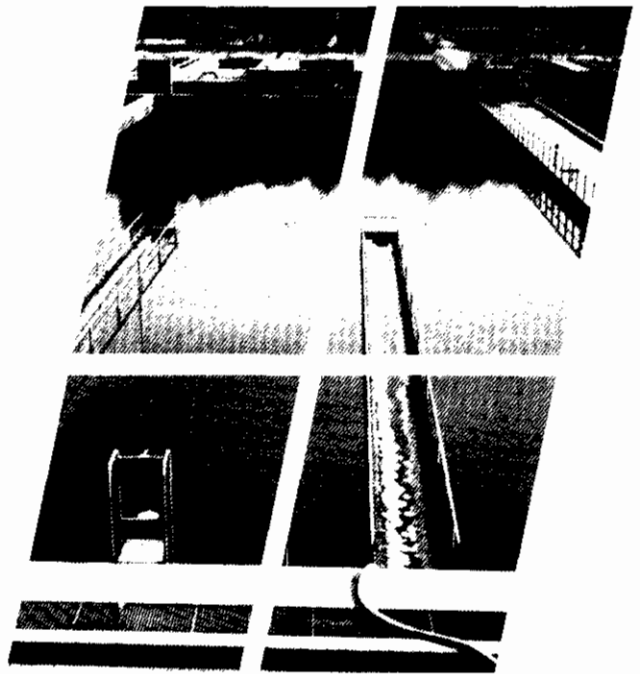
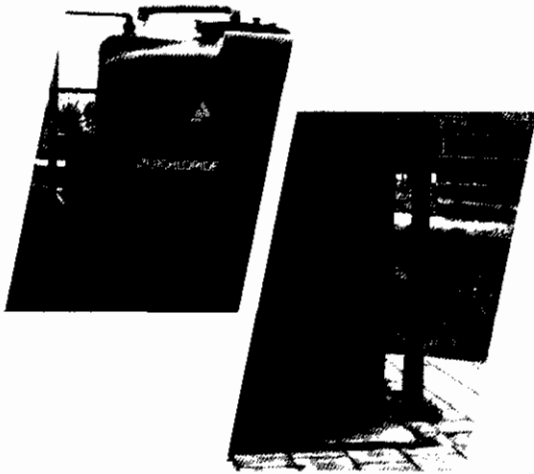


NN31050.91-9

1991-09

## Verzouting van effluent door fosfaatverwijdering



Verzouting van effluent door  
fosfaatverwijdering

Programma PN-1992



**stora**

## Inhoud

Inhoud	I
Ten geleide	III
SAMENVATTING	1
1 INLEIDING	2
2 UITGANGSPUNTEN	4
2.1 Influent	4
2.2 Effluent	5
3 GRENSWAARDEN VOOR ZOUTCONCENTRATIES IN NEDERLANDS OPPERVLAKTEWATER	6
3.1 Normstellingen	6
3.2 Effecten van normstellingen	6
4 BESTAANDE ZOUTVRACHTEN	7
4.1 Bestaande aanvoer	7
4.1.1 <i>algemeen</i>	7
4.1.2 <i>drinkwater</i>	7
4.1.3 <i>huishoudelijk zoutverbruik</i>	8
4.1.4 <i>industrieel zoutverbruik</i>	9
4.1.5 <i>overige zoutbronnen</i>	9
4.1.6 <i>influentconcentraties op rwzi's</i>	9
4.2 Bestaande toevoegingen op rioolwaterzuiverings- inrichtingen	10
4.2.1 <i>slibontwatering</i>	10
4.2.2 <i>zwavelwaterstofbinding in slibgistingstanks</i>	10
4.2.3 <i>luchtbehandeling</i>	10
4.3 Bestaande gehalten in effluent	11
5 CONVENTIONELE CHEMISCHE DEFOSFATERING	12
5.1 Inleiding	12
5.2 Pre- of simultane precipitatie	12
5.3 Effluentbehandeling met vlokingsfiltratie	13
6 GEAVANCEERDE CHEMISCHE DEFOSFATERING	15
6.1 Inleiding	15
6.2 Magnetische separatie	15
6.3 Korrelreactor	16

7	BIOLOGISCHE DEFOSFATERING	18
7.1	Waterlijn	18
7.2	Sliblijn	19
8	ALTERNATIEVE DEFOSFATERINGSTECHNIKEN	20
8.1	Inleiding	20
8.2	Helofytenfilters	20
8.3	Het RIM-NUT proces	20
9	BESCHOUWING EN CONCLUSIES	22
10	LITERATUUR	27

## 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 STORA tijdig een voldoende beproefd instrumentarium te bieden om te kunnen voldoen aan de effluenteisen voor die stoffen in 1995 en later.

Onderdeel van het PN 1992-programma is na te gaan welke extra zoutvrachten aan het effluent worden meegegeven als gevolg van het toepassen van diverse, voornamelijk chemische defosfateringstechnieken.

Het voorliggende rapport geeft kwantitatief inzicht in de toenames van de zoutconcentraties in het effluent, met name voor de anionen chloride en sulfaat, als gevolg van fosfaatverwijdering via chemische precipitatie, de korrelreactor en magnetische separatie. Een globale literatuurrecherche gaf geen uitzicht op het bestaan van praktisch toepasbare defosfateringsmethoden met weinig of geen verzouting .

Het onderzoek werd door het algemeen bestuur van de STORA - op voorstel van de Stuurgroep PNs 1992\* - opgedragen aan Adviesbureau Bongaerts, Kuyper en Huiswaard BKH (projectteam bestaande uit ir. M.A. Brinkhorst en ir. J.O.J. Duin) en namens de STORA begeleid door een commissie bestaande uit ir. P.J. Tessel (voorzitter), ing. J. Helmer en ing. J.G. Segers.

Den Haag, november 1991

De directeur van de STORA

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. A.E. van Giffen, ir. C. Kerstens, ir. K.F. de Korte, ir. T. Meijer, ir. P.C. Stamperius, alsmede ir. W. van Starckenburg voor de coördinatie met het programma RWZI-2000.

Als technisch secretaris treedt op ir. P. de Jong van Witteveen + Bos Raadgevende Ingenieurs

## SAMENVATTING

Als gevolg van de bij Algemene Maatregel van Bestuur gestelde eisen aan fosfaatlozingen uit rioolwaterzuiveringsinrichtingen dienen op veel rioolwaterzuiveringsinrichtingen maatregelen te worden genomen ter verhoging van het fosfaatverwijderingsrendement. Hierbij worden veelal chemicaliën gedoseerd, waardoor het zoutgehalte van het effluent wordt verhoogd. Deze verzouting kan gevolgen hebben voor het gebruik van oppervlaktewater voor diverse functies. Voor de algemene milieukwaliteit wordt gestreefd naar maximaal 200 mg/l chloride en 100 mg/l sulfaat in oppervlaktewater.

Met het influent van de rioolwaterzuiveringsinrichtingen wordt reeds zout aangevoerd dat afkomstig is uit/van drinkwater, huishoudelijk zoutverbruik, zeezout, wegzout en zoute kwel.

Als gevolg van het sulfaatvrij worden van textielwasmiddelen is een lichte daling te verwachten van het sulfaatgehalte van het influent. In het influent worden globaal concentraties gemeten van 100 tot 250 mg/l chloride en 50 tot 100 mg/l sulfaat.

Bij bepaalde vormen van slibontwatering, bij de binding van zwavelwaterstof uit gistingsgas en bij luchtbehandeling kan op rioolwaterzuiveringsinrichtingen een beperkte verzouting van het behandelde water optreden (tot 20 mg/l).

De meeste defosfateringstechnieken leiden tot een verhoging van het chloride- of sulfaatgehalte met 25 tot 75 mg/l. Alleen technieken met fosfaatbinding door kalkdosering leiden niet tot verzouting, mits de zuurgraadcorrectie voorafgaande aan lozing van het effluent met kooldioxyde plaatsvindt. Indien bij magnetische separatie en bij de korrelreactor vooraf het bicarbonaatgehalte wordt verlaagd ter voorkoming van overmatige calciumcarbonaatvorming, neemt het zoutgehalte van effluent sterk toe (100 tot 200 mg/l). Gezien de zoutgehalten van influent en gezien de streefwaarden voor oppervlaktewater is het meebeschouwen van het verzoutingseffect bij de keuze van een defosfateringstechniek vooral bij beperkte verdunning van het effluent in het ontvangende water relevant.

Uit een vergelijking van de verzouting bij drie niveaus van fosforaanvoer per inwonerequivalent blijkt dat de verminderde fosforaanvoer uit wasmiddelen tot een duidelijke vermindering van de verzouting leidt.

Een beperkt literatuuronderzoek gaf geen zicht op andere praktisch toepasbare defosfateringsmethoden met weinig of geen verzouting.

