosering van drie-waardige metaalzouten wordt veelal de voorkeur gegeven aan de overloop van de aëratieruimte naar de nabezinktank. De plaats van het doseerpunt bij de dosering van twee- en driewaardige metaalzouten blijkt echter geen grote invloed te hebben op het te bereiken effluentgehalte P. Dosering op meerdere plaatsen leidt waarschijnlijk tot iets betere verwijderingsrendementen dan dosering op één plaats, doch de verbetering is gering.^{[119],[96]}

5.4.2 *kalk*

De kalkdosering vindt plaats in de afloop van de aëratietank. Met het retourslib wordt een hoeveelheid calciumcarbonaat (CaCO₃) teruggevoerd naar de aëratietank. Een deel hiervan gaat weer in oplossing en draagt bij aan de hardheid. De calciumverbindingen kunnen dienst doen als kristallisatiekernen voor fosfaat. Er ontstaat een hoog calciumgehalte in de aëratietank (aanbevolen wordt 25 °DH) met een hoger droge-stofgehalte, gecombineerd met een betere bezinkbaarheid van het actief slib.^[12]

Alleen de overstort van de aëratietank naar de nabezinktank komt als doseerpunt in aanmerking, omdat het calciumfosfaatneerslag bij andere doseerpunten voldoende verblijftijd zou hebben om weer in oplossing te gaan, en omdat de vereiste hoge pH niet in de aëratietank zelf kan worden gerealiseerd.

5.5 Invloed van simultane precipitatie op het zuiveringsproces

5.5.1 *nitrificatie*

De simultane precipitatie leidt tot een extra chemisch-slibproductie. Deze chemisch-slibproductie leidt bij een gelijkblijvend drogestofgehalte in de beluchting tot een verhoogde biologische slibbelasting en een kortere slibleeftijd. Om dit te compenseren zal de slibmassa in het systeem evenredig met de extra slibproductie moeten worden verhoogd om uitspoeling van nitrificerende bacteriën te voorkomen en om een vergaande nitrificatie te kunnen waarborgen.

De benodigde verhoging van de slibmassa gaat in de regel samen met een daling van de SVI, waardoor bij gelijke werking van de nabezinking het droge-stofgehalte kan worden verhoogd,

zodat de toename van het aëratievolume beperkt blijft. In hoeverre deze verhoging kan plaatsvinden, is afhankelijk van de grootte van de SVI-daling.

Volgens enkele onderzoeken zou simultane precipitatie met FeSO_4 een reductie kunnen geven in de nitrificatiecapaciteit.^[119] In recent STOWA-onderzoek^[129] kon deze reductie worden teruggevoerd op de aanwezigheid van hydraatwater, zie § 3.10.2. Er is dus geen sprake van een remmende werking van ijzersulfaat op de nitrificatie.

Bij de invloed van simultane precipitatie op de nitrificatie speelt de alkaliteit een belangrijke rol. Voor het opstellen van een alkaliteitsbalans wordt verwezen naar § 3.2.4. Algemeen geldt dat het gebruik van basische defosfateringschemicaliën, zoals Alton en kalk, een gunstige invloed heeft op de alkaliteit, terwijl het gebruik van zure chemicaliën, zoals alle ijzorzouten en sommige aluminiumzouten, ten koste gaat van de alkaliteit.

5.5.2 *denitrificatie*

De denitrificatie is minder gevoelig dan de nitrificatie voor factoren zoals een lage alkaliteit. Wel kan de denitrificatie negatief worden beïnvloed door de chemisch-slibproductie, waardoor het aandeel actieve biomassa afneemt. Indien dit niet wordt gecompenseerd door extra slibmassa (hoger droge-stofgehalte, extra tankvolume) kan de denitrificatie teruglopen.

5.5.3 *zuurstofgehalte*

Voor de oxydatie van 1 mg Fe^{2+} is 0,14 mg O_2 nodig. Bij een ijzergehalte in het afvalwater van circa 36 mg Fe/l (Me/P-verhouding 2) betekent dit een zuurstofvraag van 5 mg O_2 /l. Dit is slechts 1 à 2 % van de biologische zuurstofvraag.

De oxydatie van Fe^{2+} heeft dus geen belangrijke invloed op de zuurstofvraag. Wel kan het nodig zijn een hoger zuurstofgehalte in te stellen wanneer de nitrificatie terugloopt door de vermindering van de hoeveelheid organische stof in de actief-slibmassa. Zeker op rwzi's met een krappe aëratiecapaciteit dient hiermee rekening te worden gehouden.

5.5.4 *slibproductie*

metaalzouten

De extra slibproductie, als gevolg van de simultane precipitatie, bestaat grotendeels uit chemisch slib in de vorm van MePO_4 en Me-hydroxydeverbindingen. Naast chemisch slib kan extra slibproductie optreden door het invangen van colloïdaal materiaal, afhankelijk van de afvalwatersamenstelling en het zuiveringsproces. Deze post zal bij zeer laagbelaste actief-slibsystemen gering zijn, omdat deze ook zonder simultane precipitatie een goede verwijdering van colloïdaal materiaal geven. Of het geflocculeerde colloïdale materiaal extra surplus-slib oplevert, is afhankelijk van de mate waarin het bloot staat aan de normale hydrolyse- en mineralisatieprocessen in de slibvlok. Verwacht mag worden dat de extra slibproductie langs deze weg bij simultane precipitatie gering is.

De slibproductie bij simultane precipitatie met een ijzertzout bij verschillende Me/P-verhoudingen wordt weergegeven in tabel 14. Bij de berekening van de verschillende slibproducties is uitgegaan van 2,2 g P/i.e.d fosfaataanvoer en 53,5 g ds/i.e.d vers-slibproductie (zie § 2.3.4) met 25% gloeirest zonder chemicaliëndosering.

Er is vanuit gegaan dat verhoging van de Me/P-verhouding leidt tot een bepaald (afnemend) effluentgehalte P-totaal en een bepaald (afnemend) P-gehalte in de biomassa. Verder is aangenomen dat alle P die niet in de biomassa wordt opgenomen of in het effluent terecht komt, als FePO_4 wordt gebonden. Het restant van het gedoseerde ijzer wordt verondersteld te reageren tot $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (overeenkomend met $\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, zie § 3.10.2). Met eventueel extra verwijderde CZV is geen rekening gehouden.

Me/P mol/mol	Effluent mg P _{tot} /l	Biol. slib %P in ds	Chemisch gds/ie-d	slib gds/gFe	Fe(OH) ₃ /FePO ₄ mol/mol	Totaal vers-slib gds/ie-d (%)	%P in ds
0,0	5,00	2,00	0,00	0,00	-	53,5 (100%)	2,00
0,5	3,00	1,83	4,55	2,27	1,2	58,1 (109%)	2,56
1,0	2,00	1,67	8,86	2,21	1,6	62,4 (117%)	2,78
1,5	1,30	1,50	13,1	2,17	2,0	66,6 (124%)	2,86
2,0	1,00	1,33	17,1	2,14	2,5	70,6 (132%)	2,80
2,5	0,90	1,17	21,1	2,11	3,0	74,6 (139%)	2,68
3,0	0,80	1,00	25,1	2,09	3,5	78,6 (147%)	2,58
3,5	0,75	1,00	29,0	2,07	4,2	82,5 (154%)	2,47
4,0	0,70	1,00	32,8	2,05	4,9	86,3 (161%)	2,37

Tabel 14: Slibproductie bij simultane precipitatie met verschillende Me/P-verhoudingen

Uit tabel 14 blijkt dat bij de lage doseerverhoudingen de meeste P door de defosfateringschemicaliën wordt gebonden. Bij hogere Me/P-verhoudingen neemt het aandeel hydroxyde in het chemisch slib toe. Het P-gehalte in de totale drogestof vertoont het karakteristieke verloop dat ook in de literatuur wordt gevonden.^[137]

De extra vers-slibproductie, uitgedrukt als percentage betrokken op de situatie zonder chemicaliëndosering, komt goed overeen met elders gerapporteerde waarden.^{[114],[140]} De slibproductie als g ds/g Fe komt goed overeen met waarden uit de literatuur.^{[7],[119]}

Op praktijkinstallaties is de extra slibproductie zeer moeilijk nauwkeurig te meten door meettechnische beperkingen en aanvoervariaties. Bij dimensionering van laagbelaste actief-slibsystemen is de berekende chemisch-slibproductie een goed uitgangspunt.

In de Provincie Friesland wordt reeds jarenlang simultane precipitatie met ijzersulfaat toegepast op diverse rwzi's. Op basis van deze ervaringen werd bij een gemiddelde Me/P-verhouding van 1,5 mol/mol een extra vers-slibproductie van 20% gevonden, gebaseerd op gloeirestbepalingen van het slib.^[16]

Op rwzi Amsterdam Oost ontstond door precipitatie met FeCl₃ (gemiddelde Me/P-verhouding 1,5 mol/mol) 30% extra vers slib en 56% extra uitgegist slib. Hierbij werd de uitgegist-slibvracht gemeten, en de vers-slibvracht uit balansberekeningen verkregen.^[96]

kalk

De extra slibproductie door simultane precipitatie met kalk is afhankelijk van de gehanteerde pH. Bij pH > 8,7 slaat calciumcarbonaat neer en neemt de extra slibproductie sterk toe. Uit een calciumbalans over het actief-slibgedeelte kunnen de volgende getallen worden afgeleid:

pH	7,6	8,6	8,7	8,9
CaCO ₃ -gehalte in drogestof	5,5	8,3	19,5	38,7 %
toename slib-drogestof	0	3,1	17,4	53,7 %

Tabel 15: De slibproductie bij simultane precipitatie met kalk^[8]

In praktijkonderzoek op de TNO-inrichting^[53] werd 50% extra chemisch slib gevonden. In onderzoek op diverse rwzi's in Duitsland wordt een extra chemisch-slibproductie van 20%-40% gemeld.^[8]

Vooralsnog kan worden gerekend met circa 30% extra droge-stofproductie. Door de verbeterde SVI blijft het slibvolume ongeveer gelijk.^[12]

5.6 Invloed van simultane precipitatie op de slibverwerking

5.6.1 *bezinking*

metaalzouten

Invoering van simultane precipitatie leidt over het algemeen tot een afname van de SVI. Door de inbouw van de metaalneerslagen ontstaat een compactere structuur in de slibvlokken die daardoor beter bezinken, de zogenaamde vlokverzwaring. Op verschillende zuiveringsinrichtingen is tevens vastgesteld dat na het invoeren van simultane precipitatie de aanwezigheid van draadvormende organismen afneemt. Dit betekent dat simultane precipitatie mogelijk een rol kan spelen in de bestrijding en voorkoming van licht slib.^{[14],[117]}

De grootte van de SVI-daling als gevolg van de simultane precipitatie is echter vaak niet te voorspellen. Wel is bekend dat aluminiumzouten een gunstiger invloed hebben op de SVI dan ijzerzouten. Met aluminiumzouten kunnen naar verwachting SVI-waarden van minder dan 100 ml/g worden bereikt.^[137]

kalk

Kalkdosering heeft een gunstige invloed op de SVI (§ 5.3.3).

5.6.2 *indikking*

De slibindikking verbetert niet of slechts gering ten gevolge van simultane precipitatie met metaalzouten.

Kalkdosering verbetert de indikeigenschappen. Op de rwzi Enter dikte het slib bij kalkdosering in tot gemiddeld 7%, vergeleken met 3,5% zonder kalkdosering.^[141]

5.6.3 *ontwatering*

metaalzouten

Het fosfaatslib heeft geen duidelijke invloed op de slibconditionering en -ontwatering. Doorgaans worden geringe positieve effecten waargenomen. De ontwaterbaarheid bij toepassing van ijzerverbindingen is iets beter dan bij aluminiumverbindingen.

kalk

Bij kalk neemt de ontwaterbaarheid toe.^{[12],[141]} Het slib uit de TNO-inrichting met simultane kalkprecipitatie ontwaterde beter dan het slib uit de oxydatiesloot zonder kalkdosering, tot een circa 2% à 7% hoger droge-stofgehalte van het ontwaterde slib.^[54]

5.6.4 *stabilisatie*

Voor een ongestoorde anaërobe slibgisting is een voldoende lange verblijftijd in de gistingstank noodzakelijk. De verblijftijd in de gisting mag niet te kort worden door de extra slibproductie.

Op rwzi Amsterdam Oost liep de mineralisatie van de organische droge-stof (bepaald als gloeiverlies) terug van 55% in de situatie zonder chemische precipitatie naar 45% in de situatie met chemische precipitatie. Een verklaring hiervoor werd niet gevonden. Het chemisch gebonden fosfaat ging niet in oplossing in de gistingstank.^[96]

In recent STOWA-onderzoek werd een verminderde afname van het gloeiverlies in de gisting

waargenomen bij ijzerdosering. Daar staat echter een verwijdering van de gloeirestfractie tegenover die in de gisting zonder ijzerslib niet optrad. De totale droge-stofverwijdering en de gasproductie waren in de gistingstanks met en zonder ijzerslib gelijk. Geconcludeerd werd dat er sprake was van analytische neveneffecten van de ijzerverbindingen, waardoor een verschuiving optrad in de verhouding tussen gloeirest en gloeiverlies; dit verschijnsel kon niet volledig door hydraatwater worden verklaard. De biologische afbraakprocessen in de gisting werden door het ijzerslib niet beïnvloed. Wel moet de nodige voorzichtigheid worden betracht bij de beoordeling van het gistingproces op basis van de gloeirest- en gloeiverliesbepaling.^[132]

5.7 Invloed van simultane precipitatie op de zoutlast in het effluent

De extra zoutlast in het effluent door de chemicaliëndosering wordt bepaald door de doseerverhouding, op dezelfde wijze als bij voorprecipitatie, zie § 4.6.

5.8 Toepassingsmogelijkheden van simultane precipitatie in de praktijk

Simultane precipitatie kan in principe worden toegepast op alle actief-slibinstallaties. Simultane precipitatie in een twee-trapssysteem kan plaatsvinden zowel in de eerste als in de tweede trap. Simultane precipitatie is mogelijk zowel bij bellenbeluchting als bij oppervlaktebeluchting. Simultane precipitatie leidt volgens onderzoek niet tot het versneld verstopt raken van beluchtings-elementen van fijne-bellenbeluchtingssystemen.^{[82],[120]}

Simultane precipitatie als definitieve fosfaatverwijderingstechniek kan worden toegepast indien de extra chemisch-slibproductie kan worden gecompenseerd door verhoging van het drogestofgehalte of uitbreiding van het actief-slibvolume.

Simultane precipitatie kan als tijdelijke oplossing dienen in de periode 1995-1998 voor rwzi's die nu reeds te hoog zijn belast om in 1998 te kunnen gaan voldoen aan de stikstof-effluenteis, en welke in 1995 dienen te voldoen aan de fosfaat-effluenteis.

Simultane precipitatie met kalk komt alleen in aanmerking bij rwzi's met een hoog fosfaatgehalte in het influent. Er moet rekening worden gehouden met een hogere extra slibproductie dan bij simultane precipitatie met metaalzouten.

6 COMBINATIES VAN TECHNIEKEN

Het combineren van technieken voor P-verwijdering kan de volgende doelstellingen hebben:

- bij gecombineerde technieken zijn vaak in totaal minder chemicaliën nodig voor dezelfde effluentgehalten P;
- chemicaliëndosering op twee plaatsen in de rwzi resulteert in het algemeen in een stabielere bedrijfsvoering;
- aanvullende chemicaliëndosering kan de effluentkwaliteit en processtabiliteit bevorderen van biologische P-verwijdering in de hoofdstroom.

In het navolgende wordt ingegaan op drie combinaties van technieken.

6.1 Voorprecipitatie en simultane precipitatie

Diverse onderzoekers vonden dat dosering van chemicaliën in de voorbezinktank en in de biologische stap betere resultaten opleverde dan voorprecipitatie of simultane precipitatie alleen.^{[66],[138]}

Op rwzi Amsterdam Oost werd geen verschil in P-verwijderingsrendement waargenomen tussen simultane precipitatie en voorprecipitatie gecombineerd met simultane precipitatie.^[96]

Op rwzi Katwoude waren de P-verwijdering in de voorbezinktank en in de actief-slibtank complementair bij voorprecipitatie met ijzerchloride. De P-verwijdering bedroeg 90% van de influentwaarde over beide proceseenheden samen, waarbij het aandeel P-verwijdering in de voorbezinktank toenam van 25% naar 60% bij toenemende ijzerchloride-dosering van 20 naar 60 mg Fe/l.^[33]

6.2 Voorprecipitatie en naprecipitatie

Op rwzi Schweinfurt^[60] wordt onder normale omstandigheden nageprecipiteerd. Bij seizoensgebonden piekwaarden in de organische belasting van het influent wordt tevens voorgeprecipiteerd. Hierdoor wordt steeds een effluentgehalte P-totaal van minder dan 1 mg P/l gehaald.

6.3 Biologische en chemische P-verwijdering

6.3.1 *biologische P-verwijdering in de hoofdstroom*

In systemen met biologische P-verwijdering in de hoofdstroom kan een zogenaamde veiligheidsdosering aan defosfateringschemicaliën worden toegepast. Dit betreft een lage doseerverhouding met als doel een eventueel niet volledig verlopende biologische P-verwijdering aan te vullen. Een dergelijke dosering vindt doorgaans in de aëratieruimte plaats.

Bij biologische P-verwijdering in de hoofdstroom kunnen fosfaten die met het surplusslib worden afgevoerd onder anaërobe omstandigheden weer worden afgegeven. Om deze fosfaten chemisch te binden worden vaak defosfateringschemicaliën toegediend.

De opmerkingen over de invloed van defosfateringschemicaliën op de SVI en de sibleeftijd zijn eveneens van toepassing op bovengenoemde veiligheidsdosering. Door de lagere dosering zijn de effecten in het algemeen beperkter dan bij volledige simultane precipitatie.

6.3.2 *biologische P-verwijdering in de deelstroom*

In hoofdstuk 11 wordt ingegaan op de diverse chemische technieken die worden toegepast bij biologische P-verwijdering in de deelstroom.

Hier wordt slechts opgemerkt, dat verwijdering van een groot deel van de P-vracht in de deelstroom leidt tot een lager P-gehalte in het actief slib, en daarmee tot een lager effluentgehalte P-gebonden.

