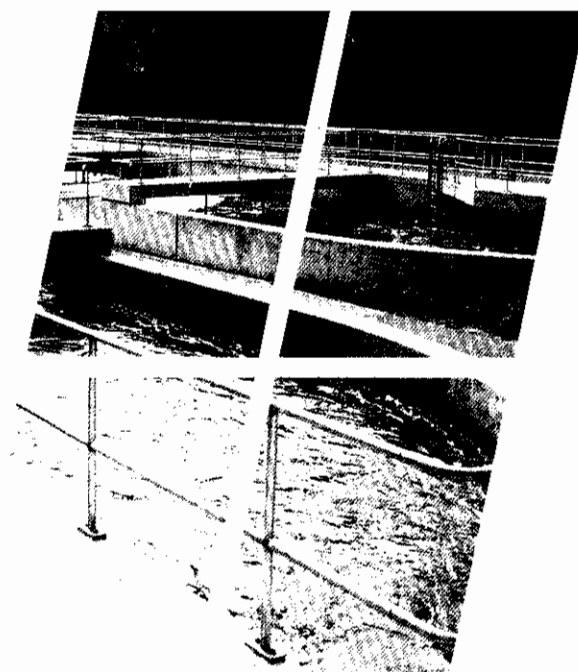
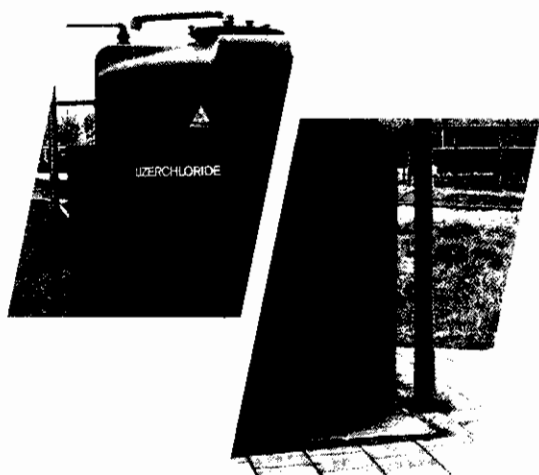


NN31050,93-2

1093-02

Simultane defosfatering met ijzersulfaat

De rol van hydraatwater bij de
bepaling van de nitrificatiecapaciteit



20/10/1993

BIBLIOTHEEK
STARRAGELBOUW

Simultane defosfatering met ijzersulfaat

De rol van hydraatwater bij de
bepaling van de nitrificatiecapaciteit

Programma PN-1992

28 JULI 1993



stowa

<u>Inhoud</u>	<u>blz.</u>
Inhoud	i
Ten geleide	ii
1 SAMENVATTING	1
2 INLEIDING	3
3 WERKWIJZE	4
3.1 Algemene aanpak	4
3.2 Proefinstallatie	5
3.3 Invloed van hydraatwater op het gloeiverlies	6
3.4 Proefnemingen en analyses	6
3.4.1 proefnemingen	6
3.4.2 analyses	7
4 RESULTATEN	9
4.1 Bepaling van de correctiefactor van het hydraatwater	9
4.2 Zuiveringsresultaten	9
4.3 Lange-termijninvloed van ijzersulfaat op de nitrificatiecapaciteit	10
4.4 Acute toxische invloed van ijzersulfaat op de nitrificatiecapaciteit	11
4.5 Lange-termijninvloed van ijzersulfaat op de denitrificatiecapaciteit	11
5 DISCUSSIE	13
6 CONCLUSIES	14
7 LITERATUUR	15
BIJLAGEN	16
Bijlage 1: Beschrijving van de proefinstallatie	17
Bijlage 2: Bemonsteringsschema's	19
Bijlage 3: Verloop van belangrijkste effluentparameters met de tijd	21
Bijlage 4: Invloed van hydraatwater in actief slib op de nitrificatie- en denitrificatiecapaciteit	25

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.

Onderdeel van het PN-1992-programma is het bepalen van de werking van eigenschappen en neveneffecten van simultane defosfatering in actief-slibsystemen. Het voorliggend rapport beschrijft onderzoek naar een mogelijke acute toxische werking en lange-termijneffect van het precipitiemiddel ijzersulfaat op de nitrificatie.

De resultaten tonen aan dat ijzersulfaat noch op korte noch op langere termijn enig nadelig effect heeft op de nitrificatiecapaciteit van de microorganismen. Wel moet bij de bepaling van de droge stof en de organische stof van het betreffende actief slib rekening gehouden worden met een fractie inert ijzeroxyde en een aandeel hydraatwater in het slib.

Het onderzoek werd door het algemeen bestuur van de STOWA - op voorstel van de Stuurgroep PNS 1992* - opgedragen aan Witteveen + Bos Raadgevende Ingenieurs (projectteam bestaande uit ir. P. de Jong, ir. J. Slange en ir. E. Voors) en namens de STOWA begeleid door een commissie bestaande uit ir. J. Boschloo (voorzitter), ing. R. van Dalen, ir. R.E.M. van Oers, ing. J.R. Starke en ing. P.P. Weesendorp.

Utrecht, februari 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. Stampertius, 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

In Nederland is simultane defosfatering een veel toegepaste techniek voor de verwijdering van fosfaat, waarbij vaak het goedkope ijzersulfaat wordt gebruikt. Volgens gegevens uit het buitenland zou ijzersulfaat een remmende werking kunnen hebben op de nitrificatie. Uit de Nederlandse praktijk zijn hierover evenwel geen eenduidige gegevens bekend. Derhalve is op semi-technische schaal de invloed van ijzersulfaat op de nitrificatie onderzocht.

De proefinstallatie bestond uit twee straten. Beide straten waren uitgevoerd met voordennitrificatie, en werden gevoed met het voorbezonden influent van rwzi Alkmaar. De slibbelasting was in beide straten 0,067 kg BZV/kg o.s.d. In de ene straat (chemische straat genoemd) vond simultane defosfatering met ijzersulfaat plaats. De andere straat (biologische straat genoemd) diende als referentiestraat. De acute toxische werking alsmede de lange-termijneffecten van ijzersulfaat op de nitrificatie zijn onderzocht.

De N-totaalverwijdering was circa 90% bij een gemiddelde watertemperatuur van 21°C. Daarbij was geen verschil merkbaar tussen de omzetting van ammonium en nitraat in de beide straten. In de biologische straat zorgde het uitspoelen van gesuspendeerd materiaal als gevolg van drijfslagen voor gemiddeld hogere effluentgehalten gebonden P en gebonden N.

Bij chemische defosfatering bevat het actief slib ijzeroxyden met gebonden hydraatwater. Bij de bepaling van het gloeiverlies van het actief slib ontwijkt dit hydraatwater. De organische slibfractie is derhalve kleiner dan het gloeiverlies. De verhouding tussen gloeiverlies en organische fractie werd voor het onderhavige onderzoek berekend op 1,2; deze verschilt per slibsoort en situatie. Voor het onderhavige onderzoek bedraagt de theoretische samenstelling van de ijzeroxydematrix $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,7 \text{H}_2\text{O}$. In de berekening van de omzettingcapaciteiten van het slib is hiermee rekening gehouden.