1 INLEIDING

Als gevolg van het Rijn Actie Plan en het Noordzee Actie Programma zijn in Nederland bij Algemene Maatregel van Bestuur (AMvB)<sup>1</sup> eisen gesteld aan fosfaatlozingen vanuit rioolwaterzuiveringsinrichtingen. Deze eisen zijn weergegeven in tabel 1.

i.e. à 54g BZV/d	< 20.000	20.000 - 100.000	> 100.000
<b>I. Bestaande RWZI's</b>			
1/7/90 - 1/1/95	geen eis	geen eis	geen eis
vanaf 1/1/95	2 mg P/l voortschr.gem. tenzij E ≥ 75%	2 mg P/l voortschr.gem. tenzij E ≥ 75%	1 mg P/l voortschr.gem. tenzij E ≥ 75%
<b>II. Nieuwe of uit te breiden RWZI's</b>			
1/7/90 - 1/1/95	2 mg P/l jaargem.	2 mg P/l jaargem.	1 mg P/l jaargem.
vanaf 1/1/95	2 mg P/l voortschr.gem. tenzij E ≥ 75%	2 mg P/l voortschr.gem.	1 mg P/l voortschr.gem.

Tabel 1. Eisen aan de fosfaatlozing vanuit rioolwaterzuiveringsinrichtingen<sup>1</sup>

E : verwijderingsrendement per beheersgebied

Om aan de gestelde eisen te kunnen voldoen worden op veel rioolwaterzuiveringsinrichtingen nu en in de nabije toekomst voorzieningen getroffen. De keuze van de toe te passen defosfateringstechniek heeft bepaalde consequenties voor andere zaken in het zuiveringsproces.

Zo leidt chemische precipitatie tot een verhoging van de slibproductie, er kan een negatieve invloed op de nitrificatie optreden en er zal een verhoging van het zoutgehalte in het effluent tot stand komen. Dit laatste effect zal in dit rapport behandeld worden.

De thans bekende defosfateringstechnieken zullen worden doorgelicht op chemicaliënverbruik voor het bevorderen van de groei van specifieke bacteriën (biologisch defosfateren), voor vorming van fosfaatsneerslagen of voor zuurgraadcorrectie. Met name de verzouting van het effluent door chloride, sulfaat en natrium wordt in dit kader behandeld, omdat deze ionen van belang zijn voor de geschiktheid van oppervlaktewater als bron voor de drinkwaterbereiding. Deze verzouting kan ook gevolgen hebben voor andere gebruiksfuncties, zoals het gebruik van oppervlaktewater als gietwater voor gewassen.

Voorts kan het ecosysteem van het ontvangende water worden verstoord.

Als doel van deze studie wordt gesteld de vaststelling van de extra zoutconcentratie in het effluent van rwzi's als gevolg van defosfatering. Daarbij worden de mogelijkheden nagegaan om deze toename van het zoutgehalte te beperken.

Na vaststelling van de uitgangspunten (hoofdstuk 2) worden overzichten gegeven van de geldende grenswaarden voor zout in oppervlaktewater (hoofdstuk 3) en van de zoutgehalten in influent en effluent als gevolg van andere activiteiten dan defosfatering (hoofdstuk 4). De defosfateringstechnieken zijn verdeeld in conventionele chemische technieken (hoofdstuk 5), geavanceerde chemische technieken (hoofdstuk 6) en biologische technieken (hoofdstuk 7).

In hoofdstuk 8 wordt ingegaan op mogelijkheden de zoutbelasting bij defosfatering te beperken door toepassing van alternatieve technieken. In hoofdstuk 9 worden de diverse technieken onderling vergeleken en beschouwd ten opzichte van de overige bronnen van verzouting van het effluent. Tevens wordt een beschouwing gegeven van de effecten van afwijkende fosforvrachten per inwonerequivalent.



## 2 UITGANGSPUNTEN

### 2.1 Influent

De bijna 500 rioolwaterzuiveringsinrichtingen in Nederland vertonen een zodanige spreiding in procestype, belasting en lokale randvoorwaarden dat hieruit moeilijk een standaard rwzi kan worden vastgesteld voor het kwantificeren van de in het rapport te presenteren zoutvrachten en zoutgehalten. Daarom is gekozen voor een kwantificering van de zoutproblematiek aan de hand van het inwonerequivalent als basiseenheid voor afvalwaterzuivering.

Voor het inwonerequivalent is gekozen voor de in Stora-verband vastgestelde waarden, die thans ook de basis vormen voor het equivalent als heffingsgrondslag (tabel 2).

Volumestroom	125	l/d
CZV	94	g/d
BZV	42	g/d
N <sub>Kj</sub>	9,2	g/d
TZV	136	g/d
P	2,3	g/d

Tabel 2. Volumestroom (dwa) en geloosde vrachten per inwoner<sup>26</sup>

Deze waarden, inclusief die voor fosfor, werden vastgesteld in de periode vóór het fosfaatvrij worden van de textielwasmiddelen. Verwacht wordt dat de P-vracht per i.e. van 136 gram TZV zal dalen tot 1,5 gram per dag door het fosfaatvrij worden van de textielwasmiddelen. Door het thans ook doorgevoerde fosfaatvrij worden van wasmiddelen voor vaatwasmachines kan deze vracht nog dalen tot 1,4 gram per dag per i.e. van 136 gram TZV. Deze waarde komt overeen met de gevonden waarde op basis van fysiologische en huishoudkundige gegevens<sup>27</sup>. Uit een inventarisatie<sup>7</sup> van gegevens van rwzi's met een aandeel van meer dan 75% huishoudelijke inwonerequivalenten komt dit getal als verwachte eindwaarde eveneens naar voren.

Naast de in tabel 2 genoemde volumestroom afvalwater van 125 l/d per inwoner dient tevens rekening te worden gehouden met de verwerking van lek- en hemelwater bij het vaststellen van de jaargemiddelde volumestroom. Uit CBS-cijfers<sup>4</sup> blijkt dat de jaargemiddelde aanvoer circa 180 l/d per i.e. van 136 gram TZV bedraagt.

Op basis van de voorgaande cijfers is tabel 2 aangepast tot de in tabel 3 gegeven uitgangspunten voor de definitie van een inwonerequivalent.

Volumestroom	180	l/d
CZV	94	g/d
BZV	42	g/d
N <sub>Kj</sub>	9,2	g/d
TZV	136	g/d
P	1,4	g/d

Tabel 3. Uitgangspunten voor de definitie van een inwonerequivalent

Deze uitgangspunten resulteren in een gemiddeld P-gehalte van 7,8 mg/l.

## 2.2 Effluent

Voor de te bereiken effluentconcentraties voor fosfor wordt in dit rapport uitgegaan van de grenswaarden zoals opgenomen in de Algemene Maatregel van Bestuur<sup>1</sup>. Er wordt geen rekening gehouden met mogelijk afwijkende grenswaarden vanwege specifieke waterkwaliteitsdoelstellingen.

Voor de te bereiken effluentconcentraties van fosfor zullen de navolgende drie niveaus worden gehanteerd:

- 2 mg/l jaargemiddeld voor 75% verwijdering voor een beheersgebied;
- 2 mg/l voortschrijdend gemiddeld over 10 monsters voor rwzi's met een ontwerpcapaciteit van kleiner of gelijk 100.000 i.e. à 54 g BZV/d;
- 1 mg/l voortschrijdend gemiddeld over 10 monsters voor rwzi's met een ontwerpcapaciteit groter dan 100.000 i.e. à 54 g BZV/d.

### 3 GRENSWAARDEN VOOR ZOUTCONCENTRATIES IN NEDERLANDS OPPERVLAKTEWATER

#### 3.1 Normstellingen

De algemene grenswaarden voor Nederlands oppervlaktewater worden gegeven in de 3<sup>e</sup> Nota waterhuishouding<sup>6</sup>, de zogenaamde algemene milieukwaliteitswaarden:

- chloride  $\leq 200$  mg/l;
- sulfaat  $\leq 100$  mg/l.

In het Rijks Waterkwaliteitsplan wordt melding gemaakt van een aantal functies en waterkwaliteitsdoelstellingen waarop het beleid gestoeld is.

In tabel 4 worden deze functies en doelstellingen weergegeven met daarbij de geldende grenswaarden voor een aantal zoutionen.

	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>
	(mg/l)	(mg/l)	(mg/l)
1. Algemene milieukwaliteit	200	100	
2. Ecologische doelstelling	variabel		
3. Oppervlaktewater bestemd voor de bereiding van drinkwater	200	100	120
4. watervoorziening (o.a. landbouw)	variabel		

Tabel 4. Functies en waterkwaliteitsdoelstellingen en de daarbij behorende grenswaarden

Voor de Maas geldt een verscherpte richtlijn voor chloride in verband met de belangrijke functie van deze rivier voor de drinkwatervoorziening en de tuinbouw. Het beleid is erop gericht het huidige concentratieniveau te handhaven en als maximumwaarde 100 mg/l aan te houden.

#### 3.2 Effecten van normstellingen

Door de invloed van brak kwelwater van de Wieringermeer op het zoutgehalte in het IJsselmeer is de Na<sup>+</sup>-concentratie bij het drinkwaterinlaatpunt Andijk met 20-30 mg/l verhoogd. Mede hierdoor heeft het afgeleverde drinkwater een gehalte van 100-110 mg/l Na<sup>+</sup>.

Het voornemen om het drinkwater te ontharden met natronloog heeft tot nu toe geen doorgang kunnen vinden, aangezien de natriumconcentratie dan tot ongewenste hoogte zou stijgen.