7 KORRELREACTOR

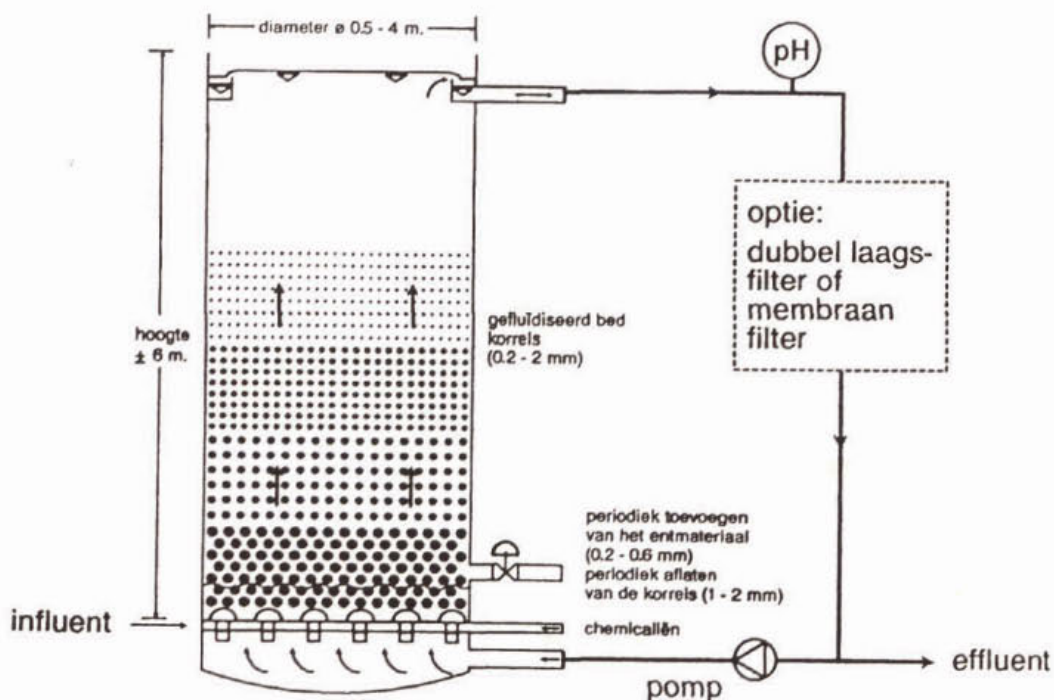
7.1 Algemeen

De korrelreactor is oorspronkelijk ontwikkeld voor de centrale ontharding van drinkwater. De reactor bleek bovendien in staat fosfaat en andere bestanddelen uit het water te verwijderen. Vanaf 1979 is op semi-technische schaal onderzoek verricht naar P-verwijdering met een korrelreactor uit verschillende Nederlandse rwzi-effluenten. Ook in Japan en Denemarken is semi-technisch onderzoek verricht. In de periode 1988-1989 is op rwzi Westerbork een onderzoek op praktijkschaal uitgevoerd naar de toepassing van de korrelreactor als nageschakelde techniek in de hoofdstroom.

Deelstroomtoepassingen van de korrelreactor worden in § 11.3 behandeld.

7.2 Procesbeschrijving van de korrelreactor

P-verwijdering met behulp van de korrelreactor is een vorm van fysisch-chemische P-verwijdering met kalk, waarbij fosfaat-zouten kristalliseren op zandkorrels in een gefluïdiseerd bed. De korrelreactor bestaat uit een cilindrisch vat dat gedeeltelijk gevuld is met zandkorrels. Het effluent van een rwzi wordt via een geperforeerde verdeelplaat in opwaartse richting door de reactor gepompt met een zodanige snelheid dat de korrels in gefluïdiseerde toestand komen. De pH en de Ca-concentratie worden door dosering van natronloog en/of calciumhydroxyde zo ingesteld, dat een oververzadiging van calciumfosfaat optreedt dat zich in kristalvorm op de korrels afzet. Door de kristallisatie groeien de korrels in omvang en worden zwaarder, waardoor de grotere korrels zich voornamelijk in het onderste deel van het fluïde bed bevinden. De grootste korrels worden geleidelijk uit de korrelreactor verwijderd, terwijl aanvulling plaatsvindt met nieuw entmateriaal.



Figuur 21: Schema van de korrelreactor

Naast kristallisatie op de korrels ontstaan door plaatselijke oververzadiging deeltjes amorf calciumfosfaat die met het water worden meegenomen ("carry over"). Indien een laag effluentgehalte P-totaal is vereist, moet de "carry over" door filtratie uit het water worden verwijderd.

Als nevenreactie reageert het toegevoegde calcium met in het water opgelost carbonaat tot calciumcarbonaat. Calciumcarbonaat is slecht oplosbaar en slaat grotendeels neer op de korrels. Een klein deel van het gevormde calciumcarbonaat wordt met het water meegenomen, en maakt deel uit van de "carry over". Om neerslag van calciumcarbonaat op de korrels te beperken wordt, vooral bij water met een hoge alkaliteit, het bicarbonaat als CO_2 verdreven door aanzuring van het water en doorleiden van lucht (zure stripping), alvorens het door de korrelreactor te leiden.

Het gedefosfateerde water verlaat de korrelreactor met pH 10 à 10,5 en moet geneutraliseerd worden alvorens het op het oppervlaktewater wordt geloosd. De neutralisatie kan geschieden door toevoeging van zuur, of met CO_2 uit de lucht.

7.3 Bereikbare P-verwijdering

Uit de onderzoeken op semi-technische schaal blijkt dat zonder filtratiestap bij zeer laag belaste actief-slibsystemen effluentgehalten P-totaal van 1-2 mg P/l bereikt worden en bij hoger belaste systemen 2-3 mg P/l. Wanneer na de korrelreactor een filter wordt geplaatst, zijn effluentgehalten P-totaal van 0,5 mg P/l haalbaar.

Water met een hoge alkaliteit geeft aanleiding tot een lager P-verwijderingsrendement van de korrelreactor. De kristallisatiereactie van calciumfosfaat op de zandkorreltjes wordt gestoord door calciumcarbonaat. Het gevormde calciumcarbonaat slaat deels neer op de zandkorreltjes, en vormt deels een precipitaat dat samen met amorf calciumfosfaat de "carry over" vormt. Voorts geeft een hoge alkaliteit aanleiding tot storingen, als gevolg van aanslag op diverse procesonderdelen.

In recent STOWA-onderzoek wordt in de toevoer van de korrelreactor een alkaliteit van minder dan 2 mmol/l aanbevolen (als totaal carbonaat).^[125] Indien met het oog op de nitrificatie een restalkaliteit van tenminste 2 mmol/l wordt aangehouden (zie figuur 7), is strippen van de toevoer naar de korrelreactor vereist.

7.3.1 *chemicaliëndosering*

Voor het kristalliseren van fosfaat wordt gebluste kalk in de vorm van kalkmelk aan de korrelreactor toegevoegd. De dosering wordt afgestemd op een pH van 10,5-11. De zure stripping en de eindneutralisatie kunnen geschieden door toevoeging van zuur (HCl of H_2SO_4) of met behulp van CO_2 . In tabel 16 wordt het chemicaliënverbruik weergegeven, zoals berekend door de Technische Kommissie Korrelreactor (TCKR) en op basis van het praktijkonderzoek op de rwzi Westerbork.

De benodigde hoeveelheden gebluste kalk en zwavelzuur bleken in de praktijk hoger te zijn dan door TCKR is geschat op grond van onderzoek op semi-technische schaal. Het zuurverbruik voor strippen neemt toe met het bicarbonaatgehalte van het water. Het kalkverbruik is afhankelijk van het bicarbonaatgehalte (al dan niet na strippen) en het calciumgehalte van het water.

De kalkdosering die nodig is om een bepaalde pH te bereiken is afhankelijk van het bufferend vermogen van het water. Bij magnetische P-verwijdering liep de vereiste kalkdosering uiteen van 100 tot 400 g $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{m}^3$, afhankelijk van de samenstelling van het water, zie § 8.4.2. De waarden uit tabel 16 komen hiermee overeen.

7.3.2 *praktijkervaringen in Nederland*

De belangrijkste resultaten met experimenten op semi-technische schaal en op praktijkschaal in Nederland zijn samengevat in tabel 17.

Hulpmiddel	TCKR rapport		RWZI Westerbork	
	g/m ³	kg/i.e.j ^a	g/m ³	kg/i.e.j
zwavelzuur 96%, H ₂ SO ₄				
- CO ₂ -stripper	147	8,6	194	9,4 ^b
- eindneutralisatie	49	2,9	52	2,5
- totaal	196	11,5	246	11,9
kalk, (Ca(OH) ₂)	74	4,3	152	9,3 ^c
entzand		1,3		0,5

^a berekend bij 160 l/i.e.d

^b bij pH 5 en alkaliteit 6,1 → 1,6 meq/l

^c bij pH 10,1

Tabel 16: Chemicaliënverbruik van de korrelreactor volgens de TCKR en op basis van praktijkgegevens Westerbork.^{[30],[135]}

Locatie	Type rwzi ^a	Toevoergehalte ^b (mg P-totaal/l)	Effluent (mg P-totaal/l)		Ref.
			ongefiltreerd	gefiltreerd	
Woudenberg	OS	18 ^c	1 - 3	1,2 - 1,5	[135]
Amersfoort	OB	9	2 - 3,5	1	[135]
Wolvega	OS	7	1 - 1,6	1,0 - 1,2	[135]
Weesp	OB	5,5 - 9,3	2	1	[135]
Driebergen	OB	6,3 - 15	2 - 4	0,5 - 2,5	[135]
Uithoorn, na OB (eerste trap)	OB-AS,	8	3,2	2,0	[135]
Uithoorn, na AS (tweede trap)	tweetraps	7	1,9	0,1	[135]
Huizen	AS	9,5 - 16	-	1,0	[135]
Hilversum-Oost	OB	9 - 16	1 - 2	0,5 - 1,0	[135]
			5 - 10	0,2 - 0,8	[135]
Westerbork	OS	4 - 12	0,5 - 4,5	0,5	[135]
Heiloo	OB	-	0,5 - 2,0	0,1 - 1,3	[125]
A'dam Oost	AS	-	0,5 - 1,0	< 1,0	[125]
A'dam Groote IJpolder	AS	-	0,5 - 1,0	0,1 - 1,6	[125]
Westerbork (praktijkschaal)	OS	4 - 12	0,5 - 4,5	0,2 - 3,3	[30]

^a AS = actief-slib; OB = oxydatiebed; OS = oxydatiesloot

^b toevoergehalte naar de korrelreactor ≠ influentgehalte rwzi

^c influentgehalte van de rwzi

Tabel 17: Nederlandse praktijkervaringen met de korrelreactor

7.4 Neveneffecten van de korrelreactor

7.4.1 *verwijdering van andere componenten*

De korrelreactor in combinatie met een filtratiestap verwijdert tevens restgehalten aan zwevende stof, CZV, BZV en Nkj. De verwijdering van deze stoffen ligt in dezelfde orde van grootte als bij vlokingsfiltratie (tabel 26). De mate van verwijdering van deze stoffen is afhankelijk van de toevoergehalten zwevende stof en coaguleerbaar materiaal naar de korrelreactor.

De slibproductie ten gevolge van de zwevende-stofverwijdering kan theoretisch worden berekend. Uitgaande van gemiddeld 250 l/i.e.d met maximaal 30 mg zwevendestof/l in de toevoer naar de korrelreactor en 70-95% zwevende-stofverwijdering in de korrelreactor, wordt maximaal 5,3 à 7,1 g ds/i.e.d uit het effluent verwijderd; dit leidt tot 10-13% extra slibproductie ten opzichte van 53,5 g ds/i.e.d (§ 2.3.4).

7.4.2 *extra zoutlast*

Door de toevoeging van kalk worden de gehalten kationen en anionen niet verhoogd. Bij het CO₂-strippen leidt de toevoeging van H₂SO₄ of HCl tot een extra zoutlast in het effluent. Ook bij de eindneutralisatie van het water met H₂SO₄ of HCl wordt het zoutgehalte in het effluent verhoogd. In tabel 18 wordt een overzicht gegeven van de verwachte extra zoutlast bij toepassing van de korrelreactor.

	mg SO ₄ ²⁻ /l	mg Cl/l
CO₂-strippen,		
met H ₂ SO ₄	100 - 200 ^a	
met HCl		70 - 140
neutraliseren effluent		
met H ₂ SO ₄	50 - 100	
met HCl		35 - 70
met CO ₂ /lucht	0	0

^a bij praktijkonderzoek Westerbork: 168 mg SO₄²⁻/l^[30]

Tabel 18: Extra zoutlast in het effluent bij een korrelreactor^[22]

7.4.3 *slibverwerking*

Het vochtgehalte van de korrels is niet direct vastgesteld. De gevormde korrels zijn echter stevig en bevatten slechts een geringe hoeveelheid water, dat tijdens opslag gedeeltelijk verdampt. Voor transport behoeven de korrels geen extra verwerkingsstap.

De productie van "carry over" is bij de proeven bij rwzi Westerbork niet direct vastgesteld; het vormt echter een klein deel van het gevormde korrelslib. Het spoelwater met de carry-over wordt bij het influent gevoegd.

Uit de praktijkproeven bij rwzi Westerbork zijn geen betrouwbare gegevens over de korrelproductie verkregen. Door de TCKR is de korrelproductie geraamd op de 6-12 kg/i.e.j., afhankelijk van de alkaliteit van het water.^[135] Dit komt overeen met 16-33 g ds/i.e.d, ofwel 30%-60% ten opzichte van 53,5 g ds/i.e.d (§ 2.3.4). Dit ligt globaal in dezelfde orde van grootte als bij magnetische P-verwijdering.

7.5 Afzet van het restprodukt

De samenstelling van de korrels is aangegeven in tabel 19.

Component	Gewichtspercentage (%)
zand	58 - 73
calcium, Ca	12,4 - 13,2
fosfaat, P	1,9 - 2,2
carbonaat, CO ₃	8,5 - 13,5
rest	0,4 - 8,4

Tabel 19: Samenstelling van de korrels uit de Westerbork-korrelreactor^[30]

Door de TCKR is een aantal mogelijke afnemers van de korrels benaderd. Als belangrijkste afzetmogelijkheid komt fosforzuurproducent Hoechst B.V. in aanmerking, indien de korrels aan bepaalde eisen qua samenstelling en hoeveelheid voldoen. Voor de korrels uit het praktijkonderzoek te Westerbork is voor een andere, eenmalige, oplossing gekozen.

Gelet op de ervaringen in onder andere Westerbork wordt bij structurele hoofdstroomtoepassing van de korrelreactor algemeen uitgegaan van storten van de korrels.

7.6 Dimensioneringsrichtlijnen

Op basis van STOWA-onderzoek zijn de volgende dimensioneringsrichtlijnen opgesteld voor P-verwijdering met de korrelreactor in de hoofdstroom, tot effluentgehalte P-totaal < 1,0 mg P/l.^[125]

- pH: 9,5 - 10,5
- hydraulische belasting: 40 m³/m²·h
- recirculatieverhouding: 1 - 2
- toevoergehalte carbonaat: < 2 mmol/l (als totaalcarbonaat)

Door het recirculatie-debiet aan te passen aan de hydraulische toevoer wordt een gelijkmatige hydraulische belasting van de korrelreactor verkregen. Bij maximale hydraulische aanvoer wordt niet gerecirculeerd.

Het toevoergehalte bicarbonaat kan eventueel door CO₂-strippen tot de gewenste waarde worden verlaagd.

7.7 Toepassingsmogelijkheden van de korrelreactor in de praktijk

Bij toepassing van de korrelreactor zijn de volgende opmerkingen te plaatsen:

- Toepassing van de korrelreactor als nageschakelde techniek is in principe op alle types rwzi mogelijk.
- Uit proeven op semi-technische schaal is gebleken dat de korrelreactor bij een oxydatiesloot beter werkt dan bij een hoger belast systeem. De oorzaak hiervan is niet duidelijk.
- Praktijkervaring met de korrelreactor is alleen opgedaan bij rwzi Westerbork, een rwzi van het type oxydatiesloot. Bij dit type zijn effluentgehalten P-totaal lager dan 1 mg P/l haalbaar.
- De dimensionering en het chemicaliënverbruik van de korrelreactor worden voornamelijk bepaald door de hydraulische belasting. Dit houdt in dat bij afname van het toevoergehalte P nauwelijks een afname in de kosten optreedt. Toepassing van de korrelreactor bij lage toevoergehalten P leidt tot relatief hoge kosten, met name ten opzichte van technieken waarvan de kosten sterk gekoppeld zijn aan de te verwijderen P-vracht.
- De processtabiliteit wordt verlaagd door variaties in het toevoerdebiet over de dag. Dit heeft

tot gevolg dat ook de instellingen van chemicaliëndosering, pompen e.d., sterk variëren. Uit ervaringen bij rwzi Westerbork blijkt dat de huidige meet- en regeltechniek leidt tot relatief lange insteltijden waardoor het systeem met name bij rwa niet altijd stabiel is.

- De relatief hoge alkaliteit van het Nederlandse drinkwater leidt tot een ongunstige samenstelling van het korrelibslib, tot een hoog chemicaliënverbruik en maakt een onthardingsstap voor de korrelreactor doorgaans noodzakelijk.
- De afzetmogelijkheden voor het korrelibslib zijn gering tot afwezig. Mogelijkheden voor hergebruik dienen nog ontwikkeld te worden.

8 MAGNETISCHE P-VERWIJDERING

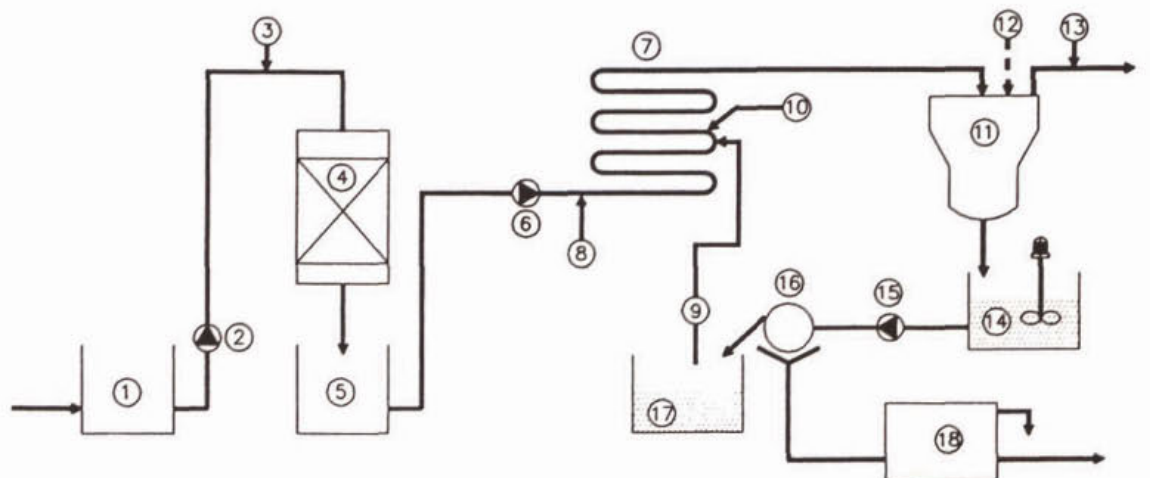
8.1 Algemeen

Magnetische P-verwijdering is ontwikkeld uit een techniek die in de mijnbouw wordt toegepast bij de winning van kaoline. In 1984 is Smit Nymegen (tegenwoordig ENVIMAG) gestart met de ontwikkeling van magnetische systemen voor P-verwijdering uit afvalwater. In 1987 zijn de eerste onderzoeken uitgevoerd op semi-technische schaal. De eerste onderzoeken op praktijkschaal zijn afgerond in 1992. Onderzoek naar magnetische P-verwijdering is hoofdzakelijk in Nederland uitgevoerd.