Opgemerkt wordt dat de invloed van het hydraatwater in veel meer gevallen een rol speelt dan alleen bij het onderhavige onderzoek. Dit geldt met name voor zuiveringssystemen met hoge Fe-doseringen en bij de verwerking van ijzerhoudend slib.

Wanneer bij de capaciteitsberekeningen wordt uitgegaan van het gloeiverlies in plaats van het voor het hydraatwater gecorrigeerde o.s.-gehalte, lijkt het alsof in de chemische straat 30% remming is opgetreden. Echter, na correctie voor het hydraatwatergehalte verschillen de nitrificatiecapaciteiten van het slib uit de chemische straat en de biologische straat niet significant. De denitrificatiecapaciteiten vertonen een soortgelijk beeld.

Dit betekent dat een (negatieve) lange-termijneffecten van ijzersulfaat op de nitrificatiecapaciteit niet kan worden aangetoond c.q. niet aanwezig is.

In bekerglasproeven met monsters retourslib kon geen acute toxische werking van ijzersulfaat op de nitrificatiecapaciteit van het slib worden aangetoond.

Uit de onderzoeksresultaten wordt geconcludeerd, dat er geen sprake is van een remmende werking van ijzersulfaat op de nitrificatiecapa-

citeit, noch op de korte termijn, noch op de langere termijn. Wel moet rekening worden gehouden met een fractie inert ijzeroxyde in het actief slib. Daarbij dienen de droge-stof- en organische-stofbepalingen te worden gecorrigeerd voor het aandeel hydraatwater.

In Nederland wordt ijzersulfaat op grote schaal toegepast voor de verwijdering van fosfaat. Als één van de neveneffecten van de defosfatering ontstaat chemisch slib, waardoor het aandeel inert materiaal in de actief-slibvlok toeneemt. Wanneer dit niet wordt gecompenseerd door een grotere slibmassa, kan de nitrificatie gevaar lopen.

Volgens gegevens uit het buitenland zou ijzersulfaat naast bovengenoemd slibeffect een remmende werking kunnen hebben op de nitrificatie. De proefomstandigheden van deze onderzoeken zijn echter niet zonder meer onderling vergelijkbaar en vertonen een aanzienlijke spreiding.^{[4],[8],[10],[14]}

Uit de Nederlandse praktijk zijn geen gegevens bekend over de invloed van ijzersulfaat op de nitrificatie.^[11]

Gezien het grote belang van de N-verwijdering is de behoefte ontstaan om meer duidelijkheid te verkrijgen over de invloed van ijzersulfaat op de nitrificatie. Om hierin inzicht te verkrijgen is op semi-technische schaal een onderzoek uitgevoerd van 1 juli t/m 11 oktober 1991 op het terrein van rwzi Alkmaar. Dit onderzoek werd verricht in een systeem met voor-denitrificatie en simultane defosfatering, aansluitend op het STORA-onderzoek 'Voor-denitrificatie' van oktober 1990 tot en met mei 1991 met de proefinstallatie van Witteveen+Bos in Alkmaar.^[12]

In hoofdstuk 3 wordt de onderzoeksopzet beschreven. De resultaten van de verschillende proeven worden in hoofdstuk 4 besproken. In hoofdstuk 5 worden de resultaten geëvalueerd en wordt ingegaan op de betekenis van de invloed van het hydraatwater. De conclusies staan in hoofdstuk 6 vermeld.

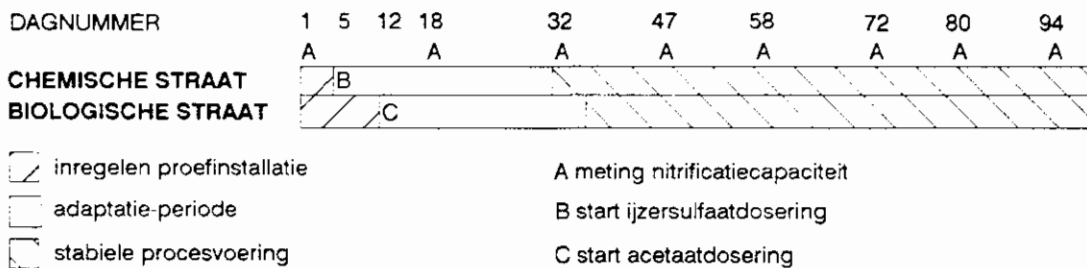
3 WERKWIJZE

3.1 Algemene aanpak

De vraagstelling van dit onderzoek is of een gelijke hoeveelheid biomassa, zowel in aanwezigheid als bij afwezigheid van ijzersulfaat-dosering, een gelijke nitrificatiecapaciteit heeft. Om te bereiken dat de hoeveelheid biomassa in beide gevallen dezelfde is, wordt de biologische slibbelasting in beide systemen gelijk gehouden. Als maat voor de biomassa wordt daarbij uitgegaan van de organische slibfractie, bepaald als gloeiverlies. In de praktijk betekent dit, dat in beide processtraten een gelijke belasting op basis van het gloeiverlies is ingesteld en dat de nitrificatiecapaciteiten zijn betrokken op het gloeiverlies. Op de juistheid van het gloeiverlies als maat voor de organische slibfractie wordt elders in dit rapport nader ingegaan.

De proefinstallatie bestond uit twee straten, die parallel werden bedreven. In analogie met het onderzoek 'Voor-denitrificatie' en met de situatie van rwzi Alkmaar vond in beide straten nitrificatie en voor-denitrificatie plaats. In één straat (chemische straat genoemd) werd de invloed van het ijzersulfaat onderzocht bij een dosering gericht op een P-concentratie in het effluent kleiner dan 1 mg P-totaal/l. In de referentiestraat (biologische straat genoemd) werd voor-denitrificatie in combinatie met biologische defosfatering in de sliblijn bedreven. In het onderhavige rapport worden de gegevens uit de biologische straat slechts gebruikt voor zover deze dienen als referentiegegevens voor de chemische straat.

In beide straten werd gedurende honderd dagen onderzoek gedaan. Op dag 1 werden de beide straten geënt met nitrificerend slib uit rwzi Alkmaar. Na een periode voor inregelen van de proefinstallatie en adaptatie vond het feitelijke onderzoek plaats. Het tijdsschema is weergegeven in figuur 1.



Figuur 1: Tijdsschema van de experimenten

Er zijn drie soorten proeven gedaan:

Onderzoek is verricht naar de lange-termijneffect van ijzersulfaat op de nitrificatiecapaciteit van het actief slib.

Als maat voor de stikstofverwijdering werd gekozen voor batchproeven met een overmaat ammonium. Deze methode is gevoeliger dan beschouwing van de N-balans over de proefinstallatie, omdat deze in praktijkcon-

dities vrijwel altijd een zekere overcapaciteit voor N-verwijdering heeft, waardoor de invloed van ijzer hierop kan worden gemaskeerd. De nitrificatiecapaciteit van het actief slib uit de chemische straat is vergeleken met die van de biologische straat. Hiertoe is eenmaal per twee weken de nitrificatiecapaciteit van een slibmonster uit beide straten gemeten.