Voor de rivier de Maas is een maximumwaarde voor zowel chloride als sulfaat vastgesteld van 100 mg/l. Vooral bij lage waterafvoer zal deze streefwaarde snel bereikt zijn. Om de waterkwaliteit te behouden voor verzouting wordt bij lage waterafvoer (<55 m<sup>3</sup>/s) bedrijven verboden zouten (met name sulfaat) te lozen.

De rwzi's die effluent lozen op de Maas zijn allereerst gebonden aan de wettelijke fosfaateis. Voor nieuw te bouwen zuiveringsinrichtingen wordt in samenspraak met Rijkswaterstaat gestreefd naar een defosfateringsproces met een minimaal zoutverbruik.

#### 4 BESTAANDE ZOUTVRACHTEN

##### 4.1 Bestaande aanvoer

###### 4.1.1 *algemeen*

Om een reëel beeld te krijgen van de extra zoutbelasting van effluent door defosfatering is het noodzakelijk eerst de reeds aanwezige zoutvracht te beschouwen. In dit hoofdstuk worden de verschillende zoutbronnen van rioolwater behandeld, waarbij zowel de huidige vracht als de ontwikkelingen dienaangaande in de komende jaren worden belicht.

Voorts zal de dosering van zouten in bepaalde deelprocessen van de rioolwaterzuivering worden behandeld, met name bij de slibontwatering, bij de H<sub>2</sub>S-binding in gistingstanks en bij luchtbehandeling met nat-chemische wassers.

De aanwezige zouten in het Nederlandse rioolwater zijn afkomstig van een aantal bronnen, welke zijn weergegeven in tabel 5.

Drinkwater
Huishoudelijk zoutverbruik
Industrieel zoutverbruik
Zeezout
Wegenzout
Zoute kwel via lekwater

Tabel 5. Herkomst van zout in rioolwater

###### 4.1.2 *drinkwater*

Het zoutgehalte van drinkwater is afhankelijk van de bron waaraan dat water is onttrokken. In Nederland wordt in het noorden, oosten en zuiden gebruik gemaakt van grondwater als drinkwater. In het westen worden de Rijn en de Maas als waterbron gebruikt.

Het gebruikte grondwater bevat in de meeste gevallen zeer weinig zouten. Op bepaalde lokaties, met name bij arme zandgronden en bij hoogbelaste landbouwgebieden, kan het zoutgehalte aanzienlijk oplopen ten gevolge van de uitspoeling van nitraat uit de bodem. Dit nitraat wordt in de bodem gereduceerd tot stikstofgas waarbij pyriet (FeS<sub>2</sub>) wordt geoxydeerd tot ijzersulfaat<sup>15</sup>.

Aangezien nitraat in drinkwater schadelijk is voor de volksgezondheid zijn er momenteel processen in ontwikkeling die het nog aanwezige nitraat verwijderen. Bij bepaalde processen wordt de reductie van NO<sub>3</sub><sup>-</sup> gekoppeld aan de oxydatie van zwavel waarbij sulfaat ontstaat<sup>32</sup> (tabel 6).

	Ruwwater	Reinwater
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/l)	70-85	0
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	25-40	150
Cl <sup>-</sup> (mg/l)	30-35	30-35

Tabel 6. Samenstelling van het ruw- en het reinwater bij drinkwater-innamepunt Montferland<sup>15</sup>

De Rijn en de Maas worden als drinkwaterbron gebruikt voor het westen van het land. Rijnwater wordt ingenomen bij Hagestein (Lek), Stellendam (Lek) en Andijk (westelijk IJsselmeer). De zoutgehalten bij Hagestein en Stellendam worden bepaald door zoutlozingen op de Rijn en door de waterafvoer. De inname vindt plaats bij gunstige omstandigheden, zodat de kwaliteit van het ingenomen water gemiddeld iets beter kan zijn dan van het Rijnwater zelf.

Het water in het IJsselmeer bij Andijk wordt, behalve door het Rijnwater in grote mate beïnvloed door zout kwelwater, dat vanuit de Noordhollandse polders in het IJsselmeer wordt gepompt. Via deze weg komt jaarlijks 1,8 miljoen ton zout in het IJsselmeer terecht<sup>25</sup>.

Het zoutgehalte in het Rijnwater bij de innamepunten en bij de grens (Lobith) staat vermeld in tabel 7.

Percentiel	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>		Cl <sup>-</sup>		Na <sup>+</sup>	
	50%	90%	50%	90%	50%	90%
Hagestein	68	78	135	175	72	93
Andijk	76	90	130	170	75	96
Stellendam	62	70	120	150	53	79
Lobith	66	73	145	195	79	108

Tabel 7. Zoutgehalten in het stroomgebied van de Rijn in 1988<sup>25</sup>

Het Maaswater bevat gemiddeld minder chloride dan de Rijn. In tabel 8 worden de zoutgehalten voor het innamepunt Keizersveer en voor Eijsden aan de grens met België genoemd.

Percentiel	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)		Cl <sup>-</sup> (mg/l)		Na <sup>+</sup> (mg/l)	
	50%	90%	50%	90%	50%	90%
Keizersveer	53	66	52	72	35	46
Eijsden	36	45	42	68	27	37

Tabel 8. Gemiddelde zoutgehalten in de Maas (1988)<sup>24</sup>

#### 4.1.3 huishoudelijk zoutverbruik

De zoutbelasting van het rioolwater door huishoudens in Nederland wordt voor een belangrijk deel bepaald door het gebruik van sulfaat-houdende wasmiddelen. Volgens opgave van de Nederlandse Vereniging voor Zeepfabrikanten was de sulfaatbelasting via wasmiddelen tot 1990 gemiddeld 37.000 ton per jaar. Door overschakeling op een nieuw proces waarbij de zogenaamde compactpoeders worden geproduceerd, wordt in de toekomst een lagere belasting verwacht. Voor 1992 is de verwachting 20.000 ton/jaar. Daarna zal nog een verdere daling optreden.

Op grond hiervan kan de bijdrage van wasmiddelen aan de sulfaatbelasting in rioolwater berekend worden. Uitgaande van een volumestroom van 1,7 miljard m<sup>3</sup>/jaar bedraagt de bijdrage:

1989: 22 mg/l SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;

1992: 12 mg/l SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

#### 4.1.4 industrieel zoutverbruik

Voor de bijdrage van de industrie aan het zoutgehalte in rioolwater is geen duidelijke aanwijzing te geven.

Het Ministerie van VROM geeft wel een overzicht van de geregistreerde industriële emissies naar water in het algemeen in Nederland<sup>36</sup>. De geregistreerde chloride-emissie naar water bedraagt 870.000 ton  $\text{Cl}^-$ /jaar, waarvan 140.000 ton via rioolwater wordt geloosd. Bij dit cijfer wordt vermeldt dat de niet geregistreerde emissie beduidend groter is.

De sulfaatemissie bedraagt 228.000 ton  $\text{SO}_4^{2-}$ /jaar. Hiervan is niet bekend welk gedeelte in het riool terecht komt.

#### 4.1.5 overige zoutbronnen

Als overige zoutbronnen zijn bekend: het wegenzout, de zoute neerslag in de kustgebieden, kwelwater en zouten afkomstig van bemesting in de landbouw.

AKZO<sup>14</sup> geeft een jaarlijks verbruik van wegenzout op van 175.000 ton. Slechts een gedeelte hiervan zal in het rioolwater terecht komen. Vooral in stedelijke gebieden met hemelwaterafvoer op het riool kan de concentratie tijdelijk sterk stijgen als gevolg van het gebruik van wegenzout.

De zoutneerslag met een zoutvracht van 200.000 ton zout/jaar zal ook slechts voor een beperkt gedeelte in het rioolwater belanden.

Zout kwelwater kan in het riool terechtkomen bij lekke rioleringen. Het is onduidelijk in welke mate dit verschijnsel optreedt.

De zoutemissie van de landbouw zal vrijwel volledig in het oppervlaktewater terechtkomen. AKZO<sup>14</sup> noemt voor de landbouw een bijdrage van 220.000 ton zout per jaar.

#### 4.1.6 influentconcentraties op rwzi's

Alle besproken bronnen veroorzaken uiteindelijk de zoutconcentratie in het influent van de rwzi's. De in de praktijk optredende waarden worden echter slechts zelden gerapporteerd. Als voorbeeld voor de chloride- en sulfaatconcentratie van het Nederlandse rioolwater worden in tabel 9 de gemiddelde waarden voor zes beheersgebieden gegeven.

beheersgebied	$\text{Cl}^-$ (mg/l)	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/l)
Limburg	135	96
West-Brabant	180	.
West-Overijssel		
- rijkswaterlozing	230	.
- binnenwaterlozing	190	.
Regge en Dinkel	145	.
Friesland	145	.

Tabel 9. Gewogen gemiddelde zoutconcentraties in het influent van rwzi's (1989)<sup>12,22,39,40,43</sup>

De chloridewaarde in West-Brabant wordt sterk beïnvloed door het relatief zoute influent van rwzi Bath, dat 330 mg/l bevat en 36% van de totale aanvoer uitmaakt. Exclusief rwzi Bath bedraagt het gemiddelde 95 mg/l.