Magnetische P-verwijdering kan in de hoofdstroom en in de deelstroom worden toegepast. Dit hoofdstuk beschrijft toepassingen in de hoofdstroom; de toepassingen in de deelstroom komen in § 11.4 aan de orde. Magnetische P-verwijdering kan worden onderscheiden in *magnetische separatie* en *magnetietbezinking*. Op beide processen wordt in dit hoofdstuk ingegaan.

8.2 Procesbeschrijving van de magnetische P-verwijdering

Magnetische P-verwijdering is een vorm van naprecipitatie met kalk of een ander vlokmiddel (ijzer- of aluminiumzouten). Het fosfaatslib wordt gebonden aan magnetiet en vervolgens afgescheiden met een sterke magneet (*magnetische separatie*) of door bezinking (*magnetietbezinking*). Het proces verloopt in vier stappen, zie figuur 22.



- 1 = Buffertank/pompput
- 2 = Toevoerpompen
- 3 = Zuurdosering CO₂-strippen
- 4 = CO₂ Stripper
- 5 = Stripperopvangbak
- 6 = Intermediaire pompen
- 7 = Flocculatie-/Coagulatiebuis
- 8 = Kalkdosering
- 9 = Magnetietdosering

- 10 = Polymeerdosering
- 11 = Magneet
- 12 = Perslucht spoelen
- 13 = pH-Neutralisatie
- 14 = Spoelvat
- 15 = Disruptie-pomp
- 16 = Magnetische drumseparator
- 17 = Magnetietvoorraad
- 18 = Restproducttank

Figuur 22: Principeschets magnetische separatie

In de eerste stap wordt kalk aan het water toegevoegd tot pH 10,5 à 11,5. Om het kalkverbruik te verlagen en om een restprodukt met een zo hoog mogelijk P-gehalte te verkrijgen kan het bicarbonaat uit de toevoer van de magneet worden gestript met zuur, zodat er minder calciumcarbonaat wordt gevormd. Vervolgens wordt magnetiet toegevoegd. Poly-electrolytdosering zorgt voor binding van de fosfaatslibdeeltjes met het magnetiet. Dit proces wordt uitgevoerd in een flocculatieruimte, bijvoorbeeld een flocculatiebuis.

In de tweede stap van de *magnetische separatie* wordt het slibmengsel door een sterk magneetveld in de matrix van de separator vastgehouden. Voor de afscheiding van het fosfaatslib wordt dus gebruik gemaakt van de ferromagnetische eigenschappen van magnetiet. Na enige tijd (standtijd) is de matrix verzadigd met slib en wordt de magneet uitgeschakeld. De matrix wordt met water teruggespoeld, waarbij het slibmengsel vrijkomt en naar de magnetiet-terugwininstallatie wordt geleid.

In de tweede stap van de *magnetietbezinking* gaat het slibmengsel naar een nabezinktank. Dankzij de verzwaring van het fosfaatslib met magnetiet is de bezinking circa tienmaal sneller dan bij actief slib zonder magnetiet. Het bezonken slibmengsel wordt naar de magnetiet-terugwininstallatie gevoerd.

In de derde stap wordt het magnetiet uit het slibmengsel teruggewonnen in de magnetiet-terugwininstallatie. Het slibmengsel wordt in een centrifugaalpomp aan hoge afschuifkrachten onderworpen om de vlokstructuur te breken, waardoor de magnetietdeeltjes worden losgemaakt van het kalkslib. Het magnetiet wordt vervolgens met een magneet afgescheiden, en weer naar de eerste stap van het proces teruggevoerd. Het fosfaatslib blijft als restprodukt over.

In de vierde stap wordt het effluent van de *magnetische separator* of de *magnetiet-bezinktank* geneutraliseerd met zuur of CO₂.

8.3 Overzicht van de onderzoeken naar magnetische P-verwijdering

In tabel 20 is een overzicht gegeven van de onderzoeken naar magnetische P-verwijdering. In de onderzoeken tot 1989 werd een supergeleidende magneet toegepast van het type doosmagneet. Uit deze onderzoeken kwam onder andere naar voren dat met een lage veldsterkte kon worden volstaan voor een goede afscheiding. Daarna is overgeschakeld op een conventionele electromagneet, waarbij ook de omkasting van de magneet werd verbeterd. Tevens wordt sindsdien bij de magnetiet-terugwinning een centrifugaalpomp in plaats van een ultrasoon trilbad gebruikt om het magnetiet los te maken van het fosfaatslib. Magnetische P-verwijdering kan worden toegepast voor P-verwijdering uit effluent van een rwzi zonder chemische of biologische P-verwijdering (3^e trap) of voor P-verwijdering uit effluent van een rwzi met chemische of biologische P-verwijdering (4^e trap). CO₂-strippen van de toevoerstroam is alleen toegepast bij de onderzoeken naar *magnetische separatie* op de rwzi's Geldermalsen en Huizen.

De meeste onderzoeken zijn op semi-technische schaal uitgevoerd. *Magnetische separatie* is recentelijk op praktijkschaal onderzocht op de rwzi's Geldermalsen en Huizen. In dit hoofdstuk worden hoofdzakelijk deze beide proeven behandeld; voor de overige onderzoeken wordt verwezen naar de literatuur. Naar *magnetietbezinking* is één onderzoek verricht op semi-technische schaal.^[151]

8.4 Bereikbare P-verwijdering

De bereikbare P-verwijdering is afhankelijk van:

- chemicaliëndosering;
- toevoergehalte zwevende stof;
- bedrijfsvoering en technisch functioneren van de installatie.

Navolgend wordt eerst aangegeven welke effluentgehalten P haalbaar zijn onder gunstige omstandigheden, waarna wordt ingegaan op de invloed van de bovengenoemde parameters.

RWZI	Mag- neet ^a	Capaciteit (m ³ /h)	Jaar van onderzoek	Pro- ces ^b	3 ^o /4 ^e trap	vlok- middel	Ref.
Harderwijk	S	10	1987	S	4	- ^c	[28]
Nijmegen	S	10	1987	S	3	kalk	[28]
Blaricum	S	10	1988-1989	S	3	kalk	[146]
Heiloo	S	10	1988-1989	S	3	kalk	[146]
Hilversum-Oost	S	10	1988-1989	S	3	kalk	[146]
Holten	S	10	1988-1989	S	3	kalk	[146]
Huizen	S	10	1988-1989	S	3	kalk	[146]
Nørre Aby (Denemarken)	S	10	1988-1989	S	4	AVR, FeCl ₃ ^d	[146]
Thalwill (Zwitserland)	S	10	1988-1989	S	4	Al ₂ (SO ₄) ₃ ^e	[146]
Ambleside (Engeland)	C	15 - 20	1989	S	3	kalk, FeCl ₃	[147]
Geldermalsen	C	15 - 20	1989	S	3	kalk, FeCl ₃	[147]
Gouda	C	15 - 20	1989	S	3 ^f	kalk, FeCl ₃	[147]
Stuttgart (Duitsland)	C	15 - 20	1989	S	3	kalk, FeCl ₃	[147]
Vinkel	C	15 - 20	1989	S	3 ^g	kalk, FeCl ₃	[147]
Groesbeek-Breedeweg	C	50	1989	S	3	kalk	[147]
Geldermalsen	C	600	1991-1992	S	3	kalk	[133]
Geldermalsen	C	10	1992	B	3	kalk	[128]
Huizen	C	300	1991-1992	S	3	kalk, FeCl ₃	[133]
Almelo-Vissedijk	C	1 - 2	1991	S	^h	kalk	[151]
Almelo-Vissedijk	C	1 - 2	1991	B	^h	kalk	[151]

^a S = Supergeleidend; C = Conventioneel

^b S = *magnetische Separatie*; B = *magnetiefBezinking*

^c in aanvulling op simultane precipitatie met aluminiumzout; ijzer(III)-dosering gaf geen verdere verbetering van de *magnetische separatie*

^d in aanvulling op biologische P-verwijdering

^e in aanvulling op simultane precipitatie met FeCl₃

^f *magnetische separatie* ook toegepast op afloop voorbezinktank

^g *magnetische separatie* ook toegepast op afloop tussenbezinktank

^h deelstroomtoepassing

Tabel 20: Overzicht van de onderzoeken naar magnetische P-verwijdering

8.4.1 haalbare effluentkwaliteit

Op basis van de onderzoeken op semi-technische schaal werd geconcludeerd dat bij *magnetische separatie* als derde-trapszuivering effluentgehalten P-totaal van 0,5 mg P/l of lager haalbaar zijn.^[147] In de onderzoeken op praktijkschaal werden deze waarden soms gehaald, maar niet als gemiddelde over de onderzoeksperioden. Dit werd veroorzaakt door storingen in de doseringen van poly-electrolyt en/of magnetiet en door slibuitspoeling uit de biologische zuivering. Er werd

geconcludeerd dat effluentgehalten P-totaal van 0,5 mg P/l of lager in potentie haalbaar zijn.^[133] Met *magnetietbezinking* als derde-trapszuivering zijn in de onderzoeken op de rwzi Geldermalsen effluentgehalten P-totaal gehaald van 0,5-0,8 mg P/l.^[128]

Met *magnetische separatie* als vierde-trapszuivering zijn effluentgehalten P-totaal van minder dan 0,15 mg P/l haalbaar.^[146] Er is nog geen onderzoek verricht naar *magnetietbezinking* als vierde-trapszuivering.

8.4.2 *chemicaliëndosering*

Op basis van de onderzoeken in Geldermalsen en Huizen wordt pH = 10,5 aanbevolen voor vergaande P-verwijdering in de situatie zonder CO₂-strippen. Indien CO₂-strippen wordt toegepast is een pH hoger dan 11 gewenst.^{[128],[133]} De benodigde kalkdosering om de gewenste pH-verhoging te realiseren is 100 à 400 mg Ca(OH)₂/l, afhankelijk van de gehalten calcium en bicarbonaat in de toevoer. Op de rwzi Huizen bleek de benodigde kalkdosering bij DWA hoger te zijn dan bij RWA, wat mogelijk het gevolg is van een hoger bicarbonaatgehalte bij DWA in de toevoer naar de magneet.^[146] Bij kalkdosering wordt meestal CO₂-strippen toegepast. Effluentneutralisatie is noodzakelijk.

Bij ijzerchloridedosering verloopt de vlokvorming moeilijker dan bij kalk. Het ijzerrestproduct is slechter ontwaterbaar dan het kalkrestproduct. CO₂-strippen en effluentneutralisatie zijn niet nodig.

Magnetiet (Fe₃O₄) is een fijn ijzeroxydepoeder. Het voor een goede vlokafscheiding vereiste magnetietgehalte in het slibmengsel bedraagt circa 1 kg Fe₃O₄/m³. Daarbij is onder normale omstandigheden een magnetiet-terugwinrendement van 99% of hoger haalbaar.

Voor een goede binding tussen het magnetiet en de slibdeeltjes wordt poly-electrolyt gedoseerd. De benodigde dosering bedraagt 1 à 1,5 g pe/m³.

8.4.3 *gehalte zwevende stof in de toevoer*

Magnetische separatie is sterk gevoelig voor het toevoergehalte zwevende stof. Bij volledige hydraulische belasting van de magneet treedt bij hoge toevoergehalten zwevende stof uitspoeling van magnetiet op en vermindert het P-verwijderingsrendement. Op basis van de onderzoeksresultaten kon het kritische toevoergehalte zwevende stof niet worden vastgesteld, maar gesteld werd dat bij toevoergehalten van meer dan 30 mg zs/l het P-verwijderingsrendement belangrijk afneemt.^[133]

In de proeven met *magnetietbezinking* op de rwzi Geldermalsen viel de invloed van het toevoergehalte zwevende stof op het P-verwijderingsrendement van de installatie buiten het kader van het onderzoek.^[128]

8.4.4 *bedrijfsvoering en technisch functioneren van de installatie*

Tijdens de onderzoeken in Geldermalsen en Huizen traden regelmatig bedrijfsstoringen op in het P-verwijderingsgedeelte van de installatie. Deze betroffen met name de randapparatuur en de onderlinge afstemming van de procesonderdelen. Daarnaast traden bij kalkdosering problemen op met kalkafzettingen, waardoor regelmatig spoelen met zoutzuur nodig was.

Het magnetiet-terugwingedeelte van de installatie functioneerde onder normale bedrijfsomstandigheden goed. Het gemiddelde magnetietverlies op de rwzi Geldermalsen lag met 0,65% lager dan de streefwaarde van 1%.

Deze en andere bedrijfstechnische aspecten worden uitgebreid behandeld in het onderzoeksrapport.^[133]

8.4.5 *praktijkervaringen in Nederland*

In tabel 21 wordt een overzicht gegeven van de meest recente onderzoeksresultaten en bijbehorende proefomstandigheden.

RWZI: Precipitatie middel: Separatie/Bezinking:	Geldermalsen kalk S	Geldermalsen kalk B	Huizen kalk ^b S	Huizen ijzerchloride S	
toevoergehalte ^a	4,1	2,5	6,5	4,8	mg P-totaal/l
effluentgehalte	1,2	0,7	0,8	0,7	mg P-totaal/l
kalkdosering	143	233	168	-	mg Ca(OH) ₂ /l
ijzerchloridedosering	-	-	-	17 ^c	mg Fe/l
magnetietdosering	1.000	1.000	1.180	1.180	mg Fe ₃ O ₄ /l
pe-dosering, actief pe	1,2	1,5	1,35	1,35	mg pe/l
zuurdosering, strippen	219	-	} 254	-	mg H ₂ SO ₄ /l
zuurdosering, neutralisatie	-	-		-	mg H ₂ SO ₄ /l
CO ₂ -dosering, neutralisatie	190	-	-	-	mg CO ₂ /l
standtijd magneet	25	-	25	25	min
opp.-belasting bezinktank	-	7,7	-	-	m ³ /m ² ·h
terugwinrendement Fe ₃ O ₄	99,35	> 99,5	97,8	97,8	%
referentie	[133]	[128]	[133]	[133]	

^a toevoergehalte naar de magnetische P-verwijdering ≠ influentgehalte rwzi

^b gedurende de helft van de onderzoeksperiode is CO₂-strippen toegepast

^c Fe/P-verhouding 2,0 mol/mol op basis van toevoergehalte P-totaal, ofwel 1,0 mol/mol op basis van influentgehalte P-totaal

Tabel 21: Nederlandse praktijkgegevens van magnetische P-verwijdering

8.5 Neveneffecten van de magnetische P-verwijdering

8.5.1 *verwijdering van andere componenten*

De verwijdering van andere componenten dan P is afhankelijk van het toevoergehalte zwevende stof en coaguleerbaar materiaal. Enige praktijkwaarden zijn samengevat in tabel 22. Er treedt een afname van de gehalten CZV en BZV op door de magnetische P-verwijdering. Bij goed functioneren wordt tevens het zwevende-stofgehalte verlaagd. Magnetische P-verwijdering leidt niet tot een toename van de N-verwijdering.

RWZI:	Geldermalsen	Geldermalsen	Huizen	Huizen
Precipitatiemiddel:	kalk	kalk	kalk	ijzerchloride
Separatie/Bezinking:	S	B	S	S
CZV-rendement, %	30	22	25	46
BZV-rendement, %	40	83	86	49
zwevende-stofrendement, %	49	- ^a	- ^b	42

^a toename zwevende-stofgehalte, waarschijnlijk deels door calciumcarbonaatvorming (geen effluentneutralisatie)

^b monsternamepunt vóór effluentneutralisatie en daardoor niet representatief, omdat bij de hoge pH waarschijnlijk calciumcarbonaat werd gevormd uit CO₂ in de lucht

Tabel 22: Verwijderingsrendement CZV-, BZV-, en zwevende stof uit de toevoerstream bij magnetische P-verwijdering^{[128],[133]}

8.5.2 extra zoutlast

In tabel 23 is een overzicht gegeven van de extra zoutlast door magnetische P-verwijdering. Deze waarden komen vrijwel geheel overeen met de extra geloosde zoutlast bij de korrelreactor. De bijdrage van anionen afkomstig van de metaalzouten is relatief gering ten opzichte van het CO₂-strippen en de effluentneutralisatie.

Proces	mg SO ₄ ²⁻ /l	mg Cl ⁻ /l
CO₂-strippen		
met H ₂ SO ₄	100 - 200 ^a	
met HCl		70 - 140
neutraliseren van het effluent		
met H ₂ SO ₄	50 - 100	
met HCl		35 - 70
met CO ₂	0	0
fosfaatbinding met metaalionen		
FeCl ₃ , AlCl ₃		27 - 37
FeClO ₄	24 - 34	9 - 12

^a bij praktijkonderzoek rwzi Geldermalsen: 221 mg SO₄²⁻/l^[133]

Tabel 23: Extra zoutlast bij magnetische P-verwijdering^[122]

8.5.3 slibproductie

In tabel 24 zijn enige kengetallen over de extra slibproductie bij magnetische P-verwijdering

opgenomen. De slibproducties volgens tabel 24 zijn bij kalkdosering vergelijkbaar en bij ijzerchloridedosering hoger dan die bij simultane precipitatie, zie § 5.5.