Onderzoek naar de acute toxische werking van ijzersulfaat op de nitrificatie is verricht door eenmaal vier verschillende hoeveelheden ijzersulfaat te doseren aan een slibmonster uit de biologische (blanco) straat, tot concentraties tussen 20 en 60 mg Fe/l. Vervolgens werd de nitrificatiecapaciteit van het slib gemeten.

Bekerglasproeven zijn uitgevoerd om een indicatie te krijgen van de hoeveelheid hydraatwater die ontstaat door de precipitatie van het ijzer, en die mogelijk ten onrechte als gloeiverlies bepaald zou worden. Hiertoe zijn de gloeirest en het gloeiverlies bepaald van een oplossing van 5 mg P/l, waaraan 60 mg Fe³⁺/l was toegediend.

3.2 Proefinstallatie

De processchema's van de beide straten, alsmede een beschrijving van de proceseenheden en -stromen zijn opgenomen in bijlage 1.

Beide straten werden bedreven met voorbezonden influent van de zuivering Alkmaar. Het influentdebiet van de proefinstallatie werd automatisch gestuurd op een debietsignaal van de zuivering.

In de chemische straat werd met een constant doseerdebiet een ijzersulfaatoplossing toegediend aan de aëratietank. In de biologische straat werd een deel van het retourslib naar een fosfaat-afgiftetank gevoerd, waarin tevens acetaatdosering plaatsvond. Vervolgens werd dit slib door een indikker geleid, waarna het fosfaatarme slib werd teruggevoerd naar de aëratietank.

Beide straten werden met hetzelfde recirculatiedebiet bedreven. In de chemische straat werd een hoger totaal-drogestofgehalte in de aëratietank aangehouden dan in de biologische straat om te bewerkstelligen dat in beide straten de slibbelasting, betrokken op het gloeiverlies, gelijk was. Het recirculatiedebiet en de slibbelasting waren ingesteld op de waarden die in het onderzoek 'Voor-denitrificatie'^[12] als optimale waarden zijn gevonden voor de prestaties van de nitrificatie en de denitrificatie.

Per straat golden de volgende parameters:

influentdebiet	= 12	m ³ /d	(gemiddeld)
recirculatiedebiet	= 96	m ³ /d	(continu)
retourslibdebiet	= 34	m ³ /d	(continu)
volume aëratietank	= 11	m ³	(waarvan 55% nitrificatievolume)
slibbelasting	= 0,067	kg BZV/kg o.s.d	(o.s. als gloeiverlies)

In de biologische straat komt dit overeen met een slibbelasting van 0,050 kg BZV/kg d.s.d betrokken op de totale droge stof (bij een gloeirest van 25%); hierin zijn het gedoseerde acetaat en het slib in

de P-afgiftetank en de P-indikker niet meegenomen. Het wel meenemen van deze factoren zou hebben geleid tot een 6% hogere slibbelasting. In de chemische straat bedroeg de slibbelasting 0,036 kg BZV/kg d.s.d. betrokken op de totale droge stof (bij een gloeirest van 46%).

Het ijzersulfaat werd in de nitrificatiezone gedoseerd om eventuele ijzersulfide-vorming bij dosering in de denitrificatiezone te vermijden. Er werd gedoseerd met een Me/P-verhouding van 3, gericht op een concentratie totaal-P in het effluent kleiner dan 1 mg P/l.

De beluchting werd geregeld door een PLC-eenheid. Het zuurstofsetpoint werd regelmatig bijgesteld aan de hand van de effluentkwaliteit. Bij een te hoge nitraatconcentratie werd het setpoint verlaagd, terwijl bij een te hoge ammoniumconcentratie het setpoint werd verhoogd.

3.3 Invloed van hydraatwater op het gloeiverlies

Door simultane precipitatie (met ijzersulfaat) ontstaat een chemisch slib dat deel uitmaakt van de actief-slibvlok. Een deel van het chemisch slib bestaat uit ijzeroxyde, $Fe_2O_3 \cdot nH_2O$, dat een zekere fractie hydraatwater bevat. Het hydraatwater ontwijkt uit het precipitaat bij temperaturen van 110°C en hoger. Bij de bepaling van het gloeiverlies van het actief slib ontwijkt het hydraatwater, en is dus een deel van het gloeiverlies. Hierdoor is het gloeiverlies geen juiste maat voor de organisch-slibfractie. De organisch-slibfractie ligt lager dan het gloeiverlies. In een aanvullend laboratorium-experiment werd dit bevestigd. Dit betekent dat de omzettingcapaciteiten moeten worden gecorrigeerd voor het voorkomen van hydraatwater in het actief slib. De correctiefactor wordt in § 4.1 bepaald.

3.4 Proefnemingen en analyses

3.4.1 *proefnemingen*

nitrificatiecapaciteit

De nitrificatiecapaciteitsmetingen werden als volgt uitgevoerd. Aan een monster belucht retourslib werd een standaardhoeveelheid ammoniumchloride-oplossing toegevoegd, waarna de afname van de ammoniumconcentratie werd gemeten. Tevens werd van het retourslib het drogestofgehalte bepaald. Er werd gebufferd op pH = 7,2-8,0 met een natriumbicarbonaat-oplossing. De nitrificatiecapaciteit werd berekend als de ammonium-omzettingcapaciteit gedeeld door het drogestofgehalte (mg NH_4 -N/g d.s.h), bepaald als gloeiverlies (GV) en als organische stof (o.s.).

denitrificatiecapaciteit

De bepaling van de denitrificatiecapaciteit geschiedde op analoge wijze als de bepaling van de nitrificatiecapaciteit. Nitraat werd toegediend in de vorm van een kaliumnitraat-oplossing, en als substraat werd een natriumacetaat-oplossing gebruikt. In tegenstelling tot nitrificatie verliep de afname van de nitraatconcentratie niet altijd lineair. In dat geval is de denitrificatiecapaciteit berekend uit het deel van de curve met de maximale richtingscoëfficiënt.

acute toxiciteit

De acute toxische werking van ijzersulfaat is onderzocht door een oplopende concentratiereeks te doseren aan vier monsters retourslib uit de biologische straat. Dit gaf ijzersulfaat-concentraties van 0, 19, 39 en 58 mg Fe/l. Van deze vier monsters werd de nitrificatiecapaciteit bepaald zoals hiervoor beschreven.

hydraatwater

De hoeveelheid hydraatwater in ijzeroxyde/fosfaat-slib is bepaald in een hoeveelheid chemisch slib, zonder storende invloed van organisch materiaal. Aan een NaH_2PO_4 -oplossing werd een hoeveelheid ijzerchloride toegediend die overeen komt met de Me/P-verhouding van het pilot-onderzoek. De oplossing werd gebufferd op $\text{pH} \approx 7$ met natriumbicarbonaat. In analogie met de biologische verblijftijd in actief-slibsystemen werd de oplossing twee dagen belucht, waarna het analysemonster werd genomen. Na filtratie over een $0,45 \mu\text{m}$ filter werd het slib gedroogd bij diverse temperaturen oplopend van 90°C tot 600°C (Volgens de NEN-norm wordt gedroogd bij 105°C en 600°C voor respectievelijk de droogrest en de gloeirest). Uit het verschil tussen de filtratierest bij 100°C en de hogere temperaturen is het aandeel hydraatwater bepaald. In bijlage 4 worden de resultaten besproken.