#### 4.2 Bestaande toevoegingen op rioolwaterzuiveringsinrichtingen

##### 4.2.1 *slibontwatering*

Bij de ontwatering van zuiveringsslib met filterpersen wordt veelal gebruik gemaakt van chemische conditionering met ijzerchloride en kalk. De hiervoor gehanteerde doseringen liggen voor wat betreft ijzerchloride doorgaans tussen 5 en 15% van de slibdrogestof. Uitgaande van een slibproductie van 42 gram droge stof per i.e. per dag leidt dit tot een chloridetoevoeging van 500 tot 1.500 gram per i.e. per jaar. Hiervan zal bij de ontwatering ongeveer 85% in het terug te voeren slibwater terecht komen. Dit leidt tot een verhoging van de chlorideconcentratie in het effluent van 8 tot 23 mg/l voor de jaargemiddelde aanvoer, indien uitsluitend de slibproductie van de eigen rwzi wordt ontwaterd.

Soms wordt bij slibontwatering met polymeerdosering eveneens een ijzerchloridedosering toegepast van ongeveer 2% op basis van slibdrogestof. Overeenkomstig het voorgaande leidt dit tot een chlorideconcentratieverhoging van 3 mg/l voor de jaargemiddelde aanvoer.

##### 4.2.2 *zwavelwaterstofbinding in slibgistingstanks*

Voor de verlaging van het zwavelwaterstofgehalte van gistingsgas wordt vaak gebruik gemaakt van ijzerchloride in de slibgistingstank. De noodzakelijke doseringen variëren globaal van 30 tot 80 liter  $\text{FeCl}_3$  (41%) per 1.000 m<sup>3</sup> gistingsgas<sup>10</sup>. Uitgaande van een gasproductie van 15 liter per i.e. per dag leidt dit tot een chloridetoevoeging van 65 tot 170 gram per i.e. per jaar en een concentratieverhoging van 1 tot 2,5 mg/l in het effluent bij jaargemiddelde afvoer.

Een andere methode voor het verwijderen van zwavelwaterstof uit gistingsgas is de gaswassing met een natronloogoplossing. De hiervoor toegepaste doseringen variëren tussen 10 en 30 kg NaOH per 1.000 m<sup>3</sup> gas<sup>10</sup>. Eveneens uitgaande van een gasproductie van 15 liter per i.e. per dag leidt dit tot een natriumdosering van 32 tot 95 gram per i.e. per jaar. Bij jaargemiddelde afvoer veroorzaakt dit een concentratieverhoging van 0,5 tot 1,5 mg/l.

##### 4.2.3 *luchtbehandeling*

In bijzondere situaties dient voor de behandeling van de ventilatie-lucht van een rwzi gekozen te worden voor natchemische wassing van lucht.

In het ontwerp van de rwzi Dokhaven (605.000 i.e.) is voor de natchemische wassing uitgegaan van dosering van 80 liter per uur NaOCl (150 gram actief chloor per liter) en 40 liter per uur NaOH (50%).

Afvoer van het waswater naar het zuiveringsproces geeft een natriumtoevoeging van 365 gram per i.e. per jaar en een chloridetoevoeging van 175 gram per i.e. per jaar. Bij jaargemiddelde afvoer liggen de concentratieverhogingen op 5,5 mg/l voor natrium en 2,5 mg/l voor chloride.

#### 4.3 Bestaande gehalten in effluent

De aangevoerde en toegevoegde zoutvrachten bepalen samen met fysisch/chemische en biologische processen in de zuivering de concentratie in het effluent.

Aangezien chloride niet betrokken is in enige stofwisselingscyclus en geen neerslagen vormt zullen de effluentconcentraties vrijwel gelijk zijn aan de concentraties in het influent, indien geen chloride wordt toegevoegd in het zuiveringsproces.

Door oxydatie van gereduceerde zwavelverbindingen uit het influent kunnen de sulfaatgehalten in het effluent hoger zijn dan de influentwaarden. Beperkte gegevens wijzen hierop. De mate waarin dit optreedt is afhankelijk van lokale omstandigheden.

De effluentconcentraties, zonder defosfatering, liggen in de regel tussen 100 en 250 mg/l voor chloride en tussen 50 en 100 mg/l voor sulfaat.



## 5 CONVENTIONELE CHEMISCHE DEFOSFATERING

### 5.1 Inleiding

In dit rapport wordt onderscheid gemaakt tussen conventionele en geavanceerde chemische defosfatering. Onder de conventionele methoden vallen de pre- en de simultane precipitatie en eventuele combinaties hiervan. Postprecipitatie wordt in Nederland niet toegepast en wordt daarom niet beschouwd. De vlokingsfiltratie wordt, ondanks de recente ontwikkeling van dit proces, ook in dit hoofdstuk behandeld. Onder de geavanceerde chemische methoden worden de korrelreactor en de magnetische separator verstaan. Deze processen komen in het volgende hoofdstuk aan de orde.

### 5.2 Pre- of simultane precipitatie

Bij de chemische precipitatie is de effectiviteit in essentie afhankelijk van de volgende processen:

- het precipiteren van opgeloste fosfaationen met geschikte metaal-ionen;
- het verwijderen van de gevormde onoplosbare verbindingen (door sedimentatie en eventueel door filtratie).

Om tot een laag fosfaatgehalte in het effluent te komen, is het dientengevolge noodzakelijk om enerzijds voldoende metaal-ionen te doseren en anderzijds zorg te dragen voor een adequate afscheiding van de zwevende stof. Vooral deze laatste factor is bij strenge effluenteisen van belang. Gebleken is dat deze parameter voor een belangrijk gedeelte de uiteindelijke fosfaatconcentratie bepaalt.

Mede op grond van deze invloed van de droge stof in het effluent is het moeilijk een relatie aan te geven tussen de gedoseerde hoeveelheid metaalzouten en het fosfaatgehalte van het effluent. De bezinkeigenschappen van het mengsel van chemisch slib en actiefslib spelen een grote rol. Bij een gegeven chemicaliëndosering blijkt het te bereiken fosfaatgehalte afhankelijk van de aard van het afvalwater en het type inrichting.

In dit licht is het belangrijk te bezien wat het effect is van de verlaging van de influent-fosforconcentratie van 13-14 mg/l naar circa 8 mg/l. Duidelijk is intussen dat de normale fosfaatopname door het actiefslib gelijk blijft<sup>2</sup>. Hierdoor daalt het fosfaatdeel dat chemisch verwijderd dient te worden. Aangezien de Me/P-verhouding betrokken is op de totale hoeveelheid P in het influent stijgt het aantal metaal-ionen per aantal chemisch te verwijderen fosfaationen. Het resultaat hiervan zou kunnen zijn dat bij een dalende influent P-concentratie een lagere Me/P- verhouding gebruikt kan worden.

Op grond van opgedane ervaringen<sup>30</sup> wordt hier uitgegaan van de in tabel 10 gegeven Me/P-verhoudingen en daarbij behorende bereikbare effluentconcentraties.

Me/P-verhouding	effluentconcentratie totaal fosfor
1	2 mg/l jaargemiddeld
2	2 mg/l voortschrijdend gemiddeld bij n=10
3	1 mg/l voortschrijdend gemiddeld bij n=10

Tabel 10. Me/P-verhoudingen bij chemische precipitatie en de bereikbare effluentconcentraties

De in tabel 10 genoemde jaargemiddelde effluentconcentratie van 2 mg/l stemt overeen met 75% verwijdering ten behoeve van de verwijderingsverplichting voor een beheersgebied.

In tabel 11 zijn voor diverse chemicaliën de verhoging van de zoutconcentraties in het effluent gegeven bij de hiervoor genoemde drie molaire verhoudingen.

	Molaire Me/P-verhouding					
	1		2		3	
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)
FeSO <sub>4</sub>	24		48		72	
FeCl <sub>3</sub> /AlCl <sub>3</sub>		27		54		81
FeClSO <sub>4</sub>	24	9	48	18	72	27
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	36		72		108	

Tabel 11. Bijdrage van defosfateringschemicaliën aan de zoutconcentratie bij pre- en simultane precipitatie bij gemiddelde aanvoer (7,8 mg P/l)

Voor andere chemicaliën zoals AVR, ferrifloc gelden gelijkwaardige cijfers afhankelijk van de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Cl<sup>-</sup>-gehalten van de stof.

### 5.3 Effluentbehandeling met vlokkingfiltratie

Om tot fosfaatconcentraties beneden 0,5 mg/l te komen, kan vlokkingfiltratie worden toegepast. Als maximum fosforconcentratie in het filterinfluent geldt een waarde van 2-3 mg/l. Dit kan worden bereikt door voorafgaande pre-precipitatie of simultane precipitatie. Ook kan biologische defosfatering als eerste defosfateringsstap worden toegepast.

Voor de vlokmiddelendosering wordt uitgegaan van een Me/P-verhouding van 1,5, betrokken op de ingaande P-concentratie van het filter. In tabel 12 is een aantal voorbeelden gegeven van de zoutbelasting bij toepassing van vlokkingfiltratie.