Uit tabel 24 blijkt dat de slibproductie in de situatie met CO₂-strippen (Geldermalsen, *magnetische separatie*) minder dan de helft bedraagt van die in de situatie zonder CO₂-strippen (Geldermalsen, *magnetietbezinking*). Dit wordt ondersteund door de waarneming dat in de situatie met CO₂-strippen ruim 80% van de gedoseerde Ca de rwzi verlaat als hardheid van het effluent (en dus niet als calciumcarbonaat met het slib).^[133]

RWZI:	Geldermalsen	Geldermalsen	Huizen	Huizen	
Precipitatiemiddel:	kalk	kalk	kalk	ijzerchloride	
Separatie/Bezinking:	S	B	S	S	
extra vers-slibproductie	14	35	- ^a	19	g ds/i.e.d ^b
extra vers-slibproductie	26	65	- ^a	36	% toename ^c
specifieke slibproductie	0,4	1,0	- ^a	-	g ds/g Ca(OH) ₂
specifieke slibproductie	-	-	- ^a	4,8	g ds/g Fe

^a niet berekend

^b berekend met 250 l/i.e.d

^c percentage ten opzichte van 53,5 g ds/i.e.d (§ 2.3.4)

Tabel 24: Berekende slibproductie bij magnetische P-verwijdering^{[128],[133]}

8.6 Afzet van het restprodukt

In tabel 25 zijn gegevens over de samenstelling van het restprodukt samengevat.

RWZI: Precipitatie middel: Separatie/Bezinking:	Geldermalsen kalk S	Geldermalsen kalk B	Huizen kalk ^b S	Huizen ijzerchloride S	
drogestofgehalte	3,5	0,69 ^c	26	22	%
gloeirest	77	- ^a	97	64	% van ds
zuurbindende waarde	16	- ^a	42	- ^a	% van ds
fosfaat, P	3,1	0,7	0,7	3,8	% van ds
calcium, Ca(OH) ₂	18	- ^a	24	1,2	% van ds
magnesium, Mg	1,0	- ^a	0,3	- ^a	% van ds
kalium, K	0,3	- ^a	< 0,1	- ^a	% van ds
ijzer, Fe	- ^a	- ^a	- ^a	40	% van ds
arseen, As	3,7	- ^a	0,7	- ^a	mg/kg ds
cadmium, Cd	< 0,5	- ^a	< 0,1	- ^a	mg/kg ds
chrom, Cr	32	- ^a	23	70	mg/kg ds
koper, Cu	149	- ^a	< 10	196	mg/kg ds
kwik, Hg	< 0,5	- ^a	< 0,2	- ^a	mg/kg ds
nikkel, Ni	57	- ^a	37	9,6	mg/kg ds
lood, Pb	30	- ^a	< 10	29	mg/kg ds
zink, Zn	224	- ^a	53	590	mg/kg ds

^a niet gemeten

^b betrokken op perioden zonder CO₂-strippen

^c gemiddelde van drie steekmonsters uit de onderstroom van de bezinktank

Tabel 25: Samenstelling van het restprodukt bij magnetische P-verwijdering^{[128],[133]}

De analyses van het restprodukt zijn uitgevoerd op het ingedikt slib bij de rwzi Geldermalsen en het ontwaterde product bij de rwzi Huizen. Uit een vergelijking van tabel 25 met tabel 2 blijkt, dat het restprodukt niet in aanmerking komt voor hergebruik in de landbouw na 01-01-95. Bij kalkdosering is hiervoor het nikkelgehalte te hoog. Daarnaast lijkt het product zonder CO₂-strippen wel en met CO₂-strippen niet te voldoen aan de zuurbindende waarde volgens de 'BOOM'eis. Bij ijzerchloridedosering zijn de koper- en zinkgehalten te hoog. In tabel 25 wordt bevestigd dat CO₂-strippen leidt tot een slib met een hoger P-gehalte. Tevens blijkt het ijzerrestprodukt een relatief hoog P-gehalte te hebben.

De afzetmogelijkheden van het restprodukt zijn geïnventariseerd in [133]. Het kalkrestprodukt kan wellicht worden afgezet bij fosforzuurproducent Hoechst B.V. Om hiervoor in aanmerking te komen dient de samenstelling aan bepaalde voorwaarden te voldoen. De eventueel af te zetten hoeveelheid is in ieder geval zeer beperkt.

De afzet via andere kanalen is nog niet volledig uitgezocht, maar lijkt niet erg kansrijk.

Voor het ijzerchloride-restprodukt zijn thans nog geen concrete afzetmogelijkheden beschikbaar. Vooralnog wordt uitgegaan van storten van het restprodukt.

8.7 Dimensioneringsrichtlijnen

Uit de praktijkervaringen in Geldermalsen en Huizen komen de volgende richtlijnen naar voren voor *magnetische separatie* tot effluentgehalten P-totaal < 1,0 mg P/l:^[133]

- standtijd magneet: ca. 25 min.
- pH: 10,2 - 10,5 (zonder CO₂-strippen)
- ijzerchloridedosering: 2,7 mol Fe/mol P (als toevoergehalte P-totaal)
- magnetietdosering: 1.000 g Fe₃O₄/m³ (bij 1% magnetietverlies)
- poly-electrolytdosering: 1 - 1,5 g pe/m³ (actief pe)

Voorts wordt aanbevolen de systemen voor *magnetische separatie* geschikt te maken voor kalk, kalk plus loog en voor ijzer(III)chloride. Bij voorkeur wordt geen CO₂-strippen toegepast vanwege de hoge kosten (met name door het zuurverbruik) en de verhoging van het effluentgehalte sulfaat.

Voor *magnetietbezinking* tot effluentgehalten P-totaal < 1,0 mg P/l zijn de volgende richtlijnen ontleend aan semi-technisch onderzoek:^[128]

- pH: 10,5
- oppervlaktebelasting bezinktank: 8 m³/m²·h
- poly-electrolytdosering: 1 g pe/m³ (actief pe)
- magnetietdosering: 1.000 g Fe₃O₄/m³

8.8 Toepassingsmogelijkheden van magnetische P-verwijdering in de praktijk

Bij toepassing van magnetische P-verwijdering zijn de volgende opmerkingen te plaatsen:

- Met magnetische P-verwijdering zijn effluentgehalten P-totaal minder dan 1 mg P/l haalbaar. In potentie zijn effluentgehalten P-totaal minder dan 0,5 mg P/l haalbaar, maar in de praktijk is dit over langere termijn nog niet bereikt.
- Bij magnetische P-verwijdering wordt extra CZV en zwevende stof verwijderd.
- De dimensionering van magnetische P-verwijdering wordt in eerste instantie bepaald door de hydraulische belasting van de magneet (*magnetische separatie*) of bezinktank (*magnetietbezinking*). Dit houdt in dat bij afname van het toevoergehalte P nauwelijks een afname in de kosten optreedt. Toepassing van magnetische P-verwijdering bij lage toevoergehalten P leidt tot relatief hoge kosten, met name ten opzichte van technieken waarvan de kosten sterk gekoppeld zijn aan de te verwijderen P-vracht.
- De kosten van *magnetische separatie* zijn lager dan die van conventionele nprecipitatie en vergelijkbaar met die van de korrelreactor en vlokkingsfiltratie. In vergelijking met de laatste twee technieken vraagt *magnetische separatie* weinig ruimtebeslag. De kosten van *magnetietbezinking* lijken op basis van de eerste onderzoeksgegevens lager uit te vallen dan die van *magnetische separatie*.
- De installatie van *magnetische separatie* is relatief ingewikkeld en de bedrijfsvoering gecompliceerd. De bedrijfsvoering van de installatie is voor verbetering vatbaar.
- De processtabiliteit van *magnetische separatie* wordt negatief beïnvloed door hoge toevoergehalten zwevende stof (bij volledige hydraulische belasting).
- Met *magnetietbezinking* is nog geen ervaring op praktijkschaal opgedaan.

9 VLOKKINGSFILTRATIE

9.1 Algemeen

Vlokkingsfiltratie wordt als nageschakelde techniek met name toegepast indien zeer lage effluentgehalten P-totaal ($<0,5$ mg P/l) vereist zijn. Vlokkingsfiltratie wordt toegepast in combinatie met een andere techniek voor P-verwijdering, doorgaans simultane precipitatie. Praktijkervaringen met vlokkingsfiltratie zijn vooral opgedaan in Zwitserland, waar voor de lozing op de meren sinds 1989 een lozingsnorm voor P-totaal van maximaal $0,1$ mg P/l geldt. In Nederland is op semi-technische schaal onderzoek uitgevoerd met vlokkingsfiltratie bij rwzi Beekbergen.^[116]

9.2 Procesbeschrijving van de vlokkingsfiltratie

Bij vlokkingsfiltratie wordt het effluent van een rwzi door een snelfilter geleid, waarbij in de toevoer naar het filter vlokkingschemicaliën worden gedoseerd. In het filter vindt flocculatie van opgelost en colloïdaal fosfaat plaats. De gevormde vlokken blijven achter in het filter en worden, afhankelijk van het filtertype, periodiek of continu met spoelwater uit het filter verwijderd. Het spoelwater wordt naar de rwzi teruggevoerd. Bij discontinue spoeling wordt het spoelwater onttrokken aan een spoelwatervoorraadvat. Het vrijkomende spoelwater wordt naar een spoelwaterbuffer geleid en geleidelijk naar de rwzi teruggevoerd.

Bij vlokkingsfiltratie wordt in het algemeen gebruik gemaakt van een zandbed of multimediafilterbed, uitgevoerd als gravitatiefilter, drukfilter of upflowfilter. Deze techniek kan alleen worden toegepast wanneer het effluentgehalte P-totaal van de biologische zuivering minder dan 3 mg P/l bedraagt, omdat het filter anders te snel dichtslibt. Dit betekent dat vlokkingsfiltratie met de gebruikelijke influentgehalten P in Nederland niet als afzonderlijke techniek kan worden toegepast, maar slechts kan worden toegepast in combinatie met een andere defosfateringstechniek, bijvoorbeeld simultane precipitatie of biologische P-verwijdering.

Voor een beschrijving van de verschillende filtertypen wordt verwezen naar de literatuur.^[70]

9.3 Bereikbare P-verwijdering

9.3.1 *haalbare effluentkwaliteit*

Met vlokkingsfiltratie in combinatie met P-verwijdering in de biologische zuiveringstrap kunnen effluentgehalten P-totaal van $0,1$ tot $0,7$ mg P/l worden bereikt. Uit het onderzoek uitgevoerd op rwzi Beekbergen blijkt dat voor de Nederlandse situatie effluentgehalten P-totaal lager dan $0,5$ mg P/l eenvoudig te bereiken zijn.

Uit praktijkproeven uitgevoerd bij rwzi Lutjenbrode (D) blijkt dat ook bij gehalten P-totaal tot 3 à 6 mg P/l in de toevoer van het filter effluentgehalten P-totaal van circa $0,3$ mg P/l bereikt kunnen worden.^[35]

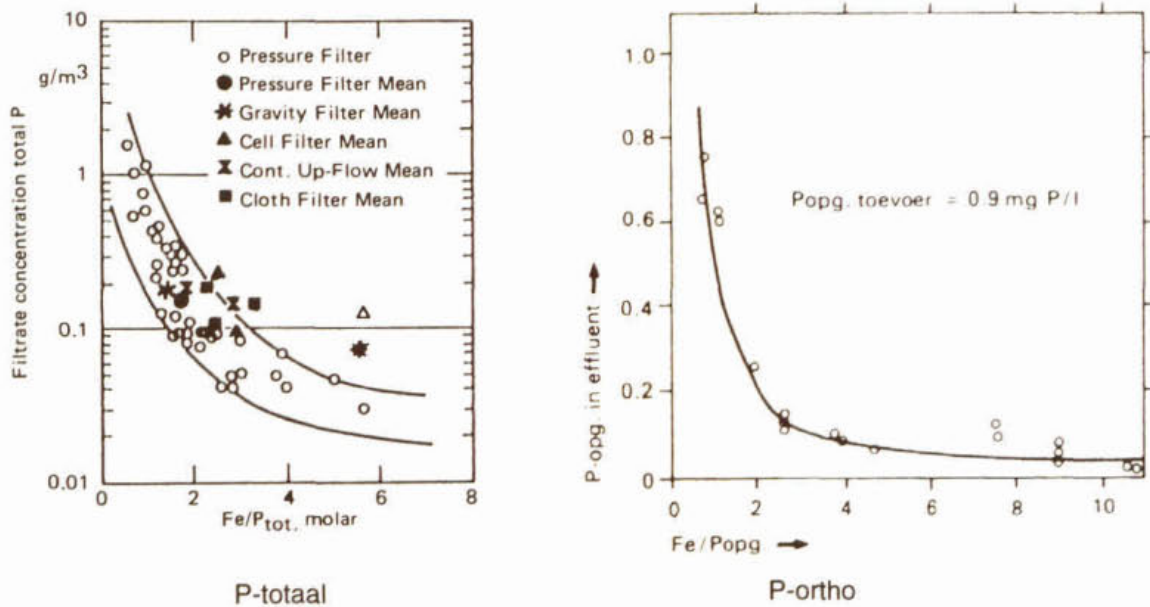
9.3.2 *chemicaliëndosering*

Als vlokmiddel kunnen driewaardige metaalzouten worden gebruikt. De vlokmiddeldosering hangt af van het gewenste effluentgehalte P-totaal en de samenstelling van het afloopwater van de nabezinkingstanks. De relatie tussen de vlokmiddeldosering en het effluentgehalte P-ortho en P-totaal is in figuur 23 weergegeven^{[116],[17]}. Hieruit blijkt dat bij een ijzerdosering van 2 mol Fe/mol P effluentgehalten kunnen worden bereikt van circa $0,2$ mg P-ortho/l en $0,3$ mg P-totaal/l. Voor lagere effluentgehalten moet relatief meer vlokmiddel gedoseerd worden. De invloed van de samenstelling van het afloopwater van de nabezinkingstanks op de vlokmiddeldosering kan vooraf niet worden ingeschat en moet in de praktijk worden bepaald.

Uit de ervaringen met vlokkingsfiltratie bij rwzi's in Zwitserland blijkt dat de vlokmiddeldosering die nodig is om een effluentgehalte van $0,5$ mg P-totaal/l te bereiken, varieert tussen $0,33$ en $1,11$ kg Fe/i.e.j., met als gemiddelde $0,65$ kg Fe/i.e.j.^[70]

Ter ondersteuning van de vlokvorming kan een non-ionisch tot zwak ionisch poly-electrolyt worden gedoseerd. Toevoeging van $0,02$ - $0,2$ mg actief pe/l heeft een positief effect op de vlokwaliteit,

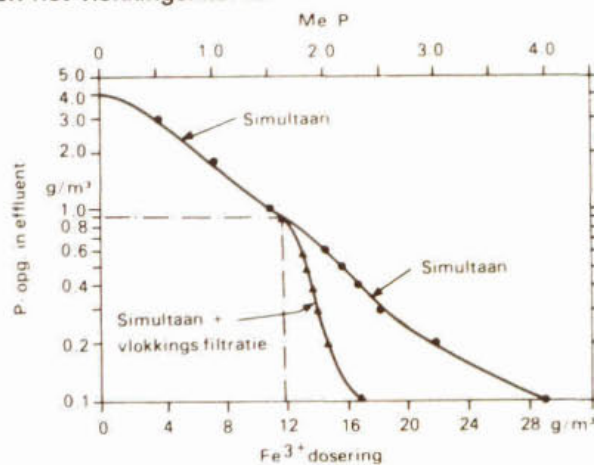
waardoor langere looptijden van het filter worden bereikt. Poly-electrolytdosering is echter niet noodzakelijk om de gewenste P-verwijdering te bereiken en leidt niet tot een verlaging van de vlokmiddeldosering.^[116]



Figuur 23: Restgehalten P-totaal en P-ortho als functie van de ijzerdosering bij vlokkingfiltratie^{[17],[116]}

9.3.3 doseerpunt

Bij gewenste effluentgehalten P-totaal lager dan 1 mg P/l geeft toepassing van vlokkingfiltratie in combinatie met simultane precipitatie een lager chemicaliënverbruik dan wanneer bij eenzelfde P-gehalte alleen simultane precipitatie zou zijn toegepast. In figuur 24 is dit gevisualiseerd. In de praktijk moet worden bepaald wat de optimale verdeling van de chemicaliëndosering over het actief-slibgedeelte en het vlokkingfilter is.^[116]



Figuur 24: Effluentgehalte P-ortho bij simultane precipitatie en simultane precipitatie gecombineerd met vlokkingfiltratie^[116]

9.3.4 *gehalte zwevende stof in de toevoer*

De optimale dosering is tevens afhankelijk van het gehalte aan zwevende stof in de toevoer. Een relatief hoog gehalte (tot 20 mg ds/l) vergt een hoge vlokmiddeldosering (> 10 mg Me/l).

9.4 Neveneffecten van vlokingsfiltratie

9.4.1 *verwijdering van andere componenten*

Door vlokingsfiltratie worden niet alleen P, maar ook andere componenten uit het afvalwater verwijderd, met name zwevende stof, colloïdaal materiaal en de daaraan gebonden verontreinigingen. In tabel 26 zijn de verwijderingspercentages van andere componenten dan P vermeld.^[116] Uit tabel 26 blijkt dat de dosering van vlokmiddel leidt tot een duidelijk hogere verwijdering van zwevende stof, BZV en CZV dan bij filtratie zonder vlokmiddeldosering.

Verwijderde component	Rendement met vlokmiddel (%)	Rendement zonder vlokmiddel (%)
zwevende stof	70 - 100	50 - 90
BZV	70 - 85	10 - 30
CZV	25 - 40 (60 -70) ^a	0 - 20
N-kj	30 - 50	-
Cd, Zn, Pb, Cu	50 - 80	-
Ni	10	-
Cr	75	-
bacteriën	95 - 100	-
virussen	> 99	-

^a met upflow filter

Tabel 26: Verwijderingspercentages van BZV, CZV, Nkj, zwevende stof, zware metalen en micro-organismen door zand- en vlokingsfiltratie^[70]

9.4.2 *extra zoutlast*

In tabel 27 is een overzicht gegeven van de extra zoutlast door P-verwijdering met vlokingsfiltratie.^[122] Het uitgangspunt van deze berekeningen is P-verwijdering in de hoofdstroom tot een toevoergehalte P-totaal van 2-3 mg P/l. Bij chemische P-verwijdering is dit verondersteld te worden bereikt bij een Me/P-verhouding van 1,0 mol/mol.

9.4.3 *slibverwerking*

Het slib wordt doorgaans met het spoelwater weer naar de rwzi teruggevoerd. Theoretisch kan de slibproductie worden berekend op 2,2 g ds/i.e.d, ofwel 4% ten opzichte van 53,5 g ds/i.e.d (§ 2.3.4). Dit geldt bij een verlaging van het effluentgehalte P-totaal van 1,5 tot 0,5 mg P/l, een verlaging van het zwevende-stofgehalte van 10 mg/l tot 2 mg/l, en een vlokmiddeldosering van 2 mol Me/mol P betrokken op het toevoergehalte. Het slib bestaat voor circa een derde uit fosfaat-slib en voor tweederde uit zwevende stof afkomstig van de nabezinking.