3.4.2 analyses

karacterisering van influent, effluent en slib

Driemaal per week werden dagmonsters van influent en effluent geanalyseerd. Daarnaast werden wekelijks steekmonsters geanalyseerd. Ter karakterisering van het influent, het effluent en het slib van beide straten werden onder andere de volgende parameters bepaald:

INFLUENT:	droge-stof, BZV, CZV, Kj-N,	totaal-P
EFFLUENT:	droge-stof, BZV, CZV, Kj-N, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$,	totaal-P, o-P
SLIB	: droge-stof, gloeirest, N-gehalte,	P-gehalte

In bijlage 2 zijn de bemonsteringsschema's opgenomen. De analyses werden uitgevoerd volgens NEN-voorschriften. De droge-stof in het effluent werd bepaald als filtratierest.

bedrijfsvoering

Voor de bedrijfsvoering van de proefinstallatie werden dagelijks het influentdebiet, de ijzersulfaat-dosering, de concentraties ortho-P, $\text{NH}_4\text{-N}$ en $\text{NO}_3\text{-N}$ in steekmonsters effluent, en de SVI en het d.s.-gehalte van het actief-slib bepaald.

De P- en N-analyses werden uitgevoerd met een LASA-spectrofotometer. Alle metingen werden direct na monsternamen uitgevoerd.

nitrificatie- en denitrificatiecapaciteit

De bepalingen van de nitrificatie- en denitrificatiecapaciteit werden direct na monsternamen ter plaatse uitgevoerd. De metingen vonden plaats volgens NEN-voorschrift 6511 en bij 20°C volgens aanbevelingen van de STORA.^[13] De P- en N-analyses werden uitgevoerd met een LASA-spectrofotometer.

In het algemeen verliep de bedrijfsvoering zonder grote problemen. In de biologische straat was meestal een drijflaag op de aëratietank aanwezig.

Het ijzersulfaat werd gedoseerd op basis van een Me/P = 3 mol/mol om te voldoen aan de AMvB-effluent-eis van 1 mg P-totaal/l. De concentratie gedoseerd ijzer bedroeg gemiddeld 59 mg Fe/l.

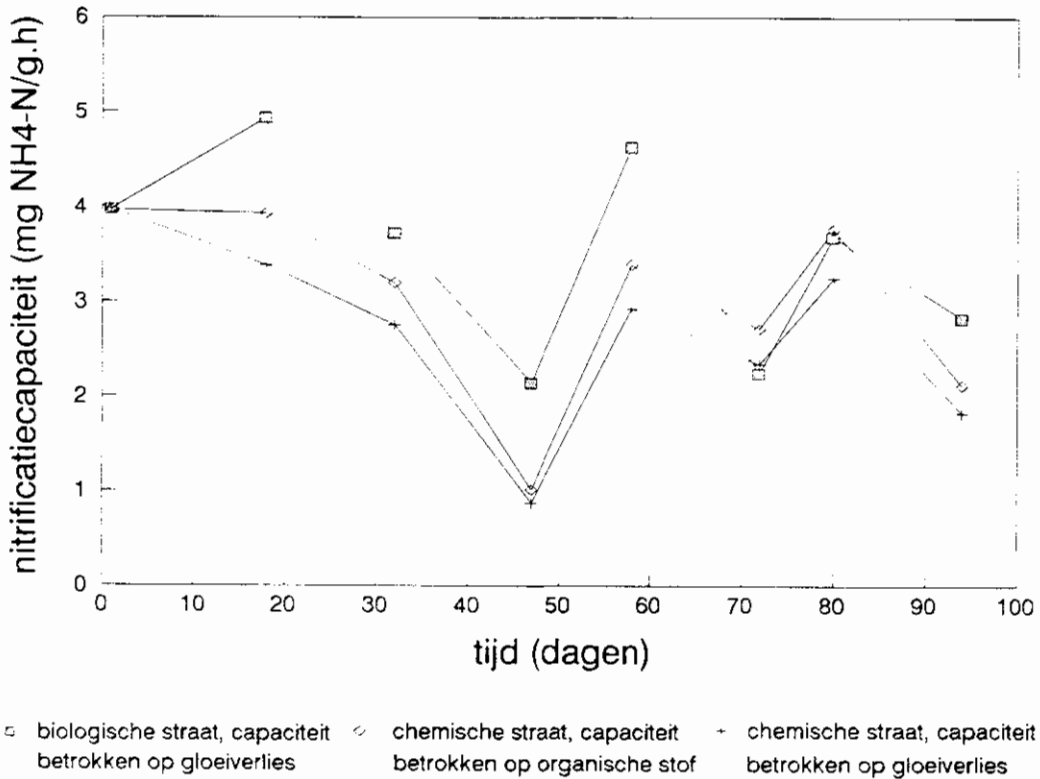
Uit tabel 1 komt naar voren dat de effluentconcentraties zwevende stof, totaal-P en Kjeldahl-N in de biologische straat hoger zijn dan in de chemische straat. Dit is het gevolg van ongewoon grote zwevende-stofuitspoeling in de biologische straat, vooral door drijflagen.

De effluentconcentraties aan opgeloste componenten zijn in beide straten vrijwel gelijk. Er is geen significant verschil in N-verwijdering tussen de chemische en de biologische straat. De verwijderingspercentages van gemiddeld 90% en 87% kunnen deels worden verklaard door de hoge watertemperaturen van gemiddeld 21°C. De effluent-N-gehalten vertonen geen duidelijke trend in de tijd.

In bijlage 3 zijn grafieken opgenomen met het verloop van de belangrijkste effluent-parameters in de tijd.

4.3 Lange-termijninvloed van ijzersulfaat op de nitrificatiecapaciteit

In figuur 2 is de gemeten nitrificatiecapaciteit van het slib in beide straten uitgezet tegen de tijd.



Figuur 2: Verloop van de nitrificatiecapaciteit in de tijd

De gloeirest van het actief slib in de chemische straat was pas vanaf dag 32 stabiel. De navolgende beschouwing is daarom betrokken op de meetpunten vanaf dag 32. De nitrificatiecapaciteit vertoont in beide straten een aanzienlijke spreiding. De gemiddelde nitrificatiecapaciteiten zijn weergegeven in tabel 2.