	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)
. pre-precipitatie met FeCl <sub>3</sub> en vlokkingsfiltratie met FeCl <sub>3</sub>		27 <u>10</u> 37
. simultane precipitatie met FeSO <sub>4</sub> en vlokkingsfiltratie met FeCl <sub>3</sub>	24 <hr/> 24	<u>10</u> 10
. biologische defosfatering in de waterlijn en vlokkingsfiltratie met FeCl <sub>3</sub>		0 <u>10</u> 10

Tabel 12. Bijdrage van defosfateringschemicaliën aan de zoutconcentratie bij vlokkingsfiltratie bij gemiddelde aanvoer (7,8 mg P/l)

## 6 GEAVANCEERDE CHEMISCHE DEFOSFATERING

### 6.1 Inleiding

Onder de geavanceerde chemische defosfateringstechnieken worden in dit rapport verstaan de magnetische separatie en de korrelreactor. Met beide technieken is zeer vergaande P-verwijdering mogelijk met P-gehalten kleiner dan 0,5 mg P/l. Ten gevolge van de verlaging van het influent-P-gehalte zijn deze technieken bij de huidige eisen minder interessant omdat met de conventionele methoden in veel gevallen reeds acceptabele resultaten zijn te behalen. Mogelijk is toepassing van deze techniek voor de defosfatering van een deelstroom bij biologische defosfatering in de sliblijn interessant.

### 6.2 Magnetische separatie

Bij magnetische separatie wordt fosfaat verwijderd door vlokvorming met kalk of ijzerchloride. Na de vlokvorming wordt magnetiet ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) en polymeer gedoseerd, zodat de vlok kan worden afgevangen in een magnetisch filter. Zodra het filter verzadigd is, wordt het magneetveld uitgeschakeld en wordt het filter teruggespoeld, waarna de cyclus opnieuw begint. Het magnetiet wordt voor meer dan 99% teruggewonnen uit het afgescheiden slib. De magnetietconcentratie die in het effluent achterblijft, is 5-10 mg/l.

Bij de magnetische defosfatering kan gebruik gemaakt worden van kalk of van metaal(III)zouten voor de precipitatie van fosfaat.

Bij de behandeling met kalk worden de volgende doseringen gehanteerd<sup>33</sup>:

. dosering van zwavelzuur	180 mg/l;
. dosering van kalk	100-300 mg/l;
. dosering van polymeer	1-2 mg/l;
. verlies van magnetiet	5-10 mg/l.

De zwavelzuurdosering dient voor de verlaging van het bicarbonaatgehalte. Hiermee wordt voorkomen dat door overmatige vorming van calciumcarbonaat een te korte cyclustijd optreedt en dat het verkregen slib een te laag P-gehalte heeft voor eventueel hergebruik. Door de verlaging van het bicarbonaatgehalte daalt de benodigde kalkdoseringsring.

Bij de magnetische defosfatering met kalk dient het effluent geneutraliseerd te worden. Deze neutralisatie kan plaatsvinden met zoutzuur of zwavelzuur, doch ook met kooldioxyde. Uit oogpunt van beperking van verzouting heeft deze laatste techniek de voorkeur.

De dosering van kalk is afhankelijk van het bufferend vermogen van het afvalwater. De te bereiken pH is 10-10,5.

De dosering van  $\text{H}_2\text{SO}_4$  is afhankelijk van de alkaliteit van het behandelde water. De gegeven waarde is een schatting van het zuurverbruik bij de neutralisatie van het effluent gebaseerd op onderzoek aan de korrelreactor<sup>29</sup>.

Bij het gebruik van  $\text{FeCl}_3$  in het magnetische proces wordt een Me/P aangehouden van 2,5-3,5 betrokken op het P-gehalte van het ingaande water<sup>33</sup>. Bij een drogestofproduktie van 42 g/i.e.d. (1 g d.s./g BZV) en een P-gehalte van 20 mg P/g d.s. wordt dagelijks 0,84 g P/i.e. opgenomen in het spuislib. Dit leidt tot een basisrendement van 60%. In het effluent blijft dan achter 0,56 g P per i.e., wat een maximale concentratie oplevert van 3,1 mg P/l, uitgaande van een aanvoer van 180 liter per i.e. per dag. De resulterende chemicaliëndoseringen zijn:

. dosering van $\text{FeCl}_3$	40-55 mg $\text{FeCl}_3$ /l;
. dosering van polymeer	0,5-1 mg/l;
. verlies van magnetiet	5-10 mg/l.

Een overzicht van de zouttoevoegingen is gegeven in tabel 13.

	$\text{SO}_4^{2-}$ (mg/l)	$\text{Cl}^-$ (mg/l)
fosfaatbinding met kalk <i>CO<sub>2</sub>-strippen</i> met $\text{H}_2\text{SO}_4$ met HCl	100-200	70-140
<i>neutraliseren effluent</i> met $\text{H}_2\text{SO}_4$ met HCl met $\text{CO}_2$ /lucht	50-100 0	35-70 0
fosfaatbinding met metaal- ionen $\text{FeCl}_3$ , $\text{AlCl}_3$ $\text{FeClSO}_4$	24-34	27-37 9-12

Tabel 13. Zouttoevoeging bij magnetische separatie

### 6.3 Korrelreactor

Bij defosfatering met een korrelreactor wordt fosfaat verwijderd door kristalvorming met kalk. Deze kristalvorming vindt plaats op zandkorrels in een "fluidized bed". Bij een te hoge bicarbonaatalkaliteit treedt een te grote vorming van calciumcarbonaatneerslag op. Hierdoor wordt het P-gehalte van de af te voeren korrels te laag voor hergebruik en treedt uitspoeling van fijn materiaal op. In dit geval dient de bicarbonaat-alkaliteit vooraf te worden verlaagd door het strippen van  $\text{CO}_2$ .

In het defosfateringsproces met de korrelreactor zijn drie deelprocessen te onderscheiden waarin chemicaliën worden gedoseerd:

- . het strippen van  $\text{CO}_2$  na zuurdosering;
- . het precipiteren van fosfaat met  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ;
- . het neutraliseren van het effluent met zuur.

Strippen is noodzakelijk wanneer de bicarbonaat-alkaliteit groter is dan 2 meq/l<sup>11</sup>. De pH wordt omlaag gebracht tot 4,9-5,2. Voor deze pH-verlaging wordt in het algemeen zwavelzuur gebruikt, het gebruik van andere zuren is uiteraard ook mogelijk. De zuurtoevoeging is afhankelijk van de alkaliteit. Bij de installatie Westerbork wordt uitgegaan van 172 mg  $\text{H}_2\text{SO}_4$ /l bij een alkaliteit van 4,5 meq  $\text{HCO}_3^-$ /l<sup>9</sup>.

De toevoeging van kalk, 135 mg/l in Westerbork, is niet van invloed op de zoutconcentratie. Neutralisatie van effluent wordt in Westerbork achterwege gelaten. De toevoeging van zuur bij eventuele neutralisatie bedraagt 1-2 meq/l. De toe te voegen hoeveelheden zoutionen zijn weergegeven in tabel 14.

	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)
<i>CO<sub>2</sub>-strippen</i>		
met H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	100-200	
met HCl		70-140
<i>neutraliseren effluent</i>		
met H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50-100	
met HCl		35-70
met CO <sub>2</sub> /lucht	0	0

Tabel 14. Zouttoevoeging bij defosfatering met de korrelreactor

Voor het defosfateringsproces met de korrelreactor wordt de vorming van struviet (MgNH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>), MgKPO<sub>4</sub>, FePO<sub>4</sub> of Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bestudeerd<sup>34</sup> als alternatief voor de vorming van Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Struvietkristallisatie of MgKPO<sub>4</sub>-vorming zijn alleen aantrekkelijk als het afvalwater reeds hoge kalium- of NH<sub>4</sub>-concentraties bevat. Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-kristallisatie kan voordelen hebben door het ontbreken van verzouting wanneer magnesiumoxyde wordt gedoseerd.

7 BIOLOGISCHE DEFOSFATERING

7.1 Waterlijn

Bij biologische defosfatering in de waterlijn wordt het vermogen van het actiefslib om fosfaat op te nemen verhoogd door het introduceren van een anaërobe zone of een anaërobe periode in de beluchtingstank. In sommige gevallen wordt de fosfaatverwijdering hierdoor zover opgevoerd, dat effluentconcentraties beneden 1 mg/l worden bereikt. In andere gevallen dient een beperkte, simultane chemicaliëndosering te worden toegepast voor het verkrijgen van de gewenste effluentconcentratie<sup>3</sup>. De hoeveelheid chemicaliën die gedoseerd dient te worden, hangt onder meer af van de mate waarin het CZV van het influent wordt omgezet in lagere vetzuren.

Bij het toepassen van aanvullende simultane precipitatie bij biologische defosfatering in de waterlijn worden verhoudingen gevonden tussen 0,1 en 0,5 mol metaal per mol P. In tabel 15 is een beeld gegeven van de hieruit resulterende verhogingen van de zoutconcentraties in het effluent bij gemiddelde afvoer.