Combinatie van technieken	mg SO ₄ ²⁻ /l	mg Cl/l
voorprecipitatie met FeCl ₃ en vlokkingsfiltratie met FeCl ₃		27 <u>10</u> 37
simultane precipitatie met FeSO ₄ en vlokkingsfiltratie met FeCl ₃	24 <u>0</u> 24	0 <u>10</u> 10
biologische P-verwijdering in de hoofdstroom en vlokkingsfiltratie met FeCl ₃		0 <u>10</u> 10

Tabel 27: Extra zoutlast bij vlokkingsfiltratie^[122]

9.4.4 spoelwater

Het teruggevoerde spoelwater leidt tot een extra hydraulische belasting van de rwzi. De hoeveelheid spoelwater is afhankelijk van het type filter, zie tabel 28. De piekaanvoer kan worden uitgevlakt door het spoelwater te bufferen, alvorens het naar de rwzi wordt teruggevoerd.

Filtertype	Spoeldebiet als percentage van dwa
gravitatiefilter	3,2 - 7
drukfilter	2 - 6,5
trommelfilter	6 - 16
upflow filter	17 - 36

Tabel 28: Spoelwaterdebieten voor verschillende filtertypen^[70]

De hydraulische capaciteit van de zuivering moet voldoende ruimte hebben voor de verwerking van het spoelwater.

9.5 Dimensioneringsrichtlijnen

De belangrijkste dimensioneringsgrondslag voor het filter is de filtratiesnelheid (m³/m²·h). Een hoge filtratiesnelheid leidt tot een klein benodigd filteroppervlak en korte looptijden, maar ook tot een hogere spoelfrequentie en een kortere verblijftijd in het filter. In filtratie-inrichtingen op praktijkschaal worden filtratiesnelheden tot 25 m³/m²·h bij rwa toegepast. Bij dwa wordt gewoonlijk een filtratiesnelheid van 7,5 tot 12 m³/m²·h aangehouden. Voor nadere dimensioneringsgrondslagen wordt verwezen naar de literatuur.^[70] In tabel 29 wordt een samenvatting gegeven van de dimensioneringsgrondslagen voor een discontinu filter.

Dimensioneringsparameter	Grootte	Eenheid
oppervlaktebelasting dwa	7,5 - 12	m ³ /m ² .h
luchtspoeling	40 - 100	Nm ³ /m ² .h
waterspoeling	20 - 40	m ³ /m ² .h
spoeltijd	5 - 30	min
looptijd	10 - 20	h
maximaal oppervlak drukfilters	15	m ² /filter
maximaal oppervlak gravitatiefilters	20 - 35	m ² /filter

Tabel 29: Dimensioneringsgrondslagen voor discontinue filters^[116]

9.6 Toepassingsmogelijkheden van vlokkingfiltratie in de praktijk

Vlokkingfiltratie geldt als een bewezen techniek voor vergaande P-verwijdering.

Een hoog toevoergehalte P of zwevende stof leidt bij vlokkingfiltratie tot een hoge slibproductie en korte looptijden. In de praktijk zal vlokkingfiltratie daarom bij voorkeur in combinatie met een andere techniek voor P-verwijdering worden toegepast.

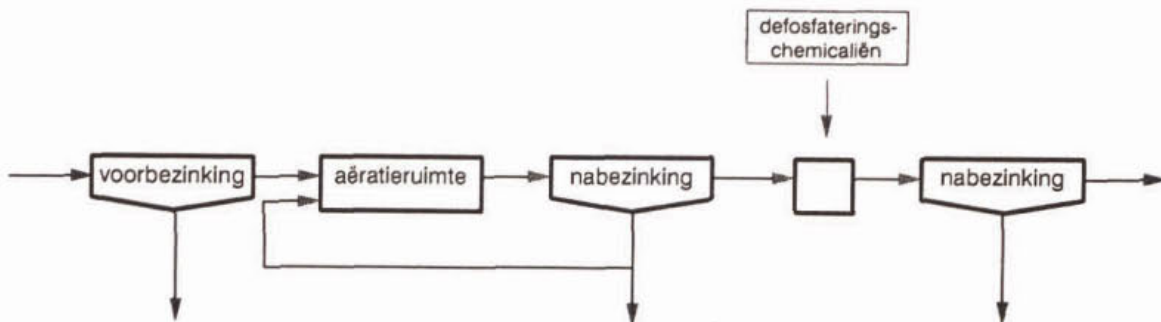
De benodigde filteroppervlakken kunnen vrij groot zijn. Dit houdt in dat op de rwzi voldoende ruimte aanwezig moet zijn.

De terugspoeldebieten hebben een niet te verwaarlozen extra hydraulische belasting van de rwzi's tot gevolg.

10 NAPRECIPITATIE

10.1 Algemeen

Bij naprecipitatie worden de chemicaliën toegediend aan de afloop van de nabezinktank van de biologische zuivering. Alle in § 3.2.1 en § 3.2.2 genoemde chemicaliën kunnen worden gebruikt, behalve de tweewaardige ijzerzouten. Er ontstaat een zuiver chemisch fosfaatslib, dat in een aparte nabezinktank, een lamellenseparator of een flotatie-eenheid wordt afgescheiden. In figuur 25 is een blokschema van naprecipitatie gegeven.



Figuur 25: Naprecipitatie met sedimentaire afscheiding van het slib

Naprecipitatie wordt vooral in Zweden toegepast; daarnaast zijn in Duitsland enkele gevallen van naprecipitatie bekend. In Nederland wordt naprecipitatie niet toegepast.

10.2 Bereikbare P-verwijdering

Het bereikbare effluentgehalte P hangt in eerste instantie af van de chemicaliëndosering en de vlokafscheiding.

Bij de dosering van metaalzouten is 95% P-verwijdering haalbaar. De hiervoor benodigde doseerverhouding is niet eenduidig uit de literatuur op te maken, omdat doorgaans onduidelijk wordt vermeld op welk P-gehalte (influent of afloop nabezinktank) het rendement is betrokken en of het P-totaal of P-ortho betreft.

Bij naprecipitatie met kalk worden toepassingen met lage dosering en met hoge dosering onderscheiden, zoals beschreven in tabel 6. Het effluentgehalte P wordt bepaald door de pH. De kalkdosering die nodig is om een bepaalde pH te realiseren wordt vooral bepaald door de hardheid en de alkaliteit van de afloop van het water.

Bij de hoge dosering tot $\text{pH} > 10,0$ zijn effluentgehalten P-totaal $< 1,0$ mg P/l haalbaar.

Bij voldoende chemicaliëndosering kunnen zeer lage effluentgehalten P-ortho worden bereikt, zodat het effluentgehalte P-totaal vooral wordt bepaald door de fractie P-gebonden. Derhalve is de werking van de vlokafscheiding essentieel.

Het chemisch slib is in het algemeen volumineus en slecht bezinkbaar. Hierdoor is vlokafscheiding door bezinking minder geschikt en komt flotatie of magnetische P-verwijdering meer in aanmerking. Dit kan een verschil van circa 0,5 mg P/l in het effluentgehalte P-totaal uitmaken.^[51]

Door aanvullende poly-electrolytdosering wordt het bezinkingsrendement verbeterd, zodat effluentgehalten P-totaal ruim beneden 1,0 mg P/l haalbaar zijn. Dit geldt voor ijzer(III)- of aluminium-

zouten en kalk.^[136]

10.3 Invloed op de slibverwerking

10.3.1 *slibproductie*

Er zijn weinig praktijkgegevens over de extra slibproductie bij naprecipitatie. Theoretisch kan de extra slibproductie uit de stoichiometrische hoeveelheid fosfaatslib plus de extra afgevangen CZV worden berekend op 20% à 40% bij metaalzoutdosering en 100% à 150% bij kalkdosering.^[114] Als richtwaarde wordt 30% extra slibproductie aangegeven.^[50]

10.3.2 *bezinking*

Tertiair slib bezinkt doorgaans slecht. De SVI is meestal groter dan 300 ml/g. Het droge-stofgehalte van het verse slib is onafhankelijk van de chemicaliëndosering.^[50]

10.3.3 *indikking*

In het algemeen zal het fosfaatslib separaat worden ingedikt en vervolgens samen met het gestabiliseerde primair en secundair slib worden ontwaterd.

Het droge-stofgehalte van vers tertiair slib ligt in hetzelfde gebied als dat van vers secundair slib. De volumereductie door indikking van tertiair slib is met 40%-60% circa 20% lager dan die van secundair slib. Bij het gebruik van metaalzouten worden droge-stofgehalten van het ingedikte tertiair slib bereikt van 0,5-1,5%, zie figuur 9. Bij het gebruik van kalk worden hogere gehalten bereikt dan bij metaalzouten.^[84]

10.3.4 *ontwatering*

De ontwaterbaarheid van zuiver tertiair slib bij het gebruik van metaalzouten is beter dan die van secundair slib en neemt sterk toe met toenemende chemicaliëndosering, zie figuur 10. Welke droge-stofgehalten van het ontwaterde slib kunnen worden gehaald bij het gebruik van kalk is niet bekend.

10.3.5 *slibafzet*

In tabel 30 is een aantal typische waarden voor zware metalen in tertiair slib bij gebruik van kalk gegeven.

Component	mg Me/kg ds
cadmium	0,01
chrom	6
koper	13
kwik	0,01
lood	10
nikkel	11
zink	526

Tabel 30: Gehalte zware metalen in tertiair slib bij gebruik van kalk^[97]

Over het gehalte zware metalen in tertiair slib bij het gebruik van metaalzouten zijn thans geen gegevens beschikbaar.

10.4 Toepassingsmogelijkheden van naprecipitatie in de praktijk

Conventionele naprecipitatie met bezinking van het gevormde slib is minder interessant dan magnetische separatie en vlokingsfiltratie, omdat bij de laatste technieken door een betere zwevende-stofverwijdering relatief eenvoudig effluentgehalten P-totaal $\leq 0,5$ mg P/l gehaald kunnen worden. In vergelijking met voorprecipitatie en simultane precipitatie is naprecipitatie duur door de hoge investeringskosten.

Door hogere chemicaliënkosten en hogere kosten voor de slibverwerking is naprecipitatie duurder dan de overige nageschakelde technieken.^[69]

11 CHEMISCHE P-VERWIJDERING IN EEN DEELSTROOM

11.1 Algemeen

Bij biologische P-verwijdering in de deelstroom wordt een deel van het retourslib naar een P-afgiftetank geleid. Onder anaërobe condities, eventueel met toevoeging van een eenvoudig metaboliseerbaar substraat (bijvoorbeeld acetaat), geeft het slib fosfaat af naar de waterfase (strippen). Vervolgens wordt het slibmengsel naar een afscheidingseenheid geleid. Hieruit komen twee stromen:

- de P-arme slibstroom, die wordt teruggevoerd met het retourslib;
- het P-rijke supernatant.

Het supernatant bevat 15-100 mg P/l en het debiet bedraagt 10-35% van het debiet van de hoofdstroom bij dwa. Het opgeloste fosfaat in het supernatant wordt verwijderd met een fysisch-chemische techniek voor P-verwijdering. Het supernatant wordt vervolgens naar de rwzi teruggevoerd.

De achtergronden, de verschillende uitvoeringsvormen en de toepassingsmogelijkheden van P-verwijdering in de deelstroom zijn in de literatuur reeds beschreven.^[121] In aansluiting daarop worden in dit hoofdstuk volgende verwijderingstechnieken behandeld:

- chemische precipitatie;
- korrelreactor;
- magnetische separatie.

Bij biologische P-verwijdering in de hoofdstroom bevat het surplusslib een hoog P-gehalte. Bij indikking en ontwatering van het surplusslib wordt onder bepaalde omstandigheden een deel van deze P-vracht afgegeven aan de waterfase en met de retourstromen teruggevoerd naar de hoofdstroom. De retourstromen lenen zich door hun geconcentreerde samenstelling voor aparte behandeling voor P-verwijdering. In § 11.5 wordt hierop nader ingegaan.

11.2 Chemische precipitatie bij biologische P-verwijdering in de deelstroom

11.2.1 *basisopzet*

Chemische precipitatie is de meest toegepaste techniek voor P-verwijdering uit het supernatant. De precipitatie vindt plaats in een flocculatieruimte onder snelle menging en toevoeging van een precipitatie middel. Vervolgens wordt het fosfaatneerslag gescheiden van de waterfase in een bezinktank of een lamellenseparator.

11.2.2 *bereikbare P-verwijdering*

Ervaring met chemische P-verwijdering in de deelstroom is vooral opgedaan in de Verenigde Staten. Bij onderzoek op semi-technische schaal in Nederland is slechts zijdelings aandacht besteed aan de precipitatie van het fosfaat in het supernatant.

Als precipitatie middelen kunnen kalk en driewaardige metaalzouten worden toegepast.

Bij kalk wordt de pH verhoogd, zodat calciumhydroxyapatiet kan neerslaan, zie § 3.2.2. De hiervoor benodigde doseerverhouding hangt af van de gewenste pH van en de samenstelling van de te behandelen deelstroom, met name het calciumgehalte en het carbonaatgehalte.

Om een drijvende kracht voor kristalvorming te genereren, wordt meer kalk toegediend dan de stoichiometrische hoeveelheid voor de vorming van calciumhydroxyapatiet. Deze overdosering is afhankelijk van de samenstelling van het supernatant, maar wordt zo laag mogelijk gehouden om de vorming van calciumcarbonaat te minimaliseren.

Op de rwzi Kralingseveer werd 93% P-verwijdering behaald bij kalkdosering tot pH 9,5

(doseerverhouding 429 g Ca(OH)₂/m³ ofwel 5,6 mol Ca/mol P, calciumgehalte en carbonaatgehalte van het supernatant onbekend).^[63] Op de rwzi Eindhoven nam bij kalkdoseringen boven 3,7-5,6 mol Ca/mol P de vorming van calciumcarbonaat sterk toe (doseerverhouding in g Ca(OH)₂/m³, calciumgehalte en carbonaatgehalte van het supernatant, en P-verwijdering onbekend).^[83] Op de rwzi Landsdale (Verenigde Staten) werd 98% P-verwijdering uit het supernatant bereikt bij kalkdosering tot pH 9,0 (doseerverhouding, calciumgehalte en carbonaatgehalte van het supernatant onbekend).^[121]

Bij ijzerchloridedosering op de rwzi Kralingseveer werd 100% P-verwijdering bereikt bij verschillende combinaties van wel en geen poly-electrolytdosering, 1,6 en 2,1 mol Fe/mol P ijzerchloridedosering en natronloogdosering tot pH 9,0 en 9,5. Onder dezelfde omstandigheden, maar met kalk in plaats van natronloog, werd eveneens 100% P-verwijdering behaald.^[63] Op de rwzi Eindhoven werd 1,4 mol Fe/mol P ijzerchloridedosering toegepast. Op grond van de proeven werd 90%-95% P-verwijdering uit het supernatant bij ijzerchloridedosering mogelijk geacht.^[83]

Alle bovengenoemde doseerverhoudingen zijn betrokken op het gehalte P-totaal in het supernatant.

11.2.3 slibverwerking

De berekende samenstelling van het slib uit proeven op semi-praktijkschaal bij rwzi Eindhoven is weergegeven in tabel 31.

Precipitiemiddel:	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	FeCl ₃	
algemeen				
dosering	2 - 3	9	3	g Ca of Fe/g P
extra slibproductie (t.o.v. totaal)	12,5%		7,5%	% ^a
samenstelling				
calciumfosfaat	40	20		% ^a
calciumcarbonaat	15	50 - 65		% ^a
ingevangen CZV en andere neerslagen	45	15 - 30	20	% ^a
ijzer(III)hydroxyde			30	% ^a
ijzer(III)fosfaat			50	% ^a

^a gewichtsperscentage op basis van droge stof

Tabel 31: Berekende samenstelling en slibproductie bij fosfaatprecipitatie in het supernatant van de P-afgiftetank^[83]

De slibproductie is sterk afhankelijk van de overdosering kalk. Een aanzienlijke reductie van de slibproductie bij precipitatie wordt verkregen door CO₂ uit het supernatant te strippen voordat het met kalk wordt behandeld.

Het slib kan op twee manieren worden behandeld:

- het slib kan naar de rwzi worden gevoerd, waar het samen met primair of secundair slib wordt verwerkt;
- het slib kan separaat worden behandeld conform fosfaatslib dat bij na-precipitatie wordt

gevormd.

Van de ontwateringseigenschappen van het slib is weinig bekend. Bij praktijkinstallaties in de Verenigde Staten wordt het slib doorgaans weer naar de rwzi teruggevoerd. Bij de drinkwaterbereiding ontstaat bij precipitatie met ongebluste kalk een soortgelijk slib met een lagere gloeirest door CZV-invang en andere neerslagen. Dit slib heeft in het algemeen goede bezink- en ontwateringseigenschappen.

11.2.4 *toepassingsmogelijkheden in de praktijk*

Chemische precipitatie van het fosfaatrijke supernatant bij biologische P-verwijdering in de deelstroom geldt als een bewezen techniek die leidt tot een zekere bedrijfsvoering en een hoog P-verwijderingsrendement.

11.3 Korrelreactor

11.3.1 *algemeen*

De algemene werking van de korrelreactor is beschreven in § 7.2. Om het zandbed in geïnduseerde toestand te houden, vindt effluentrecirculatie plaats met een recirculatieverhouding tussen 0 en 3. Om storende invloeden van carbonaat te voorkomen, is het wenselijk het CO₂ uit het supernatant te verwijderen door zure stripping.

11.3.2 *bereikbare P-verwijdering*

Het P-verwijderingsrendement van de korrelreactor is afhankelijk van een aantal factoren. Navolgend wordt ingegaan op de invloed van de volgende factoren:

- de chemicaliëndosering;
- de recirculatieverhouding;
- de pH;
- het zwevende-stofgehalte;
- het magnesiumgehalte;
- de toepassing van een snelfilter;
- overige factoren.

chemicaliëndosering

Aan de korrelreactor wordt calciumhydroxyde of een combinatie van calciumchloride en natronloog toegevoegd, zodat de pH stijgt tot 7,9 à 8,6 en de gewenste Ca/P-verhouding wordt bereikt. Er kon geen verschil in werking worden waargenomen tussen de dosering van calciumhydroxyde en die van calciumchloride en natronloog.^[125]

Met het toepassen van magnesiumchloride in plaats van calciumchloride bestaat nog weinig ervaring. Magnesiumfosfaatkristallisatie lijkt voornamelijk vergelijkbare P-verwijderingsrendementen te geven: 40%-60% zonder recirculatie.^[127]

Voor het CO₂-strippen bij supernatant met een hoog bicarbonaatgehalte wordt zuur toegevoegd. De zuurdosering is afhankelijk van de alkaliteit van het water. Het zuurverbruik komt overeen met het zuurverbruik per behandelde hoeveelheid water bij toepassing van de korrelreactor in de hoofdstroom.