STRAAT	capaciteit betrokken op	capaci- teit	std. afw.	
BIOLOGISCH	gloeiverlies	3,2	1,1	mg NH ₄ -N/ g·h
CHEMISCH	gloeiverlies	2,3	1,0	mg NH ₄ -N/ g·h
CHEMISCH	organische stof	2,8	1,1	mg NH ₄ -N/ g·h

Tabel 2: Nitrificatiecapaciteiten van het slib in beide straten

Gezien de nauwkeurigheid van dergelijke metingen zijn er geen significante verschillen in nitrificatiecapaciteit van het slib in chemische en de biologische straat, indien de capaciteit in de chemische straat wordt betrokken op de organische stof.

4.4 Acute toxische invloed van ijzersulfaat op de nitrificatiecapaciteit

Naar aanleiding van de beschreven waarnemingen is een meting uitgevoerd van de acute toxische werking van ijzersulfaat op de nitrificatiecapaciteit. Omdat de proef in Alkmaar reeds beëindigd was, zijn de metingen uitgevoerd met slib van de proefinstallatie op rwzi Tilburg-Noord. De meetresultaten zijn samengevat in tabel 3.

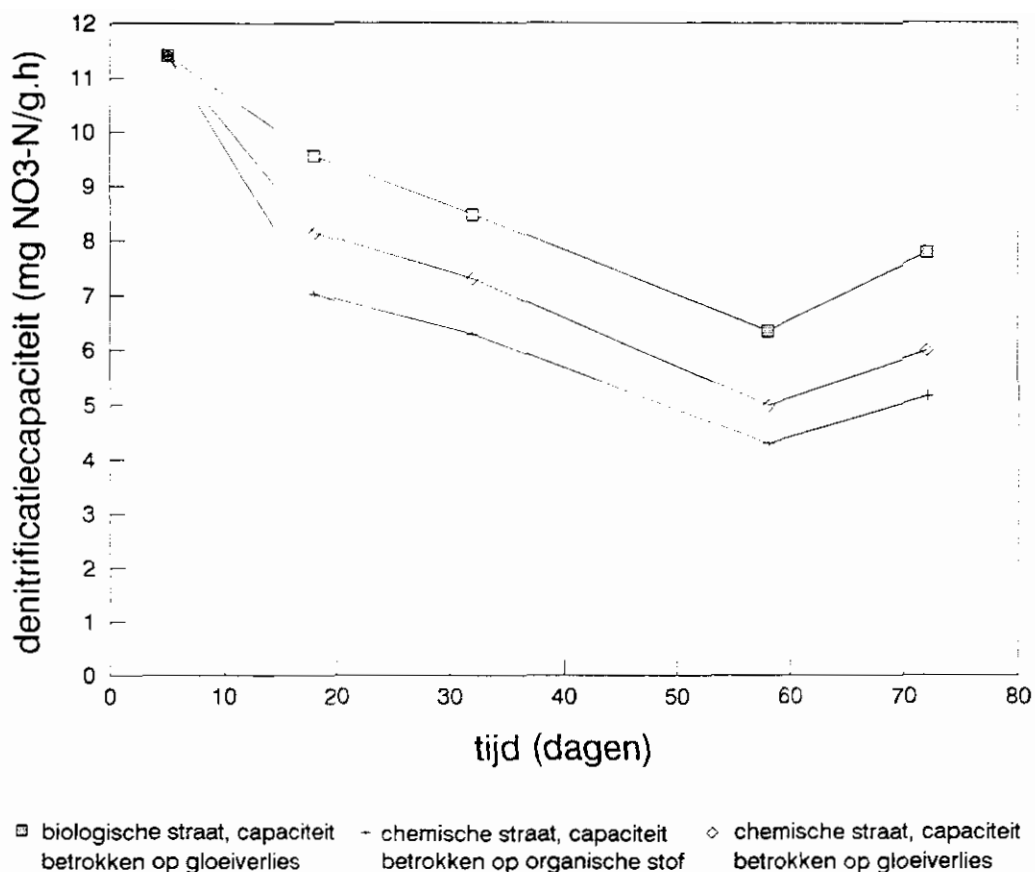
Dosering ijzersulfaat	0	19	39	58	mg Fe/l
Betrokken op gloeiverlies	1,0	1,1	1,3	1,2	mg N/g·h
Betrokken op organische stof	1,2	1,3	1,7	1,4	mg N/g·h

Tabel 3: Acute invloed van ijzersulfaatdosering op de nitrificatiecapaciteit

Uit tabel 3 komt geen duidelijke trend naar voren in de nitrificatiecapaciteit. Een acuut toxische werking van ijzersulfaat op de nitrificatie is hiermee weersproken.

4.5 Lange-termijninvloed van ijzersulfaat op de denitrificatiecapaciteit

In figuur 3 is de denitrificatiecapaciteit van het slib in beide straten uitgezet tegen de tijd.



Figuur 3: Verloop van de denitrificatiecapaciteit in de tijd

Om dezelfde reden als in § 4.3 worden slechts de resultaten vanaf dag 32 beschouwd. De denitrificatiesnelheden vertonen in beide straten een aanzienlijke spreiding met een licht dalende trend. De gemiddelde denitrificatiecapaciteiten zijn weergegeven in tabel 4.

STRAAT	capaciteit betrokken op	capaciteit	std. afw.	
BIOLOGISCH	gloeiverlies	7,5	1,3	mg NO ₃ -N/ g·h
CHEMISCH	gloeiverlies	5,3	1,0	mg NO ₃ -N/ g·h
CHEMISCH	organische stof	6,4	1,2	mg NO ₃ -N/ g·h

Tabel 4: Denitrificatiecapaciteiten van het slib in beide straten

Het verschil in nitrificatiecapaciteit van het slib in chemische en de biologische straat valt binnen de nauwkeurigheid van dergelijke metingen, indien de capaciteit in de chemische straat wordt betrokken op de organische stof.

Bij het vergelijken van de omzettingcapaciteiten van het slib uit de chemische straat en uit de biologische straat blijkt het van groot belang hoe deze capaciteiten worden uitgedrukt. Een deel van het gedoseerde ijzer slaat neer in de vorm van ijzeroxyden, die hydraatwater bevatten. Bij de bepaling van het gloeiverlies ontwijkt het hydraatwater. De fractie organische stof is derhalve kleiner dan het gloeiverlies. Daarom dienen de omzettingcapaciteiten niet op het gloeiverlies, maar op de organische stof te worden betrokken.

Het gehalte hydraatwater van het gloeiverlies is voor ieder slib verschillend. Factoren als de Me/P-verhouding, de spuislib-productie en het gehalte hydraatwater van het anorganische slib spelen hierbij een rol. De berekende correctiefactor van 1,2 is daarom alleen van toepassing op de omstandigheden van het onderhavige onderzoek en onder de in bijlage 4 gedane aannamen.

De omzettingcapaciteiten, betrokken op het gloeiverlies, waren in de chemische straat circa 30% lager dan in de biologische straat. Bij weergave van de capaciteiten op basis van de organische stof was dit verschil circa 14%, wat binnen de meetfout valt.