	Molaire Me/P-verhouding					
	0,1		0,3		0,5	
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)
FeSO <sub>4</sub>	2,4		7,2		12	
FeCl <sub>3</sub> /AlCl <sub>3</sub>		2,7		8,0		13
FeClSO <sub>4</sub>	2,4	0,9	7,2	2,7	12	4,4
Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	3,6		11		18	

Tabel 15. Bijdrage van defosfateringschemicaliën aan de zoutconcentratie bij biologische defosfatering in de waterlijn bij gemiddelde afvoer (7,8 mg P/l)

Op basis van tot nu toe beschikbare ervaringscijfers wordt er hier van uit gegaan dat de volgende vlokmiddelendoseringen dienen te worden toegepast bij directe ontwatering van het surplusslib:

- voor 75% verwijdering : -
- voor 2 mg/l voortschrijdend gemiddelde effluentconcentratie : 0,1-0,3 mol/mol;
- voor 1 mg/l voortschrijdend gemiddelde effluentconcentratie : 0,3-0,5 mol/mol.

Indien in het slibverwerkingsproces P-afgifte door het slib plaatsvindt, zal een hogere dosering nodig zijn. Door een snelle en directe ontwatering van het surplusslib wordt deze afgifte beperkt en wordt bespaard op chemicaliën.

## 7.2 Sliblijn

Bij biologische defosfatering in de sliblijn wordt het vermogen van het actiefslib om fosfaat op te nemen bevorderd door het introduceren van een anaërobe tank voor een gedeelte van het retourslib. De afgifte van fosfaat in deze zone wordt, vooral bij laagbelaste systemen, bevorderd door het doseren van acetaat. Het afgegeven fosfaat wordt vervolgens uit het systeem verwijderd door het slibwater af te scheiden in een indikker en het overloopwater te behandelen met een vlokmiddel.

De acetaatdosering vindt veelal plaats in de vorm van natriumacetaat. Theoretisch is, bij afwezigheid van nitraat in de toevoer, een acetaatdosering van 0,67 mol per mol af te geven P nodig<sup>5</sup>. In de praktijk kan deze dosering oplopen tot 2,5 mol acetaat per mol P<sup>16</sup>.

Uitgaande van een basisverwijdering van fosfaat van 60% door opname in de actief-slibvlok dient per i.e. nog 0,56 gram per dag (18 mmol/d) extra P te worden verwijderd.

Met genoemde natriumacetaatdosering leidt dit tot een natriumvracht van 0,3 tot 1,0 gram per i.e. per dag. Bij gemiddelde aanvoer leidt dit tot een concentratieverhoging van 1,5 tot 5,5 mg/l. Voor het uitvlokken van het afgescheiden fosfaat gaat, uit oogpunt van het hergebruik, de voorkeur uit naar kalk als vlokmiddel. Indien echter gekozen wordt voor uitvlokkingsmiddelen met metaalzouten dient rekening te worden gehouden met molaire verhoudingen van 1 tot 1,5 mol metaal per mol P<sup>16</sup>. Betrokken op de totale P-aanvoer leidt dit tot een molaire verhouding van 0,4 tot 0,6. De chlorideconcentratie in het effluent wordt hierdoor verhoogd met 11 tot 16 mg/l (tabel 16). Het chloridegehalte van natriumacetaat is zodanig laag (0,1%) dat dit niet leidt tot noemenswaardige verhoging van de chlorideconcentratie in het effluent.

	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	Na <sup>+</sup> (mg/l)
<i>groeibevordering</i> natriumacetaatdosering		1,5-5,5
<i>fosfaatbinding</i> ijzerchloridedosering kalkdosering	11-16 0	

Tabel 16. Verhoging van de zoutconcentratie van effluent bij biologische defosfatering in de sliblijn bij gemiddelde aanvoer (7,8 mg P/l)



## 8 ALTERNATIEVE DEFOSFATERINGSTECHNIEKEN

### 8.1 Inleiding

In het kader van dit onderzoek is nagegaan in hoeverre er naast de in de vorige hoofdstukken behandelde technieken alternatieven beschikbaar zijn waarbij defosfatering kan worden bereikt met een zo gering mogelijke zoutbelasting van het effluent. Hiertoe zijn de laatste vijf jaargangen van Water Research, GWF-Wasser/Abwasser en de Journal of the Water Pollution Control Federation bestudeerd en is een online literatuuronderzoek naar fosfaatverwijdering uitgevoerd in Aqualine Abstracts vanaf begin 1984. Bij dit laatste onderzoek is geen gebruik gemaakt van "zout" of "verzouting" als trefwoord omdat eerder duidelijk was geworden dat deze trefwoorden zelden gebruikt worden bij in dit kader relevante literatuur. Navolgend zijn enige alternatieven aangegeven, waarbij de opsomming geen volledigheid pretendeert.

### 8.2 Helofytenfilters

Waterzuivering via begroeide moerassen (helofytenfilter) komt zowel in Nederland als daarbuiten steeds meer in de belangstelling. Deze techniek heeft duidelijk beperkingen vanwege het relatief grote ruimtebeslag, het onzekere bedrijfsresultaat en de mogelijke hinder door stank of insecten<sup>23</sup>. Door gepaste aanleg en beheer van de moerassen wordt verondersteld dat een aanzienlijke verwijdering van stikstof en fosfaat mogelijk is<sup>23,31</sup>. De verwijdering van fosfaat door het oogsten van de vegetatie en de verwijdering van fosfaat door transport in de bodem is echter beperkt tot enkele kg per ha per jaar<sup>13</sup>.

Bij behandeling van afvalwater met helofytenfilters treedt geen extra verzouting van het milieu op. Vanwege het grote ruimtebeslag dat nodig is om tot een voldoende fosfaatverwijdering te komen, zal de toepassing van helofytenfilters voor verwijdering van fosfaten uit afvalwater beperkt zijn. De techniek lijkt alleen toepasbaar voor nabehandeling van effluent na een andere wijze van defosfateren.

### 8.3 Het RIM-NUT proces

Het Italiaanse Water Research Instituut heeft het zogenoemde RIM-NUT proces gepatenteerd. Bij dit proces worden ammonium en fosfaat via ionenwisselaars uit het effluent van nabezinktanks verwijderd. Regeneratie van de ionenwisselaars vindt plaats met een 0,6 N NaCl-oplossing. Na samenvoegen van de eluaten, dan wel na strippen van ammonia uit de kationenwisselaar, gevolgd door additie aan het eluaat van de anionenwisselaar, wordt magnesiumchloride toegevoegd, waardoor magnesiumammoniumfosfaat precipiteert<sup>17,19</sup>. Na afscheiding van het precipitaat wordt de NaCl-oplossing hergebruikt voor een volgende regeneratie van de ionenwisselaar.

Het gevormde magnesiumammoniumfosfaat is een meststof voor de landbouw.

Resulterende effluentconcentraties van het proces bij ingaande concentraties<sup>20</sup> van 12 mg PO<sub>4</sub>-P/l en 50 mg NH<sub>4</sub>-N/l zijn gemiddeld lager dan 1 mg PO<sub>4</sub>-P/l en 10 mg NH<sub>4</sub>-N/l.

Bij de precipitatie van magnesiumammoniumfosfaat reageert 1 mol ammonium met 1 mol fosfaat. Bij de behandeling van effluent wordt, vanwege de ongunstige verhouding tussen ammonium en fosfaat, aan het spoelwater van de anionenwisselaar fosforzuur toegevoegd.

Bij het RIM-NUT proces treedt verzouting van het effluent op als gevolg van uitwisseling van chloride-ionen met fosfaat, sulfaat en nitraat. Voor regeneratie van de ionenwisselaars<sup>18</sup> wordt het effluent verzout met circa 210 mg Cl<sup>-</sup>/l. Bij ingaande stroom met 24 mg nitraat-N/l zou het zoutgehalte van het effluent<sup>17</sup> toe kunnen nemen tot 610-850 mg Cl<sup>-</sup>/l. Volgens Wiechers<sup>41</sup> zou de RIM-NUT techniek met name in aanmerking kunnen komen voor behandeling van effluent van anaërobe vergistingsreactoren. Bij deze reactoren is verstopping van de pijpleidingen door magnesiumammoniumfosfaat-precipitaten een probleem. Ook wordt voor de toepassing van genoemde techniek een situatie genoemd, waarbij nitrificatie in de aëratietank onvoldoende optreedt<sup>20</sup>.

In een variant op het RIM-NUT-proces met toepassing van zowel kationische als anionische ionenwisselaars in één kolom<sup>39</sup> werd gebruik gemaakt van natronloog voor het terugspoelen van het anionische deel van de kolomvulling. Hierbij werd echter een sterke ammoniakontwijking geconstateerd. Om deze te voorkomen werd overgegaan tot het vooraf spoelen van de kolom met natriumchloride, waardoor opnieuw een chloridebelasting werd gecreëerd. Een kwantificering van deze verzouting wordt niet gegeven.

## BESCHOUWING EN CONCLUSIES

Als gevolg van de per 1 juli 1990 ingevoerde eisen voor fosfaatverwijdering op rioolwaterzuiveringsinrichtingen is een toename te verwachten van het zoutgehalte van het geloosde effluent van deze inrichtingen. Deze extra zoutlozing kan de geschiktheid van oppervlaktewater voor de bereiding van drinkwater beïnvloeden en kan voorts gevolgen hebben voor de ecosystemen van de ontvangende wateren. In dit kader zijn vooral van belang chloride, sulfaat en natrium.