In tabel 32 is het chemicaliënverbruik vermeld uit onderzoek op semi-technische schaal bij de rwzi Leiden-Noord. In dit onderzoek is de invloed van de kalkdosering op het P-verwijderingsrendement van de korrelreactor bepaald. De optimale dosering was 2 à 3,5 mol Ca/mol P, afhankelijk van de recirculatiefactor.

Percentage van de influentvrucht P-totaal verwijderd in deelstroom	Zuurverbruik ^a kg H ₂ SO ₄ /i.e.j	Kalkverbruik kg Ca(OH) ₂ /i.e.j
30%	9,9	0,32
40%	9,9	0,42
50%	9,9	0,53

^a strippen bij pH 4

Tabel 32: Chemicaliënverbruik van de korrelreactor bij behandeling van supernatant.^[62]

Recirculatieverhouding

Zonder recirculatie over de korrelreactor is een P-verwijderingsrendement van 40%-60% haalbaar.^{[125],[127]} Recirculatie kan dit rendement verhogen. Een voorwaarde hierbij is dat de recirculatiestroom vrij is van amorf calciumfosfaat. Dit kan worden bereikt door de recirculatiestroom te mengen met de toevoerstream naar de korrelreactor (afloop CO₂-stripper), waarna het amorf calciumfosfaat binnen 30 seconden oplost. Aldus kan met een recirculatieverhouding van 2-3 het P-verwijderingsrendement worden verhoogd tot 70%-88%.^{[62],[125],[127]}

pH

Het optimale pH-traject voor de kristallisatie van calciumfosfaat is 7,9 - 8,6. Bij pH-waarden lager dan 7,9 treedt de kristallisatie nauwelijks meer op, terwijl bij pH boven 8,6 de precipitatie van amorf calciumfosfaatneerslag sterk toeneemt.^{[125],[127]}

Zwevendestofgehalte

In de korrelreactor kan enige ophoping van zwevende stof optreden. Op basis van semi-technisch onderzoek wordt een gehalte zwevende stof < 200 mg/l in de toevoer van de korrelreactor aanbevolen.^[125] In een ander semi-technisch onderzoek werd de P-verwijdering niet negatief beïnvloed door gehalten zwevende stof tot 155 mg/l (hogere gehalten niet onderzocht).^[125]

Magnesiumgehalte

In het supernatant van de strippertank kan ook magnesium aanwezig zijn dat is vrijgekomen bij de P-afgifte. Bij hoge pH in combinatie met een magnesiumgehalte hoger dan 72 mg Mg/l treedt magnesiumkristallisatie op, die storend werkt op de calciumfosfaatkristallisatie.^[127]

Snelfilter

Bij pH 8,4 geeft filtratie van de afloop van de korrelreactor nauwelijks een verbetering van de P-verwijdering. Bij een pH < 8,4 loopt de kristalvorming in de korrelreactor terug en kan plaatsing van een snelfilter het P-verwijderingsrendement verhogen doordat kristalvorming *op het filtermateriaal* plaatsvindt. Bij pH > 8,4 wordt amorf calciumfosfaat gevormd. Dit kan door een snelfilter worden afgevangen, waardoor het P-verwijderingsrendement verbetert.^[127]

Overige factoren

Het P-verwijderingsrendement is niet afhankelijk van het supernatantgehalte P-totaal. De overdosering van kalk heeft een zeer geringe invloed op de P-verwijdering; een minimale kalkdosering van 2 mol Ca/mol P, betrokken op P-totaal in het supernatant, is voldoende.

11.3.3 *slibverwerking*

De slibsamenvatting van het korrelslib is voornamelijk niet bekend. Er zijn maximale P-gehalten van 3,4% gehaald, berekend op de droge stof.^[127] Bij semi-technisch onderzoek op rwzi Leiden-Noord is een maximaal fosfaatgehalte in de korrels van 9,6% P bereikt. Dit percentage is echter behaald onder omstandigheden waarbij een verwijderingsrendement P-totaal van slechts 34% werd bereikt. Bij een hoog verwijderingsrendement P-totaal werd een P-gehalte in het korrelslib van maximaal 6% P gemeten.^[62]

Voor toepassing van het korrelslib als onderhoudsbekalking in de landbouw is het niet wenselijk dat met de kalk fosfaat op het land wordt gebracht. Dit maakt de toepassing van het korrelslib ten opzichte van zuivere kalk of schuimaarde minder aantrekkelijk. Het korrelslib zal moeten worden gestort, hetgeen leidt tot hoge kosten. Zie § 7.8 en § 8.7 voor toepassing van het korrelslib bij de industrie.

11.3.4 *dimensioneringsrichtlijnen*

Op basis van semi-technisch onderzoek zijn de volgende dimensioneringsgrondslagen voorgesteld voor een korrelreactor bij supernatantbehandeling:

Voorstel volgens referentie:	[125]	[127]	
pH	8,0 - 9,5	8,0 - 8,6	
hydraulische belasting	≤ 40	40 - 50	m ³ /m ² ·h
recirculatieverhouding	3	2 - 3	t.o.v. toevoerdebiet
totaalcarbonaat	< 2	< 1	mmol HCO ₃ ²⁻ /l
Ca/P-verhouding	≥ 2	2 - 3	mol Ca/mol P

Tabel 33: Dimensioneringsgrondslagen voor de korrelreactor bij supernatantbehandeling

11.3.5 *toepassingsmogelijkheden in de praktijk*

Bij toepassing van de korrelreactor zijn verwijderingsrendementen P-totaal van 40%-60% haalbaar. Bij optimale bedrijfsvoering kan dit verhoogd worden tot circa 90%. Thans is niet duidelijk of op praktijkschaal dit verwijderingspercentage haalbaar is.

Voor het korrelslib bestaan momenteel geen afzetmogelijkheden in de industrie of de landbouw; het moet worden gestort.

11.4 Magnetische P-verwijdering

11.4.1 *algemeen*

Magnetische P-verwijdering in de deelstroom is op semi-technische schaal onderzocht bij de rwzi Almelo-Vissedijk. Daarbij is aandacht besteed aan zowel *magnetische separatie* als *magnetietbezinking*. De gegevens uit deze paragraaf zijn ontleend uit aan dit onderzoek.^[151]

11.4.2 *bereikbare P-verwijdering*

De algemene procesopzet is vergelijkbaar met die van magnetische P-verwijdering in de hoofdstroom. Het belangrijkste verschil betreft de dimensionering van de procesonderdelen en de chemicaliëndoseringen.

chemicaliën

Bij het onderzoek in Almelo is als vlokingsmiddel circa 200 mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{l}$ gedoseerd, in combinatie met circa 4 g $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{l}$ aan magnetiet, dat vrijwel volledig kon worden hergebruikt. Ook driewaardige ijzer- of aluminiumzouten kunnen worden toegepast. Circa 2 mg/l zwak anionisch polymeer wordt toegevoegd.

Met *magnetische separatie* is meer dan 90% verwijdering van P-ortho haalbaar. Het verwijderingsrendement is voornamelijk afhankelijk van de kalkdosering. In tabel 34 zijn de verwijderingsrendementen P-ortho bij verschillende kalkdoseringen weergegeven.

Kalkdosering (mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{l}$)	Verwijderingsrendement P-ortho ^a (%)
100	75
200	93
300	99

Magnetietdosering 4 g $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{l}$ bij 99,95% terugwinrendement
Poly-electrolydosering 3 mg pe/l
Alkaliteit supernatant 365 mg CaCO_3/l

^a De gehalten P-totaal en P-ortho in het behandelde supernatant waren vrijwel gelijk

Tabel 34: Verwijderingsrendementen P-ortho bij magnetische separatie in de deelstroom

De resultaten bij *magnetietbezinking* zijn samengevat in tabel 35.

kalkdosering	200	mg $\text{Ca(OH)}_2/\text{l}$
magnetietdosering	4	g $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{l}$
terugwinrendement Fe_3O_4	99,13 - 99,55	%
poly-electrolytdosering	2	mg actief pe/l
hydraulische belasting	2,2	$\text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h}$
pH	9,2 - 9,7	
verwijderingsrendement ^b P-ortho	84 - 93	% t.o.v. toevoergehalte

Tabel 35: Verwijderingsrendementen P-ortho bij magnetietbezinking in de deelstroom

11.4.3 *slibverwerking*

De samenstelling van het slib is weergegeven in tabel 36.

Component	Gewichtspercentage van droge stof (%)
fosfaat, P	8 - 10
kalk, Ca(OH) ₂	28

Tabel 36: Samenstelling van het slib bij magnetische P-verwijdering in de deelstroom^[151]

11.4.4 toepassingsmogelijkheden in de praktijk

Met magnetische P-verwijdering in een deelstroom kunnen hoge P-verwijderingsrendementen behaald worden. Voor de toepassing van magnetische P-verwijdering in de deelstroom zijn de volgende knelpunten aan te wijzen:

- De samenstelling van het slib komt overeen met het slib van de korrelreactor. Voor het slib bestaat (nog) geen afzetmarkt in de landbouw en industrie, zodat het moet worden gestort.
- *Magnetietbezinking* heeft als enige voordeel ten opzichte van conventionele bezinking dat de bezinktank kleiner kan worden gedimensioneerd. De grootte van deze bezinktank is in deelstroomprocessen echter zelden een bepalende factor.

11.5 Chemische precipitatie in retourstromen

11.5.1 algemeen

Bij de slibverwerking van P-rijk slib uit rwzi's met biologische P-verwijdering in de hoofdstroom wordt P afgegeven naar de waterfase en met de retourstromen naar de waterlijn teruggevoerd. De totale P-vracht in deze retourstromen, als percentage van de vracht P-totaal in het influent, is geschat op de volgende waarden:^[101]

indikking:	2% - 5%
slibgisting:	5% - 10%
<u>ontwatering:</u>	<u>3% - 5%</u>
totaal:	10% - 20%

Opgemerkt wordt, dat de P-vracht in deze stromen afhangt van de mate van P-accumulatie in de hoofdstroom, en van de plaats in de slibverwerking waar het surplusslib onder anaërobe omstandigheden verblijft. In ieder geval vormt teruggeleverd P dus een aanzienlijke belasting voor de P-verwijderingsprocessen op de rwzi. Er is onderzoek uitgevoerd naar de P-verwijdering uit retourstromen door chemische precipitatie. De daarbij gebruikte opstelling bestaat uit een mengeenheid, gevolgd door een flocculatietank en een bezinktank. Als chemicaliën komen kalk en driewaardige metaalzouten in aanmerking.

11.5.2 bereikbare P-verwijdering

De bereikbare P-verwijdering wordt in eerste instantie bepaald door de chemicaliëndosering.

Kalkdosering is gericht op verhoging van de pH. De daarvoor benodigde doseerverhouding kan sterk oplopen door een hoge alkaliteit van de retourstromen. In de literatuur worden doseringen van 1.100-6.500 g Ca(OH)₂/m³ genoemd bij P-verwijderingsrendementen van 80%-90%.^[101] Recirculatie van het kalkslib over de flocculatietank kan een besparing op het kalkverbruik opleveren doordat het teruggevoerde slib als kristallisatiekernen werkt.^[97] Op de rwzi Lichtenvoorde werd pH 9,4 bereikt bij een dosering van 353 g Ca(OH)₂/m³ met recirculatie. Hierbij werden verwijderingsrendementen P-totaal en P-ortho van circa 80% behaald.^[160] In een laboratoriumproef op de rwzi Oosthuizen gaf kalkdosering tot pH 8,9 een verwijderingsrendement P-ortho van 80%.^[149]

Van de driewaardige metaalzouten wordt ijzerchloride het meest toegepast. Op de rwzi

Lichtenvoorde nam het gehalte P-totaal van het behandelde supernatant af met toenemende doseerverhouding. Dit is in weergegeven tabel 37. Door enige uitspoeling van het fosfaatslib lag het verwijderingsrendement P-totaal met 70%-80% circa 10% lager dan het verwijderingsrendement P-ortho.^[160]

Dosering:	1,1	1,7	2,0	2,2	2,3	mol Fe/mol P ^a
P-gehalte behandeld supernatant:	4,6	3,7	3,3	2,9	2,6	mg P-totaal/l

^a betrokken op P-totaal in het onbehandelde supernatant

Tabel 37: Gehalte P-totaal van het behandelde supernatant als functie van de doseerverhouding ijzerchloride bij de rwzi Lichtenvoorde^[160]

Op de rwzi Oosthuizen is op laboratoriumschaal de verwijdering onderzocht van P-ortho uit de afloop van de surplus-slibindikker door ijzerchloride- en aluminiumsulfaatdosering. In beide gevallen werd 100% verwijdering van P-ortho bereikt bij doseringen van 2,0 mol Me/mol P en hoger. Met aluminiumsulfaat werd bij 1,0 mol Al/mol P circa 80% verwijdering P-ortho behaald. Ijzerchloridedosering op de indikker van de rwzi (praktijkschaal) gaf gemiddeld over de onderzoeksperiode een gehalte van 0,7 mg P-ortho/l in de afloop van de indikker, bij een Me/P-verhouding van 0,5 mol/mol ten opzichte van het influent van de rwzi.^[149]

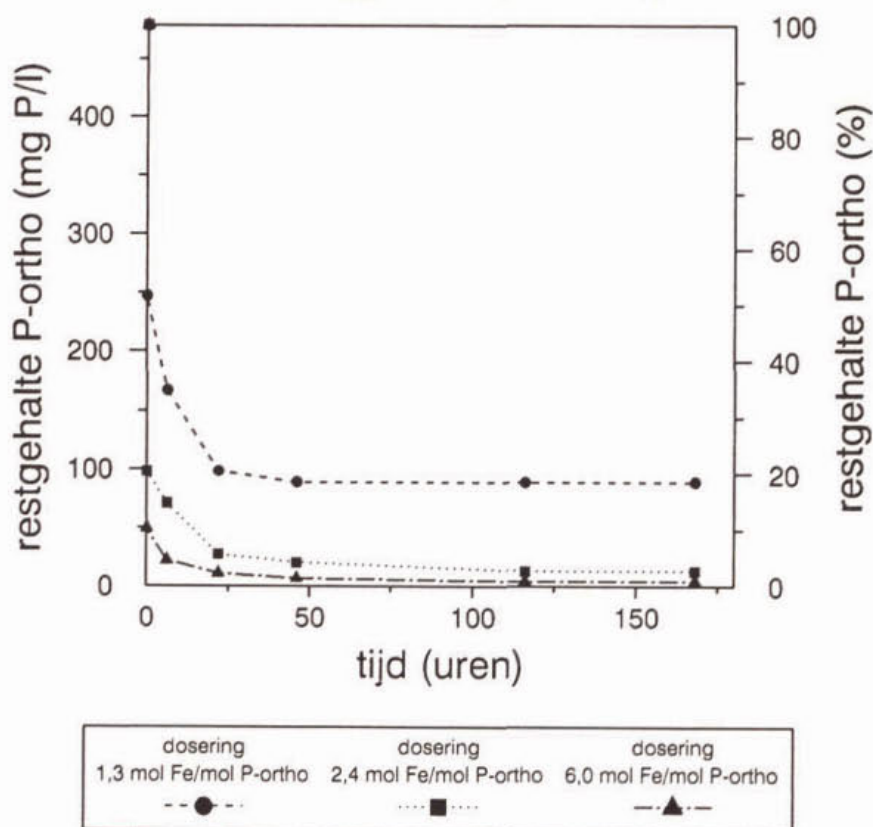
Op de rwzi Holten is drinkwaterslib toegediend in de gistingstank. Het surplusslib, met 5% P op droge-stofbasis, gaf in de gistingstank circa 2% af aan de waterfase, hetgeen resulteerde in circa 300 mg P/l in de afloop van de na-indikker. Met een drinkwaterslibdosering van 0,64 mol Fe/mol P (betrokken op P-totaal in het influent van de rwzi) werd dit gehalte teruggebracht tot 20 mg P/l.^[19]

Uit proeven met drinkwaterslibdosering aan vergist slib van de rwzi Bennekom bleek de P-verwijdering afhankelijk te zijn van de doseerverhouding en de reactietijd, zie figuur 26.^[19]

Uit figuur 26 blijkt, dat vergaande P-verwijdering vooral wordt bepaald door de doseerverhouding, en dat de reactietijd een geringere invloed heeft.

De praktijkervaringen in Holten leiden tot enige aanbevelingen voor het doseren van drinkwaterslib aan de gisting:^[19]

- Een regelmatig doseerregiem is gewenst om een constant CO₂-gehalte van het gistingsgas te bewerkstelligen.
- Het ijzergehalte van het drinkwaterslib moet voldoende hoog zijn.
- Het gehalte aan slibvormende componenten zoals Ca, Mg en Mn dient zo laag mogelijk te zijn.
- Het As-gehalte dient laag te zijn gelet op de afvoer van het slib.
- Er mag geen filtergrit in het ijzerslib aanwezig zijn vanwege slijtage aan pompen.
- Het droge-stofgehalte bedraagt bij voorkeur 5-10% ds. Dunner slib leidt tot relatief hoge transportkosten; dikker slib is moeilijk verwerkbaar.



Figuur 26: Verwijdering P-ortho bij drinkwaterslibdosering aan vergist slib als functie van de doseerverhouding en de reactietijd^[19]

11.5.3 slibverwerking

Op de rwzi Lichtenvoorde gaf kalkdosering circa 80 kg ds/kg $P_{\text{verwijderd}}$ extra slibproductie, overeenkomend met 50% ten opzichte van de totale droge-stofproductie van de rwzi. Dosering van kalk heeft een gunstige invloed op de indikking en ontwatering van het slib.^[160]

De extra slibproductie door ijzerchloridedosering bedroeg op de rwzi Lichtenvoorde circa 10% van de totale droge-stofproductie van de rwzi. De specifieke slibproductie was 8-17 kg ds/kg $P_{\text{verwijderd}}$, en nam toe met de doseerverhouding. Er werd geen belangrijke invloed van de ijzerchloridedosering op de indikking en ontwatering van het slib waargenomen.^[160]

11.5.4 toepassingsmogelijkheden in de praktijk

Chemische precipitatie van retourstromen lijkt een goede mogelijkheid tot verlaging van de P-vracht in het effluent van een rwzi. Of de techniek voldoende is om daarmee aan de effluenteis te voldoen, verschilt per situatie; van belang is onder andere dat er voldoende P in de hoofdstroom wordt verwijderd.