Concluderend kan worden gesteld, dat een verschil in nitrificatiecapaciteit en denitrificatiecapaciteit tussen het slib van beide straten, betrokken op de organische stof, niet kan worden aangetoond, c.q. niet aanwezig is.

Uit de onderzoeksresultaten kan geen toxische werking van ijzersulfaat op de stikstofverwijdering worden afgeleid.

Door chemische defosfatering met ijzerzouten wordt behalve het chemisch slib een hoeveelheid hydraatwater toegevoegd aan de droge stof van een actief-slibstelsel. Om het organische-stofgehalte op peil te houden, hetgeen voor vergaande stikstofverwijdering van belang is, dient ook voor de aanwezigheid van dit hydraatwater te worden gecompenseerd.

In elke situatie waarin ijzerzouten aan het biologisch systeem worden toegediend wordt hydraatwater gevormd. In dergelijke gevallen kan het gloeiverlies niet zonder meer als maat voor het organische-stofgehalte worden genomen. Dit geldt niet alleen in aëratietanks, maar bijvoorbeeld ook bij de verwerking van ijzerhoudend slib in slibgistingstanks.

Uit de meetgegevens kunnen de volgende conclusies worden getrokken.

- 1) Rekening houdend met de onnauwkeurigheid van de meting is de omzettingscapaciteit op basis van organische stof bij het slib van de chemische en de biologische straat niet verschillend. Dit betreft zowel de nitrificatiecapaciteit als de denitrificatiecapaciteit.
Een lange-termijinvloed van ijzersulfaat op de nitrificatie en de denitrificatie kan dus niet worden aangetoond, c.q. is niet aanwezig.
- 2) Een acuut toxische werking van ijzersulfaat op de nitrificatie kan evenmin worden aangetoond.
- 3) Voor het onderhavige onderzoek geldt onder bepaalde aannamen dat het gloeiverlies van het actief slib uit de chemische straat is opgebouwd uit 14% hydraatwater en 86% organische stof. Dit komt overeen met een verhouding tussen ijzeroxyde en hydraatwater van $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$.
- 4) De aanwezigheid van hydraatwater in ijzerhoudend actief slib is in iedere situatie van belang voor de bepaling van het organische-stofgehalte van dat slib.

7 LITERATUUR

- [1] APHA, AWWA en WPCF "Standard methods for the determination of water and wastewater - 16th edition." APHA, AWWA en WPCF, Washington, 1985, p 93
- [2] Bischofsberger, W. en Ruf, M. "Anwendung von Fällungsverfahren zur Verbesserung der Leistungsfähigkeit biologischer Anlagen." Berichte aus der Wassergütwirtschaft und Gesundheitswesen, Institut für Bauingenieurwesen V, Technische Universität München, Vol. 13, 1976, p 170
- [3] Graveland, A., telefonisch commentaar, Gemeentelijk Waterleidingbedrijf Amsterdam, 1992
- [4] Gujer, W. en Boller, M. "Basis for the design of alternative chemical-biological waste water treatment processes." Progr. Wat. Tech., 1978(10), 5/6, pp. 741-758
- [5] Heijman, B., telefonisch commentaar, KIWA, Nieuwegein, 1992
- [6] Nieuwstad, Th. J., schriftelijk commentaar, Technische Universiteit Delft, fac. Civiele Techniek, 1992
- [7] NNI "NEN 5754 Bodem. Bepaling van het gehalte aan organische stof in grond volgens de gloeiverliesmethode." Nederlands Normalisatie-instituut, Delft, 1992
- [8] Nolting, B. "Untersuchungen zur Bedeutung der Säurekapazität bei Belebungsanlagen mit Nitrifikation und Simultanfällung." GWF Wasser/Abwasser, Vol. 5, 1989(30), pp. 229-234
- [9] Pöpel, H.J. "Grundlagen der chemisch-physikalischen Phosphorelimination." in '23. Wassertechnischen Seminar: biologische und chemische Phosphorelimination', Schriftenreihe WAR Vol. 51, Technischen Hochschule Darmstadt, 1991, pp. 15-49
- [10] Seyfried, C.F., Kruse, H.D. en Schmitt, F. "Influence of sludge from chemical biological wastewater treatment on nitrification and digestion." in 'Pretreatment in chemical water en wastewater treatment', Hahn, H.H en Klute, R. eds., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1988, pp. 307-317
- [11] STORA "Werking en neveneffecten van simultane defosfatering in actief-slibsystemen." STORA, Den Haag, 1991
- [12] STORA "Semi-technisch onderzoek voordennitrificatie - Tussenrapportage, resultaten locatie Alkmaar." Witteveen+Bos, Deventer, 1991
- [13] STORA "Onderzoekprogramma PN 1992 - Bemonstering en analyse bij P,N-onderzoek." STORA, Den Haag, 1990
- [14] Valve, M. "Combined nitrogen and phosphorus removal from wastewaters." National Board of Waters Finland, Water Research Institute, Publication No. 58, 1984, pp. 28-54