Als streefwaarden voor de algemene milieukwaliteit gelden de volgende concentraties:

- chloride 200 mg/l;
- sulfaat 100 mg/l.

Als streefwaarden voor oppervlaktewater voor de bereiding van drinkwater gelden de volgende concentraties:

- chloride 100 mg/l;
- sulfaat 100 mg/l;
- natrium 120 mg/l.

Uit de beperkte beschikbare gegevens over zoutconcentraties in influent of effluent van rwzi's kan het volgende beeld worden verkregen van gemiddelde effluentconcentraties bij niet defosfateren:

- chloride 100-250 mg/l;
- sulfaat 50-100 mg/l.

Opgemerkt dient te worden dat de zoutgehalten per afzonderlijke rwzi sterk kunnen variëren, vaak als gevolg van industriële lozingen.

Als gevolg van wijziging in de samenstelling van textielwasmiddelen is te verwachten dat het sulfaatgehalte in 1992 ongeveer 10 mg/l lager zal liggen dan de bovengenoemde waarde.

Bij de zuivering van rioolwater worden thans reeds bij de slibontwatering, de binding van zwavelwaterstof uit gistingsgas en bij natchemische luchtbehandeling, zouten gebruikt die geheel of grotendeels in het effluent terecht komen. Uit tabel 17 blijkt dat deze toevoegingen gering zijn ten opzichte van de influentconcentraties. Bij toename van de slibproductie bij defosfateren speelt de extra zouttoevoeging via de slibverwerking een rol. Bij centralisatie van de slibverwerking zal op de centrale rwzi een sterkere verhoging van de zoutconcentraties kunnen optreden.

	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	Na <sup>+</sup> (mg/l)
slibontwatering	10-20	
H <sub>2</sub> S-binding	1-2,5	
luchtbehandeling	2,5	5,5

Tabel 17. Bestaande toevoegingen van zouten aan afvalwater op rwzi's anders dan door defosfatering

In tabel 18 is een samenvattend overzicht gegeven van de globale toename van de zoutconcentraties als gevolg van de diverse defosfateringstechnieken, bij drie niveaus van fosfaatverwijdering. Voor de tabel is uitgegaan van de meest gebruikelijke combinaties van technieken en chemicaliën.

Uit de tabel blijkt dat bij pre- of simultane defosfatering, eventueel gevolgd door vlokkingsfiltratie, en bij magnetische separatie met ijzerchloride een verhoging van het zoutgehalte van het effluent optreedt van 25 tot 75 mg/l.

Bij precipitatie van fosfaat met kalk bij de korrelreactor en bij de magnetische separatie dient veelal een zuurgraadcorrectie te worden toegepast voordat op oppervlaktewater kan worden geloosd. Hierdoor kan het sulfaatgehalte van het effluent met 50 tot 100 mg/l toenemen. Bij een bicarbonaatgehalte van het effluent van meer dan 2 meq/l dient tevens zwavelzuur te worden gedoseerd voor het strippen van koolzuur. Het sulfaatgehalte van het water neemt dan toe met een extra 100 tot 200 mg/l. In een dergelijk geval leiden deze geavanceerde technieken tot verreweg de hoogste zoutconcentraties in het effluent.

Bij de diverse vormen van biologische defosfatering met (aanvullende) precipitatie van geaccumuleerd fosfaat door middel van ijzerzouten treedt een verhoging van de zoutconcentratie van het effluent op van 5 tot 15 mg/l.

Biologische defosfatering in de sliblijn met kalkprecipitatie leidt niet tot verzouting, omdat slechts een beperkt gedeelte van de waterstroom met kalk wordt behandeld. Hierdoor is achteraf geen zuurgraadcorrectie nodig.

Met uitzondering van biologische defosfatering zijn genoemde verhogingen van de zoutconcentraties relevant in relatie tot de reeds aanwezige zoutconcentraties in het influent en de streefwaarden voor oppervlaktewater. Dit geldt vooral bij beperkte verdunning van het effluent in het ontvangende water.

De verhoging van het natriumgehalte van het effluent bij biologische defosfatering in de sliblijn is zodanig beperkt dat deze geen rol zal spelen in het natriumgehalte van het ontvangende water.

Van de alternatieve technieken lijkt de praktische betekenis van helofytenfilters beperkt wegens het grote ruimtebeslag.

Toepassing van magnesiumoxyde bij de korrelreactor kan uit oogpunt van het tegengaan van verzouting aantrekkelijk zijn. Struvietprecipitatie (magnesiumammoniumfosfaat) uit het spoelwater van ionenwisselaars biedt in dit kader geen perspectief omdat voor het regenereren van de ionenwisselaars vooralsnog chlorideverlies onvermijdelijk is.

effluenteis - jaargemiddelde - voortschrijdend gemiddelde	2 mg/l (75%)		2 mg/l		1 mg/l	
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)
pre- of simultane precipitatie met - FeSO <sub>4</sub>	24		48		72	
- FeCl <sub>3</sub> /AlCl <sub>3</sub>		27		54		81
- FeClSO <sub>4</sub>	24	9	48	18	72	27
- Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	36		72		108	
simultane precipitatie met FeSO <sub>4</sub> + vlokkingsfiltratie met FeCl <sub>3</sub>					22-35	10
magnetische separatie .met kalk zonder strippen						
- CO <sub>2</sub> -neutralisatie					0	0
- H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -neutralisatie					50-100	
.met kalk, met strippen en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -neutralisatie					100-300	
.met ijzer met						
- FeCl <sub>3</sub>						25-40
- FeClSO <sub>4</sub>					25-40	10-15
korrelreactor .zonder strippen						
- CO <sub>2</sub> -neutralisatie					0	
- H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -neutralisatie					50-100	
.met strippen en H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -neutralisatie					100-300	
biologische defosfatering						
- waterlijn met FeSO <sub>4</sub>	*		2-7		7-12	
- waterlijn met FeCl <sub>3</sub>		*		3-8		8-13
- sliblijn met FeCl <sub>3</sub>				6-11		11-16
- sliblijn met kalk			0	0	0	0
biologische defosfatering + vlokkingsfiltratie met FeCl <sub>3</sub>						10

Tabel 18. Overzicht van de toename van de zoutconcentratie bij diverse defosfateringstechnieken bij gemiddelde aanvoer (7,8 mg P/l) en drie defosfateringsniveaus

\* : gewenste effluentconcentratie wordt zonder chemicaliëndosering bereikt.

fosfooraanvoer (g/i.e.d) fosforconcentratie in influent (mg/l)	1,0		1,4		1,8	
	5,6		7,8		10	
	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/l)	Cl <sup>-</sup> (mg/l)
<b>pre- of simultane precipitatie met</b>						
- FeSO <sub>4</sub>			72			
- FeCl <sub>3</sub> /AlCl <sub>3</sub>				81		
- FeClSO <sub>4</sub>			72	27		
- Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>			108			
<b>simultane precipitatie met FeSO<sub>4</sub> + vlokkingsfiltratie met FeCl<sub>3</sub></b>			22-35	10	55-70	10
<b>magnetische separatie .met kalk zonder strippen</b>						
- CO <sub>2</sub> -neutralisatie			0	0	0	
- H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -neutralisatie			50-100		50-100	
<b>.met kalk, met strip- pen en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-neutra- lisatie</b>			100-300		100-300	
<b>.met ijzer met</b>						40-70
- FeCl <sub>3</sub>				25-40	40-70	15-25
- FeClSO <sub>4</sub>			25-40	10-15		
<b>korrelreactor .zonder strippen</b>					0	
- CO <sub>2</sub> -neutralisatie			0	0	50-100	
- H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -neutralisatie			50-100			
<b>.met strippen en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-neutralisatie</b>			100-300		100-300	
<b>biologische defosfa- tering</b>						
- waterlijn met FeSO <sub>4</sub>	*		7-12		15-30	
- waterlijn met FeCl <sub>3</sub>		*		8-13		15-30
- sliblijn met FeCl <sub>3</sub>				6-11		15-25
- sliblijn met kalk	0	0	0	0	0	0
<b>biologische defosfa- tering + vlokkingsfil- tratie met FeCl<sub>3</sub></b>				10		15

Tabel 19. Overzicht van de toename van de zoutconcentratie bij diverse defosfateringstechnieken en drie niveaus van fosfooraanvoer en effluent P-concentratie van 1 mg/l

\* : gewenste effluentconcentratie wordt zonder chemicaliëndosering bereikt.

Als gevolg van afwijkende samenstelling van industrieel afvalwater is het mogelijk dat op een rwzi relatief weinig of relatief veel fosfor wordt aangevoerd per inwonerequivalent. In tabel 19 is een overzicht gegeven van de toename van de zoutconcentraties bij diverse defosfateringstechnieken en drie niveaus van fosforaanvoer. Naast de hiervoor gehanteerde 1,4 g P/i.e.d. als gemiddelde waarde zijn ook fosforaanvoeren van 1,0 en 1,8 g/i.e.d. beschouwd als voorbeelden van relatief lage en hoge fosforaanvoer per inwonerequivalent. De vergelijking is gemaakt voor het bereiken van een voortschrijdend gemiddelde fosforconcentratie van 1 mg/l.