De doseervoorzieningen kunnen relatief eenvoudig worden geïntegreerd in bestaande onderdelen, bijvoorbeeld bij dosering in de inloop van een gravitatie-indikker.

P-verwijderingsrendementen in de retourstroom van 80% of meer zijn haalbaar, zowel bij dosering van kalk als van driewaardige metaalzouten en drinkwaterslib. Het gebruik van drinkwaterslib stelt bijzondere eisen aan de samenstelling en consistentie van het drinkwaterslib.

12 LITERATUUR

- [1] Abendt, R.W. "Fällung in überlasteten Kläranlagen." Berichte der abwassertechnischen Vereinigung E.V., Nr. 38, ATV, St. Augustin, pp 281-286, 1987
- [2] Arbeidsinspectie "CPR-richtlijn 9-1: Vloeibare aardolieproducten; ondergrondse opslag in stalen tanks en afleveringsinstallaties voor motorbrandstof." Arbeidsinspectie, Commissie Preventie Rampen door gevaarlijke stoffen, Voorburg
- [3] Arbeidsinspectie "CPR-richtlijn 9-2: vloeibare aardolieproducten; bovengrondse opslag kleine installaties." Arbeidsinspectie, Commissie Preventie Rampen door gevaarlijke stoffen, Voorburg
- [4] Arbeidsinspectie "CPR-richtlijn 15-1: Opslag gevaarlijke stoffen in emballage, opslag van vloeistoffen en vaste stoffen (0 tot 10 ton)." Arbeidsinspectie, Commissie Preventie Rampen door gevaarlijke stoffen, Voorburg
- [5] Arceivala, S.J. "Wastewater treatment and disposal." Marcel Dekker Inc., New York/Basel, 1981
- [6] ATV "Flockungsfiltration für kommunale Kläranlagen? Die ATV nimmt Stellung zum VwV-Entwurf." Korrespondenz Abwasser, Vol. 1, pp 4-8, 1989(36)
- [7] ATV "Bemessung von einstufigen Belebungsanlagen ab 5.000 Einwohnerwerten." Arbeitsblatt 131, ATV e.V. en GFA e.V., St. Augustin, Duitsland, 1991
- [8] Baumann, P. en Krauth, K. "Simultane Phosphatelimination mit Kalk - Betriebserfahrungen." Korrespondenz Abwasser, Vol. 11, pp. 1545-1554, 1991(38)
- [9] Begert, A. "Weitergehende Abwasserreinigung - Stickstoff- und Phosphorentfernung (9. IAWPRC, Stockholm 1978)." Abwassertechnik, Vol. 5, pp 8-10, 1978
- [10] Benmoussa et al. "Etude de l'inhibition de la nitrification par les cations des métaux lourds." Wat. Res., Vol. 12, pp 1333-1339, 1986(20)
- [11] Berg, J.J. van der "Hergebruik en sorten van de reststoffen van slibverwerking." cursus 'slibverwerking', SV 11, stichting postacademisch onderwijs gezondheidstechniek en milieutechnologie, Delft, 1992
- [12] Bever, J. en Peschen, N. "P-Elimination durch Simultanfällung mit Kalkhydrat: erste Bemessungshinweise." Korrespondenz Abwasser, Vol. 2, pp. 207-312, 1991(38)
- [13] Bever, J. en Teichmann H. "Weitergehende Abwasserreinigung." R. Oldenburg Verlag München/Wien, 1990
- [14] Bidder, H.G. "Erfahrungen zur Blähschlammbekämpfung mit eisenhaltigen Fällungs-/Flockungsmitteln." ATV-Seminar 'Verminderung von Feststoffen im Ablauf von Kläranlagen' Vortrag 10, Bremer Innovations- und Technologiezentrum BITZ, Bremen, 1992
- [15] Bischofsberger, W. en Ruf, M. eds. "Anwendung von Fällungsverfahren zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit biologischer Anlagen." Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen, Technische Universität München, Vol. 13, pp. 236-259, 1976
- [16] Boer, A.K. de "Praktijkervaringen met fosfaatverwijdering op acht installaties in de zuidwesthoek van Friesland." H₂O, Vol. 9, pp 220-223, 1988(21)
- [17] Boller, M. "Full-scale experience with tertiary contact filters." 'Chemical water and wastewater treatment', A. Grohmann, H.H. Hahn & R. Klute eds., Schriftenreihe des ISWW Karlsruhe Vol. 40,

Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene Vol. 62, Gustav Fischer Verlag Stuttgart/New York, pp 152-166, 1985

- [18] Brandse, F.A. "Praktijkervaringen met chemische defosfatering bij het zuiveringschap West-Overijssel." NVA-najaarsvergadering, Rhenen, 1989
- [19] Brandse, F.A. "Directe toepassing van drinkwaterslib van pompstation Epselo bij defosfatering van afvalwater op awzi Holten." KIWA/NVA-workshop 'Nuttige inzet van drinkwaterslib bij rwzi's', Utrecht, 1993
- [20] Bräutigam, H.J. "Phosphorfällung bei gleichzeitiger Nitrifikation - zur Bedeutung der Säurekapazität bei der Fällmittelauswahl." Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen, Technische Universität München, Nr. 76, pp 65-84, 1987
- [21] Brouns, J.W. "Resultaten en ervaringen met preprecipitatie op de installatie Maastricht-Boscherveld, De Klaarmeester, Vol. 2, pp 3-14, 1993
- [22] CBS "Milieustatistieken 1985, deel b: zuivering van afvalwater." Centraal Bureau voor de Statistiek, Waterkwaliteitsbeheer, 1987
- [23] CBS "Milieustatistieken 1989, deel b: zuivering van afvalwater." Centraal Bureau voor de Statistiek, Waterkwaliteitsbeheer, 1991
- [24] CBS "Milieustatistieken 1990, deel b: zuivering van afvalwater." Centraal Bureau voor de Statistiek, Waterkwaliteitsbeheer, 1992
- [25] CBS "Milieustatistieken 1989, deel a: lozing van afvalwater." Centraal Bureau voor de Statistiek, Waterkwaliteitsbeheer, 1992
- [26] Dalen, R. van "Fosfaatverwijderingsmethoden, consequenties van diverse fosfaatverwijderingsmethoden voor de bedrijfsvoering op rwzi's." De Klaarmeester, Vol. 1, pp. 21-35, 1992
- [27] DBW/RIZA "Knelpunten bij de invoering van defosfatering." RWZI 2000 rapport 89-02, DBW/RIZA, Lelystad, 1989
- [28] DBW/RIZA et al. "Magnetische defosfatering, verslag van semi-technisch onderzoek naar de toepassing van magnetische scheidingstechnieken bij defosfateren van effluent van rioolwaterzuiveringsinstallaties." DBW/RIZA, VROM, Smit Nijmegen en Haskoning, Nijmegen, 1988
- [29] DHV "Uitbreiding awzi 'de watercarrousel' te Almere - onderzoek voorbezinking en voorprecipitatie." DHV, Amersfoort, dossier C-2095-11-001, 1989
- [30] DHV "Defosfateringskorrelreactor Westerbork." Bedrijfsresultaten en ervaringen (oktober 1988-december 1989). Eindrapportage dossier a-1534-70-100, 1990
- [31] Diamadopoulos, E. en Benedek, A. "Aluminium hydrolysis effects on phosphorous removal from wastewaters." J. WPCF, Vol. 11, pp. 1165-1172, 1984(56)
- [32] Diering, A. "Eliminationsraten für Phosphor aus Versuchs- und Betriebsanlagen." Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Rheinland-Westfälischen technischen Hochschule Aachen, Vol. 115, pp 153-169, 1990
- [33] Dijk, J.W. van "Rapportage chemische voorzuivering rwzi Katwoude." Hoogheemraadschap van de Uitwaterende Sluizen in Kennermerland en Westfriesland, afdeling Zuiveringsbeheer, Edam, notitie nr. 9009608/ZB/JvD, 1990
- [34] Dijk, J.W. van "Bepaling ortho-fosfaatanalyzer en regeling chemikaliëndosering RWZI

Eversteekoog." Hoogheemraadschap van de Uitwaterende Sluizen in Kennermerland en Westfriesland, afdeling Zuiveringsbeheer, Edam, 1992

- [35] Donitzky G. et al. "P-Elimination auf der Kläranlage Lutjenbrode mittels kontinuierlicher Flockungsfiltration." *Korrespondenz Abwasser* Vol. 9, pp. 1282-1285, 1991(38)
- [36] Donnert, D., Luther, K., Peter, A., Sarfert, F. "Betriebsversuche zur phosphatfrachtgesteuerten Simultanfällung im Klärwerk Berlin-Marienfelde, *Korrespondenz Abwasser*, Vol. 1, pp 51-58, 1987
- [37] Dorst, W.C.A. van en Seetz, J.W.F.L. "Comparison of various commercially available polyaluminium chlorides." 'Chemical Water and Wastewater Treatment II', H.Hahn en R.Klute eds., Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, pp. 191-201, 1992
- [38] Eberle, S.H., Metzger, H.J. en Rieger, J. "Versuche über die Auswirkung von Nitrilotriessigsäure auf die Phosphatelimination aus Abwasser durch Nachfällung." *Vom Wasser*, Vol. 64, pp. 169-185, 1985
- [39] Eggers, E. "Ervaringen met de korrelreactor bij de verwijdering van fosfaat uit afvalwater." PAO cursus 'Verregaande behandeling van afvalwater' Delft, 1991
- [40] Eilbeck, W.J. en Mattock, G. "Chemical processes in waste water treatment." Ellis Horwood Ltd., Chicester, Engeland, 1987
- [41] Ewald, M. en Wissfeld, R. "Phosphatelimination durch 'intermediaire' Fällung mit Kalk." *Abwassertechnik*, Vol. 2, pp. 26-31, 1990
- [42] Firk, W. "Praktische Anwendung der Fällung/Flockung." 23. Wassertechnisches Seminar 'Biologische und chemische Phosphorelimination - technische Möglichkeiten und Grenzen' Schriftenreihe WAR der Technischen Hochschule Darmstadt, Vol. 51, pp 63-85, 1991
- [43] Giffen, A.E. van "Slibindikking (gravitatie, flotatie)." cursus 'slibverwerking', S6, stichting postacademiaal onderwijs gezondheidstechniek en milieutechnologie, Delft, 1989
- [44] Gillberg, L., Eger, L. en Jepsen, S. "The effects of five coagulants on the concentration and distribution of small particles in sewage water." 'Chemical Water and Wastewater Treatment', H.Hahn en R.Klute eds., Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, pp. 243-256, 1990
- [45] Graaf, J.H.J.M. van der "Inleiding/Algemeen overzicht." cursus 'vergaande behandeling afvalwater', TBA 1, sticht. postac. ond. gezondheidstechniek en milieutechnologie, Delft, 1990
- [46] Groningen, Provincie, schriftelijk mededelingen meetwaarden rwzi Veendam 1990
- [47] Grönqvist, S., Holmström, H., Hultman, B., en Reinius, L.G. "Experience and process development in biological-chemical treatment of municipal wastewaters in Sweden." *Prog. Wat. Tech.*, Vol. 5/6, pp. 701-713, 1978(10)
- [48] Grünebaum, T. "Pufferverhalten des Abwassers gegen pH-Wert-Schwankungen, grundlegende Zusammenhänge für die weitergehende Abwasserreinigung." *Korrespondenz Abwasser*, Vol. 2, pp. 214-221, 1991(38)
- [49] Hahn, H. "Wassertechnologie, Fällung, Flockung, Separation." Springer-Verlag, Heidelberg/Berlin, 1987
- [50] Hahn, H. "Einfluss der Fällung/Flockung auf den Schlamm und die Schlammbehandlung." 23. Wassertechnisches Seminar 'Biologische und chemische Phosphorelimination - technische Möglichkeiten und Grenzen' Schriftenreihe WAR der Technischen Hochschule Darmstadt, Vol. 51, pp. 119-141, 1991

- [51] Hahn, H.H. "Vor-, Simultan-, oder Nachfällung?" Tagungsband der 4^e Karlsruher Flockungstage 'Vor-, Simultan-, oder Nachfällung? Entscheidungskriterien für Planung, Entwurf und Betrieb', Inst. für Siedlungswasserwirtschaft, Univ. Karlsruhe, Vol. 61, pp. 7-30, 1991
- [52] Hahn, H. en Klute, R. eds. "Chemical Water and Wastewater Treatment, Proceedings of the 4th Gothenburg Symposium." Sludge as a carbon source for denitrification, pp. 499-560, Springer-Verlag, 1990
- [53] Heide, B.A. en Kampf, R. "Fosfaatverwijdering door middel van simultane precipitatie met kalk" H₂O, Vol. 1, pp 16-22, 1977(10)
- [54] Heide, B.A., Kampf, R., Bloot, F. "Eigenschappen en verwerking van oxydatieslootlib met en zonder simultane defosfatering met kalk." H₂O, Vol. 19, pp 448-456, 1977(10)
- [55] Heide, B.A. en Kampf, R. "Simultane defosfatering met AVR" H₂O, Vol. 19, pp 439-444, 1978(11)
- [56] Heide, B.A. en Kampf, R. "Influence of phosphate removal on biological treatment of wastewater, on production, properties and dewaterability of the sludge (investigation of the Gouda, Bodegraven and Nieuwveen sewage treatment plants)." NVA symposium 'defosfateren - nieuwe ontwikkelingen en praktijkervaringen in Nederland en Zweden', pp 1.1-1.17, 1981
- [57] Heijman, S.G.J., Koppers, H.M.M. en Muller, E.J. "Ontarsening van ijzerhoudend drinkwaterslib." H₂O, Vol. 2, pp. 42-44, 1993(26)
- [58] Helmer, J. "Praktijkonderzoek fosfaatverwijdering: eerste onderzoek preprecipitatie met natronloog op de rwzi Houtrust." Hoogheemraadschap Delfland, 1990
- [59] Helmer, J. "Praktijkonderzoek fosfaatverwijdering: tweede onderzoek préprecipitatie met natronloog op de rwzi Houtrust." Hoogheemraadschap Delfland, 1990
- [60] Hoffmann, E. en Klute, R. "Kompensation von Belastungsschwankungen durch Chemikalien-einsatz: Kläranlage Schweinfurt." Tagungsband der 5^e Karlsruher Flockungstage 'Sanierung von Kläranlagen', Inst. für Siedlungswasserwirtschaft, Univ. Karlsruhe, Vol. 65, pp. 85-109, 1992
- [61] Holtvoort, R. "Defosfateren op r.z.i. Zuidlaren, defosfateren met een alkalische aluminiumverbinding." De Klaarmeester, Vol. 2, pp. 34-37, 1991
- [62] Hoogheemraadschap van Rijnland "Onderzoek naar de toepasbaarheid van de korrelreactor als onderdeel van het fosfaatstrip-proces voor de defosfatering van het afvalwater van de rwzi Leiden-Noord." Leiden, 1991
- [63] Hoogheemraadschap van Schieland "Biologisch defosfateren in de sliblijn van rwzi Kralingseveer, rapportage semi-technisch onderzoek." Rotterdam, 1992
- [64] Hove, J. ten, Zuiveringsbeheer Provincie Groningen, afd. Beheer en Nieuwbouw rwzi's, mondelinge mededeling, 1990
- [65] Hove, J. ten "Defosfateren rwzi Hoogezand." De Klaarmeester, Vol. 2, pp. 42-45, 1991
- [66] Hruschka, H. "Praktische Erfahrungen beim Einsatz von Eisensalzen und Kalk." Berichte aus der Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen, Technische Universität München, Nr. 25, pp. 57-81, 1979
- [67] Hulsmann, A.D. en Sombekke, H.D.M. "Nuttige afzet drinkwaterslib vereist gezamenlijke aanpak." H₂O, Vol. 24, pp. 678-682, 1992(25)
- [68] IJssink, M.W. "Praktijkervaringen met defosfateren bij het zuiveringsschap West-Overijssel." NVA

symposium 'defosfateren - nieuwe ontwikkelingen en praktijkervaringen in Nederland en Zweden', pp 9.1-9.6, 1981

- [69] Jong, P. de "Evaluatie defosfateringsmethoden." cursus 'Vergaande behandeling van afvalwater', TBA 6, stichting postacademisch onderwijs gezondheidstechniek en milieutechnologie, Delft, 1990
- [70] Jost, B., Kappler, J. en Koch, M. "Betriebserfahrungen mit der Flockungsfiltration im Kanton Zürich (Schweiz)." 23. Wassertechnisches Seminar 'Biologische und chemische Phosphorelimination - technische Möglichkeiten und Grenzen' Schriftenreihe WAR der Technischen Hochschule Darmstadt, Vol. 51, pp 87-118, 1991
- [71] Kam, G.G.M. en Bechoux, E. "Het gebruik van kalk." De Klaarmeester, Vol. 2, pp , 1988
- [72] Kampf, R., Rijs, G.B.J., Jong, A.M.C.P. de, en Dalen, R. van "Invloed van fosfaatvrije wasmiddelen op de fosfaatvastlegging bij de zuivering van stedelijk afvalwater." H₂O, Vol. 21, pp 564-569, 1990(23)
- [73] Karlsson, I. "Pre-precipitation for improvement of nitrogen removal in biological wastewater treatment." Hahn, H.H. en Klute, R. eds.: 'Pretreatment in chemical water and wastewater treatment', Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, pp 261-271, 1988
- [74] Karper, R. en Dirkzwager, A.H. "Onderzoek inzake fosfaatverwijdering uit afvalwater te Elburg en Harderwijk." H₂O, Vol. 19, pp 380-382, 1975(8)
- [75] Kavanaugh, M.C., Krejci, V., Weber, T., Eugster, J. en Roberts, P.V. "Phosphorous removal by postprecipitation with Fe(III)." J.WPCF, Vol. 2, pp 216-233, 1977(50)
- [76] Kemira Kemi AB, "The handbook on water treatment." Kemira Kemi AB, Water Treatment, Helsingborg, Zweden, 1990
- [77] Kleffner, I. en Sickert, E. "Betriebsergebnisse der zweistufigen Anlage Köhlbrandhöft/Dradenau, Hamburg." 'Kläranlagen zur Stickstoff- und Phosphorelimination', Institut für Siedlungswasserwirtschaft der Technische Universität Braunschweig, Vol. 47, pp 269-288, 1989
- [78] Klute, R. "Chemikalieneinmischung und Prozesseffizienz der Fällung/Flockung." Tagungsband der 4^o Karlsruher Flockungstage 'Vor-, Simultan-, oder Nachfällung? Entscheidungskriterien für Planung, Entwurf und Betrieb', Inst. für Siedlungswasserwirtschaft, Univ. Karlsruhe, Vol. 61, pp. 257-279, 1991
- [79] Klute, R. en Mertsch, V. "Schlammanfall und -beschaffenheit bei der chemischen Fällung/Flockung." Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen, Technische Universität München, Vol. 76, pp 165-211, 1987
- [80] Koot, A.C.J. "Behandeling van afvalwater." Uitgeverij Waltman, Delft, 1980
- [81] Krauth, K. en Kapp, H. "Ausbau des Klärwerkes Karlsruhe zur Phosphor- und Stickstoffelimination." Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Univ. Stuttgart, Abt. Abwassertechnik, 1989
- [82] Kruit, J. en Claessen, V.W.M. "Praktijkexperimenten met chemische defosfatering op de tweetraps-zuiveringsinrichting Vinkel en flankerend pilot-plantonderzoek met magnetische defosfatering." GTD Oost Brabant, Boxtel, 1991
- [83] Kruit, J., Jacobs, L.J.A.M. "Project N- en P-eliminatie rwzi Eindhoven." GTD Oost Brabant, Boxtel, 1991
- [84] Lind, J.E. "Influence of phosphorus-precipitation on sludge treatment and disposal." NVA

symposium 'defosfateren - nieuwe ontwikkelingen en praktijkervaringen in Nederland en Zweden', pp 6.1-6.7, 1981