BIJLAGEN

Bijlage 1: Beschrijving van de proefinstallatie

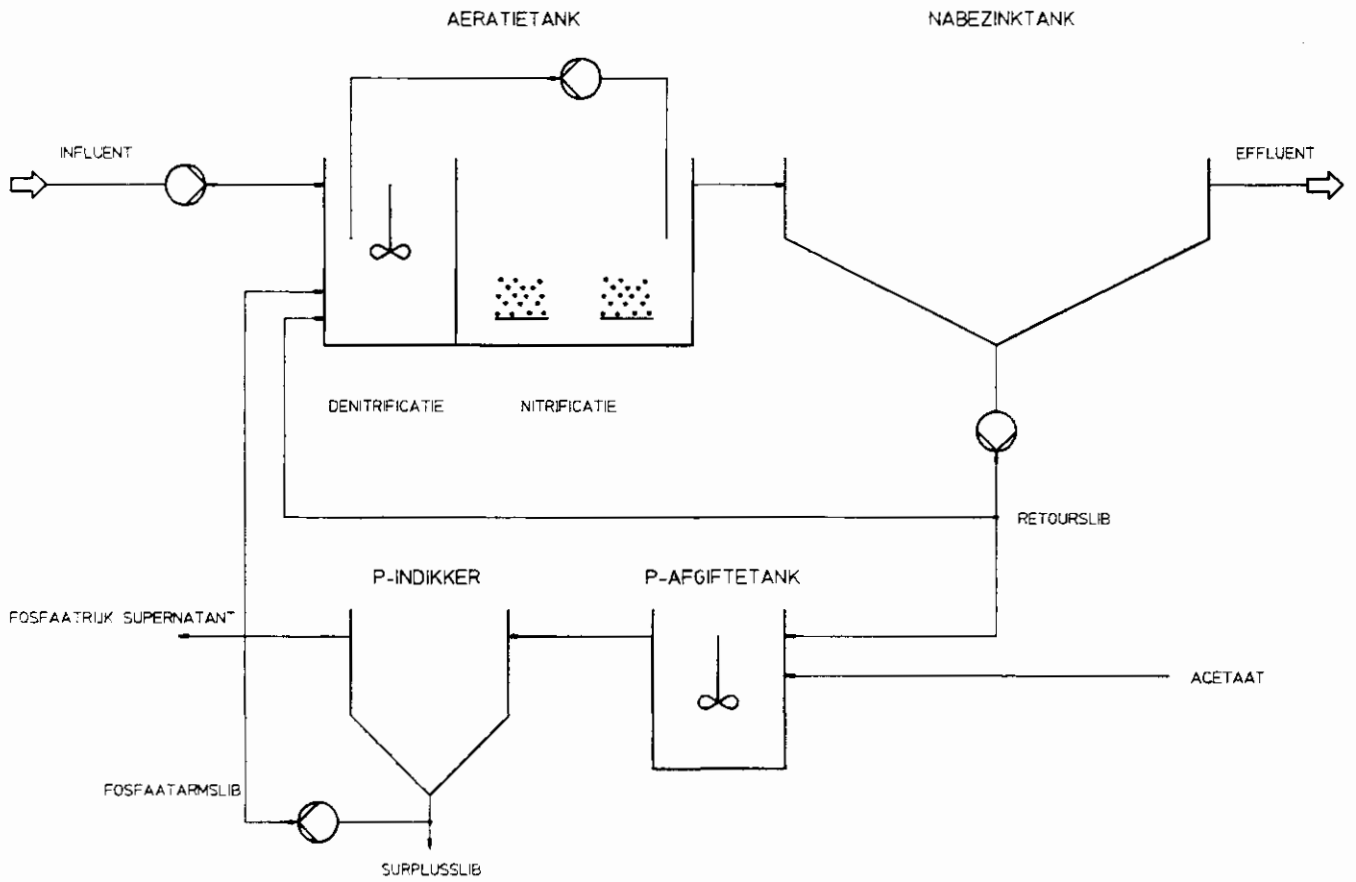
Bijlage 2: Bemonsteringsschema

Bijlage 3: Verloop van belangrijkste effluent-parameters met de tijd

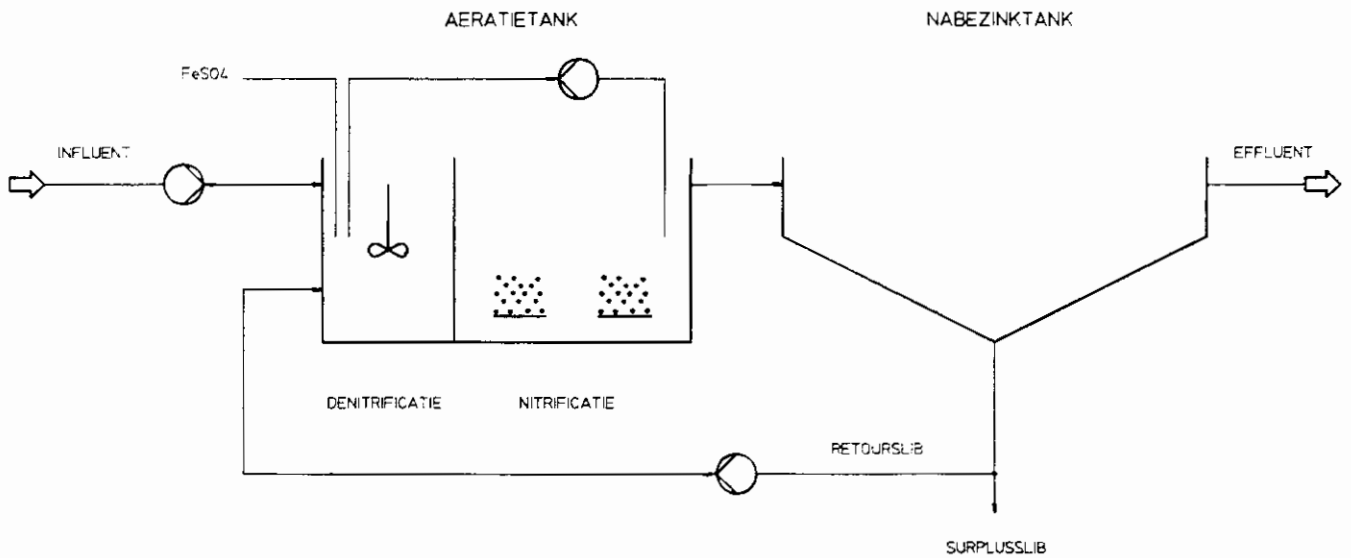
Bijlage 4: Invloed van hydraatwater in actief slib op nitrificatie-capaciteit

Bijlage 1: Beschrijving van de proefinstallatie

BIOLOGISCHE STRAAT



CHEMISCHE STRAAT



CHEMISCHE STRAAT BIOLOGISCHE STRAAT

Influent

Het debiet volgt automatisch het dagpatroon van de zuivering, gestuurd door een signaal van de debietmeting

Gemiddelde dagaanvoer	10,0	10,0	m ³ /d
-----------------------	------	------	-------------------

Aëratietank

Slibgehalte	5,8	4,1	kg d.s./m ³
Slibbelasting	0,036	0,050	kg BZV/kg d.s.d
	0,067	0,067	kg BZV/kg GV.d
Nitrificatievolume	6,3	6,3	m ³
Denitrificatievolume	5,2	5,2	m ³
Recirculatie naar denitrificatie	4,0	4,0	m ³ /h

Menging

denitrificatieruimte: mixer

nitrificatieruimte : beluchting

Beluchting gestuurd op on-line O₂-meting

Nabezinktank

Retourslib-capaciteit	0,5-3	0,5-3	m ³ /h
-----------------------	-------	-------	-------------------

Ijzersulfaatdosering

Dosering	59		kg Fe/m ³ water
Me/P-verhouding	4,2		mol/mol

Fosfaat-afgiftetank

Toevoer 15% van retourslib		0,21	m ³ /h
Verblijftijd		8	h
Drogestofgehalte		5,6	kg/m ³
Dosering acetaat		25	mg Ac ⁻ /g d.s.