Uit de tabel blijkt dat bij een lage aanvoer van 1,0 g P/i.e.d. geen toename van de zoutconcentratie optreedt. Als gevolg van de basisverwijdering van 0,84 g/i.e.d. via het spuislib wordt via het actiefslib reeds 84% van het fosfor verwijderd. Dit leidt tot een gemiddelde effluentconcentratie van 0,9 mg/l. Indien het voortschrijdend gemiddelde over 10 monsters de effluent-eis van 1 mg/l overschrijdt, valt vooral te denken aan filtratie waarmee het zwevende-stofgehalte van het effluent wordt verlaagd en daarmee het gehalte aan gebonden fosfor. Gezien het lage orthofosfaatgehalte is dan chemicaliëndosering nauwelijks zinvol.

Bij een relatief hoge fosforaanvoer van 1,8 g/i.e.d. zal een voortschrijdend gemiddelde van 1 mg P/l niet haalbaar zijn, wanneer pre- of simultane precipitatie wordt toegepast. Ook is vlokkingfiltratie als enige defosfateringstechniek niet mogelijk wegens een te hoge drogestofbelasting van de filters. De overige methoden op basis van precipitatie met ijzer (of eventueel aluminium) leiden tot bijna een verdubbeling van de toename van de zoutconcentraties. Dit laat zien hoe belangrijk de daling van de fosforaanvoer vanuit wasmiddelen is uit oogpunt van beperking van de verzouting.

Bij de geavanceerde technieken op basis van kalk blijft de toename van de zoutconcentraties gelijk. Deze technieken blijven qua zoutbelasting echter ongunstig afsteken indien kooldioxyde moet worden gestript.

10 LITERATUUR

- 1 Besluit van 13 juni 1990, houdende regelen met betrekking tot grenswaarden voor fosfaat in door rioolwaterzuiveringsinrichtingen te lozen afvalwater, Staatsblad 1990 no. 301.
- 2 Brandse, F.A. - Praktijkervaringen met chemische defosfatering bij het Zuiveringschap West-Overijssel, De Klaarmeester 25 (1990) 1:8-24.
- 3 Bundgaard, E. & Petersen, G. - The BIO-DENIPHO process for biological phosphate removal, *H<sub>2</sub>O* 21 (1988) 9: 239-240.
- 4 CBS - Waterkwaliteitsbeheer. Deel B: zuivering van afvalwater 1988, Voorburg, 1990.
- 5 Comeau, Y., Oldham, W.K. & Hall, K.J. - Dynamics of carbon reserves in biological dephosphatation of Wastewater, Proceedings of an IAWPRC Specialized Conference, Rome 28-30 september 1987: 39-55.
- 6 DBW/RIZA - Effect en kostenconsequenties van defosfateringsmaatregelen in Nederland, Lelystad, 1988.
- 7 De Vries, P.J.R. & Swaager-van den Berg, J.L. - Invloed van het gebruik van fosfaatvrije wasmiddelen op de fosfaatgehalten in afvalwater, Waterschapsbelangen, 75 (1990) 14: 478-480.
- 8 Derde Nota Waterhuishouding, SDU Uitgeverij, Den Haag, 1989, ISBN 90 12 06 353 1
- 9 DHV - Defosfateringskorrelreactor "Westerbork". Bedrijfsresultaten en -ervaringen (oktober 1988 - december 1989). Eindrapportage, Amersfoort, mei 1990.
- 10 Eggers, E. , Ebbenhorst, J. & Van Hernen, F. - Verwijdering van zwavelwaterstof uit gistingsgas, *H<sub>2</sub>O*, 14 (1981) 8: 173-182.
- 11 Eggers, E. - Ervaringen met de korrelreactor bij het verwijderen van fosfaat uit afvalwater, In: PAO-cursus "Vergaande behandeling van afvalwater", Delft, februari 1991.
- 12 Hoogheemraadschap West-Brabant - Bedrijfsresultaten zuiverings-technische werken 1989, Breda, 1990.
- 13 Keizer, P. - Fosfaatvastlegging in helofytenfilters. DBW/RIZA Waterzuivering met helofytenfilters, Nota 90.014, 1989: 13-14
- 14 KNZ/AKZO (persoonlijke mededeling).
- 15 Kölle, W., e.a. - Denitrification in einem reduzierenden Grundwasserleiter, *Vom Wasser*, 61 (1983): 125-147.



- 16 Kruit, J., Jacobs, L.J.A.M. & Wouda, T.W.M. - Pilot-plantervaring met vergaande biologische P- en N-eliminatie op de rwzi Eindhoven, *H<sub>2</sub>O*, 24 (1991) 8: 198-202.
- 17 Liberti, L., e.a. - Role of nitrates and sulfates during wastewater treatment by the RIM-NUT process, *Trib. Cebedeau* 41 (1988) 530 : 27-35
- 18 Liberti, L., e.a. - The RIM-NUT process at West Bari for removal of nutrients from wastewater: first demonstration, *Resources and Conservation* 12 (1986) 2: 125-136
- 19 Liberti, L., Boari, G. & Petruzzelli, D. - Nutrient removal and recovery from wastewater by ion exchange, *Water Research* 15 (1981) 3: 337-342.
- 20 Liberti, L., Lopez, A. & Passino, R. - Phosphate removal and recovery from wastewater by anion exchange resin, In: J.N. Lester & P.W.W. Kirk (eds), *Proceedings of the International Conference on Management Strategies for Phosphorus in the Environment*, Lissabon 1985: 136-141.
- 21 Nederlandse Vereniging Zeepfabrikanten (persoonlijke mededeling).
- 22 Provincie Friesland - Beheers- en bedrijfsresultaten rapport rioolwaterzuiveringsinstallaties 1986-1988, Leeuwarden, december 1989.
- 23 Rijs, G.B.J. & Van der Putten, W.H. - Waterzuivering met helofyten, *H<sub>2</sub>O*, 23 (1990) 13: 361-363.
- 24 RIWA - Jaarverslag 1987/'88. Deel B: De Maas, RIWA, 1989.
- 25 RIWA - Jaarverslag 1987/'88. Deel A: De Rijn, RIWA, 1989.
- 26 Stora - Het inwonerequivalent getoetst, Rijswijk, 1985.
- 27 Stora - De zuurstofvraag van huishoudelijk afvalwater. De berekening uit produktie- en verbruiksgegevens, Rijswijk, 1985.
- 28 Suzuki, M. & Fujii, T. - Simultaneous removal of phosphate and ammonium ions from wastewater by composite adsorbent. *Proc. 2nd IAWPRC Asian Conference on Water Pollution Control*, Bangkok, 1988: 239-245.
- 29 Technische Commissie Korrelreactor - Fosfaatverwijdering uit afvalwater met behulp van een korrelreactor, Den Haag, 1988.
- 30 Tessel, P.J. - Evaluatie chemisch defosfateren communaal afvalwater, *H<sub>2</sub>O*, 24 (1991) 13: 340-345.
- 31 Van Dijk, J.C. - Fosfaatverwijdering, inleiding, algemene aspecten, cursus Tertiaire behandeling van afvalwater, PATO-Intersectie Gezondheidstechniek 1985.

- 32 Van der Hoek, J.P., e.a. - Nitraatverwijdering met langzame zwavel/kalksteen filtratie op demonstratieschaal, H<sub>2</sub>O, 23 (1991) 26, 710-715.
- 33 Van Velsen, A.F.M. - Magnetische defosfatering. In: PAO-cursus "Vergaande behandeling van afvalwater", Delft februari 1991.
- 34 Van Houweling, G.A. - Cristalactor wint metalen of anionen terug uit industrieel afvalwater. Studiedag en infomarkt Waterzuivering, zuiveringstechnieken industrieel en huishoudelijk afvalwater, 1 mei 1991.
- 35 Van Dalen, R. - Invloed P-loze wasmiddelen op het defosfateringsrendement, In: Workshop Technologische aspecten van het defosfateringsproces, Hilversum, 24 november 1988.
- 36 VROM/DGM - Industriële emissies in Nederland. Derde inventarisatieronde 1985 t/m 1987, Staatsuitgeverij, Den Haag, 1990.
- 37 VW/VROM - Indicatief Meerjarenplan Water 1985-1989, Den Haag, Tweede Kamer der Staten-Generaal, 1984-1985, 19153, no. 1-2, 1985.
- 38 VW/VROM - Rijks Waterkwaliteitsplan, Staatsuitgeverij, Den Haag, 1986.
- 39 Waterschap Zuiveringschap Limburg - Werking van de rioolwaterzuiveringsinstallaties in 1989, Roermond, 1990.
- 40 Waterschap Regge en Dinkel - Verslag over het jaar 1988, Almelo, 1989.
- 41 Wiechers, H.N.S. - Chemical phosphate removal from municipal waste waters: current practise and recent innovations, Water SA 12 (1986) 4 : 197-202.
- 42 Yeoman, S., e.a. - The Removal of Phosphorus During Wastewater Treatment: A Review, Environ. Pollut., 49 (1988): 183-223.
- 43 Zuiveringschap West-Overijssel - Overzicht werking rioolwaterzuiveringsinstallaties 1987, Zwolle, mei 1988.