- [85] Lohmann, J. "Lagerung und Dosierung anorganischer Fällmittel." Berichte aus Wassergütwirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen, Technische Universität München, Vol. 25, pp 185-204, 1979
- [86] Mayer, V. "Zweischichtige Flockungsfiltration mit integrierter Restnitrifikation oder AktivkohleadSORPTION." Tagungsband der 4^o Karlsruher Flockungstage 'Vor-, Simultan-, oder Nachfällung? Entscheidungskriterien für Planung, Entwurf und Betrieb', Inst. für Siedlungswasserwirtschaft, Univ. Karlsruhe, Vol. 61, pp. 83-95, 1991
- [87] Meijer, H.A. "Het rijksbeleid gezien uit het oogpunt van de Unie van Waterschappen." NVA Symposium 'Zuiveringsslib, een probleem van de eerste orde?' NVA, 1990
- [88] Mertsch, V. "Characteristics of sludge from wastewater flocculation/precipitation." 'Chemical Water and Wastewater Treatment', A. Grohmann, H.H. Hahn & R. Klute eds., Schriftenreihe des ISWW Karlsruhe Vol. 40, Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene Vol. 62, Gustav Fischer Verlag Stuttgart/New York, pp 81-102, 1985
- [89] Metcalf & Eddy "Wastewater engineering: treatment, disposal, reuse." McGraw-Hill, 1979
- [90] Mettke, V. "Phosphatelimination durch geregelte Fällung." Berichte der Abwassertechnische Vereinigung E.V., Vol. 40, pp 393-396, 1989
- [91] Mollen, H., "Defosfatering in de eerste trap van de proefinstallatie op de rwzi Nieuwveer." Hoogheemraadschap West-Brabant, Breda, 1989
- [92] Nolting, B., "Simultane Stickstoff- und Phosphorelimination in einstufigen Belebungsanlagen - Einflussparameter, Randbedingungen, Wechselwirkungen." Schriftreihe Siedlungswasserwirtschaft Bochum, Vol. 16, 1989
- [93] Nolting, B., "Untersuchungen zur Bedeutung der Säurekapazität bei Belebungsanlagen mit Nitrifikation und Simultanfällung." GWF Wasser/Abwasser, Vol. 5, pp 229-234, 1989(130)
- [94] Ødegaard, H. "Engineering aspects of flocculation." 'Chemical water and wastewater treatment', A. Grohmann, H.H. Hahn & R. Klute eds., Schriftenreihe des ISWW Karlsruhe Vol. 40, Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene Vol. 62, Gustav Fischer Verlag Stuttgart/New York, pp 81-102, 1985
- [95] Ødegaard, H., Fettig, J. en Ratnaweera, H.C. "Coagulation with prepolymerized metal salts." 'Chemical Water and Wastewater Treatment', H.Hahn en R.Klute eds., Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, pp. 189-220, 1990
- [96] Peerboom, E. "Eindrapport proef chemische fosfaatverwijdering op RI Oost." Dienst Riolering en Waterhuishouding Amsterdam, Amsterdam, notitie nr. PO-91-029, 1991
- [97] Peschen, N. "Phosphatfällung mit Kalk unter Berücksichtigung der Nitrifikation und Denitrifikation." Abwassertechnik, Vol. 1, 1989
- [98] Peschen, N., Gehrke, R., Weber, N. "Stellenwert der Base Kalk in der Abwassertechnik der neuen Bundesländer." Abwassertechnik awt, Vol. 5, pp 24-27, 1992
- [99] Philip, D. "Phosphorus removal at the lower Molonglo water quality control centre." J. WPCF, Vol. 8, pp 841-846, 1985(57)
- [100] Pöpel, H.J. "Grundlagen der chemisch-physikalischen Phosphorelimination." 23. Wassertechni-

sches Seminar 'Biologische und chemische Phosphorelimination - technische Möglichkeiten und Grenzen' Schriftenreihe WAR der Technischen Hochschule Darmstadt, Vol. 51, pp 15-49, 1991

- [101] Pöpel, H.J. en Jardin, N. "Einfluss der Schlammbehandlung auf die Phosphorrückbelastung und -ablaufqualität." 23. Wassertechnisches Seminar 'Biologische und chemische Phosphorelimination - technische Möglichkeiten und Grenzen' Schriftenreihe WAR der Technischen Hochschule Darmstadt, Vol. 51, pp 183-213, 1991
- [102] Ried, M. "Untersuchungen zur Fällmitteleinmischung." Berichte aus Wassergütewirtschaft und Gesundheitsingenieurwesen, Technische Universität München, Nr. 76, pp 145-163, 1987
- [103] Rijdsdijk, N.A.C.A. "Vervolgonderzoek naar de effecten van simultane chemische defosfatering bij de afvalwaterzuiveringsinrichting Rotterdam-Dokhaven." Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden, Dordrecht, 1992
- [104] Roest, H.F. van der, Mann, A.P. en Brandse, F.A. "Verslag van preprecipitatie." H₂O, Vol. 23, pp 146-151, 1992(25)
- [105] Roest, H.F. van der, Willemse, L.A., Rijk, M. en Kasse, L. "Pre-precipitatie nieuw leven ingeblazen." H₂O, Vol. 23, pp. 644-649, 1991(24)
- [106] Ruiter, O. de "Magnetische defosfatering." Studiedag Nederlands Studie Centrum, 1991
- [107] Schellen, A.A.J.C. "Onderzoek op praktijkschaal naar de mogelijkheden van chemische fosfaatverwijdering in de A-trap van de afvalwaterzuivering Rotterdam-Dokhaven." Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden, 1989
- [108] Sombekke, H.D.M. en Koppers, H.M.M. "Ommekeer in omgang met slib noodzakelijk." H₂O, Vol. 24, pp. 672-677, 1992(25)
- [109] Staatsblad van het Koninkrijk der Nederlanden "Besluit van 13 juni 1990, houdende regelen met betrekking tot grenswaarden voor fosfaat in door rioolwaterzuiveringsinrichtingen te lozen afvalwater." Staatsblad 1990 301, SDU uitgeverij, Den Haag, 1990
- [110] Staatsblad van het Koninkrijk der Nederlanden "Besluit van 21 mei 1991, houdende aanwijzing van chemische afvalstoffen (Besluit aanwijzing chemische afvalstoffen)." Staatsblad 1991 247, SDU uitgeverij, Den Haag, 1991
- [111] Staatsblad van het Koninkrijk der Nederlanden "Besluit van 20 november 1991, houdende regels met betrekking tot de kwaliteit en het op of in de bodem brengen van overige organische meststoffen." Staatsblad 1991 613, SDU uitgeverij, Den Haag, 1991
- [112] Staatsblad van het Koninkrijk der Nederlanden "Besluit van 23 december 1992, houdende vaststelling van het tijdstip van in werking treden van het Besluit kwaliteit en gebruik overige organische meststoffen." Staatsblad 1992 735, SDU uitgeverij, Den Haag, 1992
- [113] STORA "Verwijdering van zwevende stof uit het effluent." Den Haag, 1980
- [114] STORA "Chemische defosfatering - methoden en neveneffecten." Rijswijk, 1981
- [115] STORA "Optimalisatie van de gistingsgasproductie." Rijswijk, 1985
- [116] STORA "Vergaande fosfaatverwijdering door vlokingsfiltratie." Rijswijk, 1988
- [117] STORA, "Handboek voorkomen en bestrijden licht slib." Rijswijk, 1988
- [118] STORA en DBW/RIZA "Vergaande fosfaatverwijdering door vlokingsfiltratie (semi-technisch

onderzoek)." Rijswijk, 1988

- [119] STORA "Werking en neveneffecten van simultane defosfatering in actief-slibsystemen." STORA 91-03, Den Haag, 1991
- [120] STORA "Verstopping van beluchtingselementen. Mogelijke relatie met simultane defosfatering?" STORA 91-04, Den Haag, 1991
- [121] STORA "Handleiding biologische defosfatering." STORA 91-07, Den Haag, 1991
- [122] STORA "Verzouting van effluent door fosfaatverwijdering" STORA 91-09, Den Haag, 1991
- [123] STORA "Chemicaliën voor P- en N-verwijdering, marktanalyse." STORA 91-10, Den Haag, 1991
- [124] STOWA "Invloed van drinkwaterontharding op de P- en N-verwijdering uit afvalwater." STOWA 92-04, Den Haag, 1992
- [125] STOWA "Fosfaatverwijdering uit huishoudelijk afvalwater met de korrelreactor, semi-technisch onderzoek naar de toepasbaarheid." STOWA 92-11, Utrecht, 1992
- [126] STOWA "Simultane defosfatering met hoge Me/P-verhoudingen." STOWA 92-12, Utrecht, 1992
- [127] STOWA en RIZA "Biologische fosfaatverwijdering in combinatie met een korrelreactor." Lelystad, RWZI 2000 92-04, 1992
- [128] STOWA "P-verwijdering via postprecipitatie met kalk en magnetiet." STOWA 93-01, Utrecht, 1993
- [129] STOWA "De invloed van ijzersulfaatdosering op de nitrificatiecapaciteit van actief slib bij simultane defosfatering." STOWA 93-02, Utrecht, 1993
- [130] STOWA "Biologische fosfaatverwijdering: randvoorwaarden voor een goed rendement." STOWA 93-03, Utrecht, 1993
- [131] STOWA "Handboek N-verwijdering." STOWA 93-07, Utrecht, 1993
- [132] STOWA "Invloed van geprecipiteerd ijzerfosfaat op slibgisting en gasproductie." STOWA 93-09, Utrecht, 1993
- [133] STOWA en DBW/RIZA "Flankerend onderzoek demonstratie-installaties magnetische defosfatering." Lelystad, RWZI 2000, 1993
- [134] Szwierinski, H., Arvin, E. en Harremoës, P. "pH-Decrease in nitrifying biofilms." *Wat. Res.*, Vol. 8, pp. 971-976, 1986(20)
- [135] TCKR "Fosfaatverwijdering uit afvalwater met behulp van een korrelreactor.", Technische Commissie Korrelreactor, Den Haag, 1988
- [136] Teichgräber, B. "Weitergehende Reinigung durch Mehrschichtfiltration oder Nachfällung." Weiterbildungsseminar 'Kläranlagen zur Stickstoff- und Phosphatelimination.' Veröffentlichungen des Instituts für Siedlungswasserwirtschaft der Technische Universität Braunschweig, Vol. 47, pp. 89-110, 1989
- [137] Tessel, P. "Praktische resultaten defosfatering zuiveringsschap Veluwe." workshop 'technologische aspecten van het defosfateringsproces', 1988
- [138] Tessel, P. "Fosfaatverwijdering door middel van chemische precipitatie." cursus 'vergaande behandeling afvalwater', TBA 2, stichting postacademisch onderwijs gezondheidstechniek en

milieutechnologie, Delft, 1990

- [139] Tessel, P.J. "Chemisch defosfateren van communaal afvalwater; een evaluatie." *H₂O*, Vol. 13, pp 344-345, 1991(24)
- [140] Tessel, P.J. "Invloed defosfatering op de slibverwerking." cursus 'slibverwerking', SV 12, stichting postacademisch onderwijs gezondheidstechniek en milieutechnologie, Delft, 1992
- [141] Trentelman, C.C.M. en Geurkink, H. "Simultaan defosfateren met kalk op de rwzi Enter." *H₂O*, Vol. 1, pp 8-14, 1980(13)
- [142] Uijterlinde, C.A. "Preprecipitatie rwzi Nieuwegein." *De Klaarmeester*, Vol. 6, pp 14-19, 1992
- [143] USEPA "Process design manual for nitrogen control." U.S. Environmental Protection Agency, Office of technology transfer, Washington D.C., 1975
- [144] USEPA "Process design manual for phosphorus removal." U.S. Environmental Protection Agency, Office of technology transfer, Washington D.C., 1976
- [145] Valve, M. "Combined nitrogen and phosphorus removal from wastewaters." National Board of Waters, Water Research Institute, Helsinki, Finland, rapport nr. 58, 1984
- [146] Velsen, A.F.M. van, Reuver, J.L. de "Ontwikkeling magnetische defosfatering op praktijkschaal." Publicatiereeks Milieutechnologie nr. 1990/1, Ministerie van VROM, DGM, Staatsuitgeverij/DOP, Den Haag, 1990
- [147] Velsen, A.F.M. van "Magnetische defosfatering." cursus 'vergaande behandeling afvalwater', TBA 5, stichting postacademisch onderwijs gezondheidstechniek en milieutechnologie, Delft, 1990
- [148] Vente, D. de "Praktijkonderzoek fosfaatverwijdering: tweede onderzoek naar preprecipitatie met FeClSO₄ (=PIX) op de rwzi Houtrust." Hoogheemraadschap Delfland, Delft, 1991
- [149] Vlekke, G.J.F.M., Zandt, H.W.O. van der, Gaastra, S.B. en Dijk, J.W. van "Biologisch defosfateren op praktijkschaal bij de RWZI Oosthuizen." Hoogheemraadschap van de Uitwaterende Sluizen in Kennemerland en Westfriesland, en TAUW Infra Consult B.V., rapport R3204545.D01/VDZ, Deventer, 1993
- [150] Vlies, A.W. van der, Borghardt, W.P.A., Dork, W.P., Gaillard, C.J. "Toepassing van aluminiumhoudende vloeistoffen bij de afvalwaterzuivering, in het bijzonder het effect op de defosfatering." *H₂O*, Vol. 7, pp 146-151, 1981(14)
- [151] Waterschap Regge en Dinkel "Fosfaatverwijdering met magnetische separatie in de sliblijn op de RWZI Almelo-Vissedijk." Almelo, doc.naam: MWS9139.HdR, 1991
- [152] Waterschap Zuiveringschap Limburg "Jaarverslag 1989." Roermond, 1990
- [153] Wedi, D, en Niedermeyer, R. "Berechnungsvorschlag zur Phosphorfällung aus kommunalen Abwässern mit sauren Metallsalzen." *GWF Wasser/Abwasser*, Vol. 11, pp 557-566, 1992(133)
- [154] Weyrauch, W. "Gezielte Beeinflussung des Sedimentationsverhaltens von Fällschlammern der Phosphor-Nachfällung." *gwf-wasser/abwasser*, Vol. 7, pp 326-330, 1980(121)
- [155] Wijcherson, M.H. "Fosfaatverwijdering op rwzi Steenwijk." *Klaarmeester*, Vol. 6, pp 4-6, 1989
- [156] Wijcherson, M.H. en Brandse, F.A. "Fosfaatverwijdering op de rwzi Steenwijk." Zuiveringschap West-Overijssel, Zwolle, 1986

- [157] Wouda, T.M.W. "Biologische fosfaatverwijdering." cursus 'vergaande behandeling afvalwater', TBA 3, stichting postacademiaal onderwijs gezondheidstechniek en milieutechnologie, Delft, 1990
- [158] WPCF/ASCE "Aeration, a wastewater treatment process." WPCF Manual of practice FD-13, ASCE Manuals and reports on engineering practice 86, Water Pollution Control Federation/American Society for Civil Engineers, V.S., 1988
- [159] Yeoman, S., Stephenson, T., Lester, J.N., en Perry, R. "The removal of phosphorus during wastewater treatment: a review." *Environmental Pollution*, Vol. 49, pp 183-233, 1988
- [160] Zuiveringschap Oostelijk Gelderland "Onderzoek naar deelstroomdefosfatering RWZI Lichtenvoorde." Doetinchem, 1992
- [161] Zuiveringschap West-Overijssel "Werking Rioolwaterzuiveringsinstallaties, technologisch vijfjarenoverzicht 1988-1992." Zwolle, 1993

Bijlage: lijst van gehanteerde begrippen/definities

<u>Begrip</u>	<u>Betekenis</u>
alkaliteit	bicarbonaataalkaliteit, gehalte HCO_3^- , tenzij anders vermeld
BACA	Besluit Aanwijzing Chemische Afvalstoffen
BOOM	Besluit Overige Organische Meststoffen
CPR	Commissie Preventie Rampen door gevaarlijke stoffen; deze commissie van de Arbeidsinspectie stelt richtlijnen op voor het omgaan met gevaarlijke stoffen
CST	capillary suction time, de tijd die het slibwater er over doet om 10 mm in een filterpapiertje omhoog te worden gezogen
ds	drogestof
effluent	effluent van de rwzi (ook in samengestelde woorden zoals effluentgehalte)
hardheid	calciumhardheid, gehalte Ca^{2+} , tenzij anders vermeld
i.e.	inwoner-equivalent à 54 g BZV/d, tenzij anders vermeld
influent	influent van de rwzi (ook in samengestelde woorden zoals influentgehalte)
Me/P-verhouding	doseerverhouding in mol Me, gedoseerd per mol P-totaal in het influent
os	organische drogestof
pe	poly-electrolyt, bedoeld wordt actief poly-electrolyt
restalkaliteit	alkaliteit aan het einde van de aëratietank
toevoer	toevoer naar het desbetreffende procesonderdeel, bijvoorbeeld korrelreactor of magnetische separator (ook in samengestelde woorden zoals toevoergehalte)
totaalcarbonaat	de totale hoeveelheid $\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$
TCKR	Technische Commissie KorrelReactor
WCA	Wet Chemisch Afval