Fosfaat-indikker

Toevoer fosfaat-afgiftetank		0,210	m ³ /h
50% supernatant		0,105	m ³ /h
50% ingedikkt slib		0,105	m ³ /h
Drogestoftoevoer		1,18	kg/h
Drogestofbelasting		28	kg/m ² .d

Bijlage 2: Bemonsteringsschema's

LABORATORIUMANALYSES

Monsters:

1. Influent, 24-uurmonster (op maandag : 72 uur monster)
2. Effluent straat 1, 24-uurmonster (op maandag : 72 uur monster)
3. Effluent straat 2, 24-uurmonster (op maandag : 72 uur monster)
4. Overloop fosfaat-indikker straat 1, 24 uur monster
5. Actief slib straat 1 nitrificatieruimte, steekmonster
6. Actief slib straat 2 nitrificatieruimte, steekmonster
7. FeSO₄-oplossing (chemicaliëndosering), steekmonster
8. NaAc-oplossing, steekmonster

Frequentie-tabel analyses; (per normale werkweek van 5 dagen):

Analyse	Eenheid	Monster								Totaal
		1	2	3	4	5	6	7	8	
CZV	[mg/l]	3	3	3					*	9
BZV	[mg/l]	3	3	3						9
Kj-N	[mg/l]	3	3	3						9
NH ₄ -N	[mg/l]		3	3	1					7
NO ₃ -N	[mg/l]		3	3	1					7
totaal-P	[mg/l]	3	3	3	1					10
ortho-P	[mg/l]		3	3	3					9
Fe-gehalte	[mg/l]	1	1	1					*	3
bezinksel	[ml/l]	3	3	3						9
Ph	[-]	3	3	3						9
alkaliteit	[meq/l]	3	3	3						9
vetzuren	[mg/l]	3								3
droge stof	[mg/l]	1	3	3	1	1	1			10
gloeirest	[%]	1				1	1			3
N in slib	[%d.s.]					1	1			2
P in slib	[%d.s.]					1	1			2
Fe in slib	[%d.s.]					1	1			2

* = na aanmaak van een nieuwe charge

ANALYSES VOOR DE BEDRIJFSVOERING

Monsters:

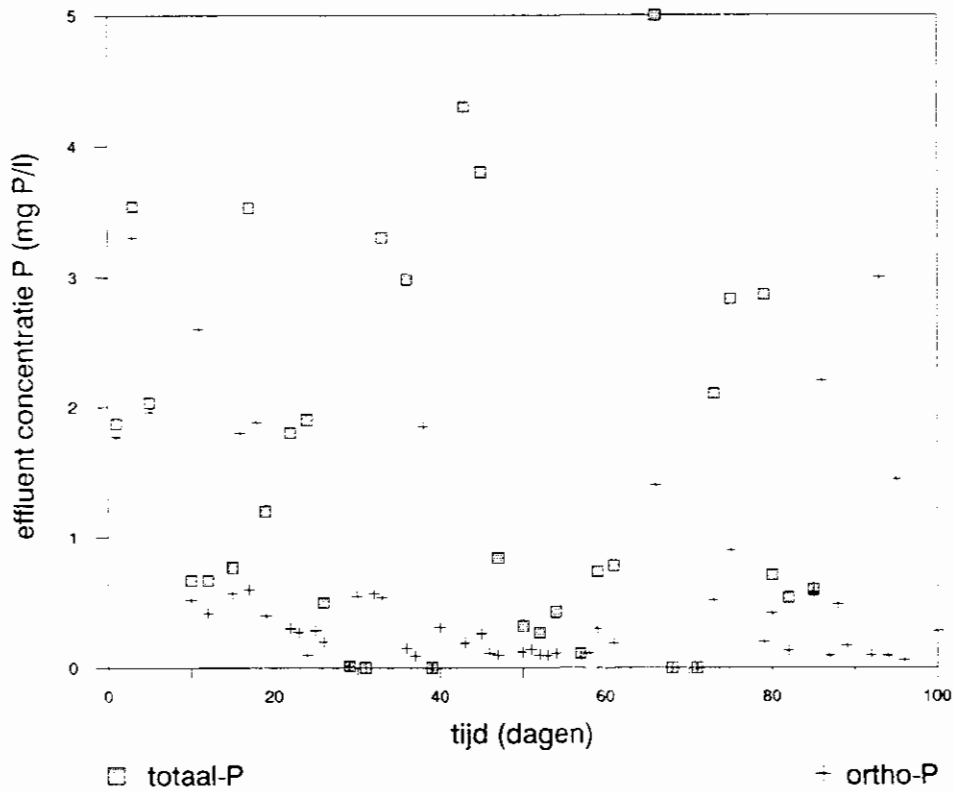
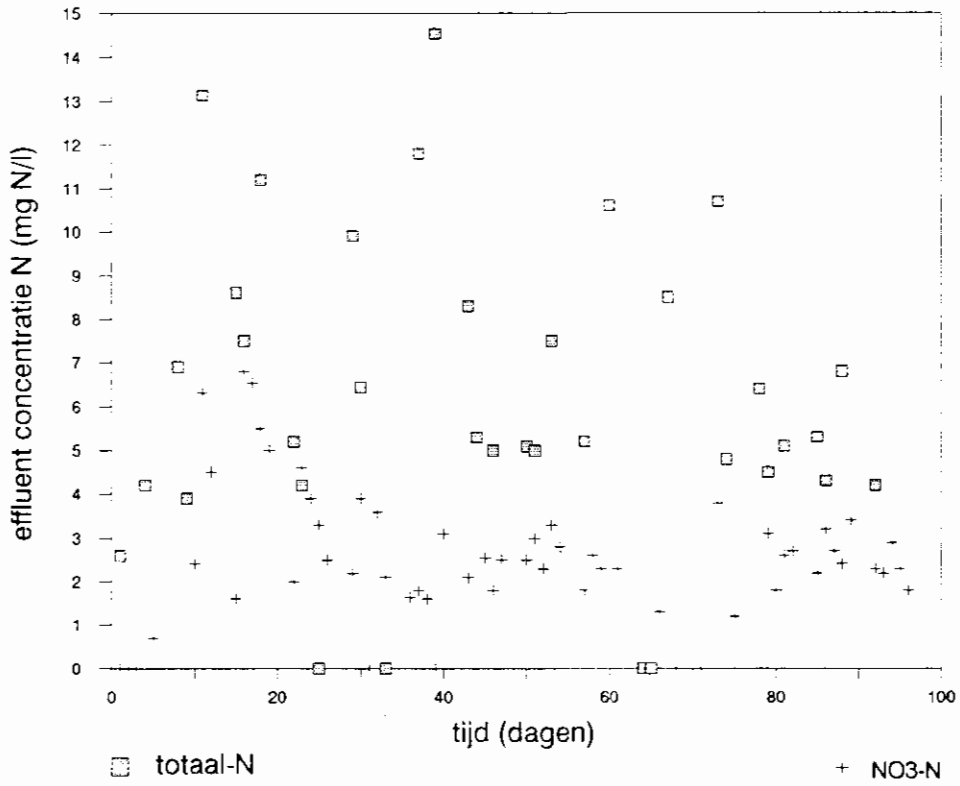
1. Effluent straat 1, steekmonster
2. Effluent straat 1, 24 uur monster
3. Effluent straat 2, steekmonster
4. Effluent straat 2, 24 uur monster
5. Actief slib straat 1 nitrificatieruimte, steekmonster
6. Actief slib straat 2 nitrificatieruimte, steekmonster
7. Actief slib straat 1 denitrificatieruimte, steekmonster
8. Actief slib straat 2 denitrificatieruimte, steekmonster
9. Overloop fosfaat-indikker straat 1, 24 uur monster
10. Slib uit fosfaatafgifte-tank (retour-slib straat 1), steekmonster

Frequentie-tabel analyses; (per normale werkweek van 5 dagen):

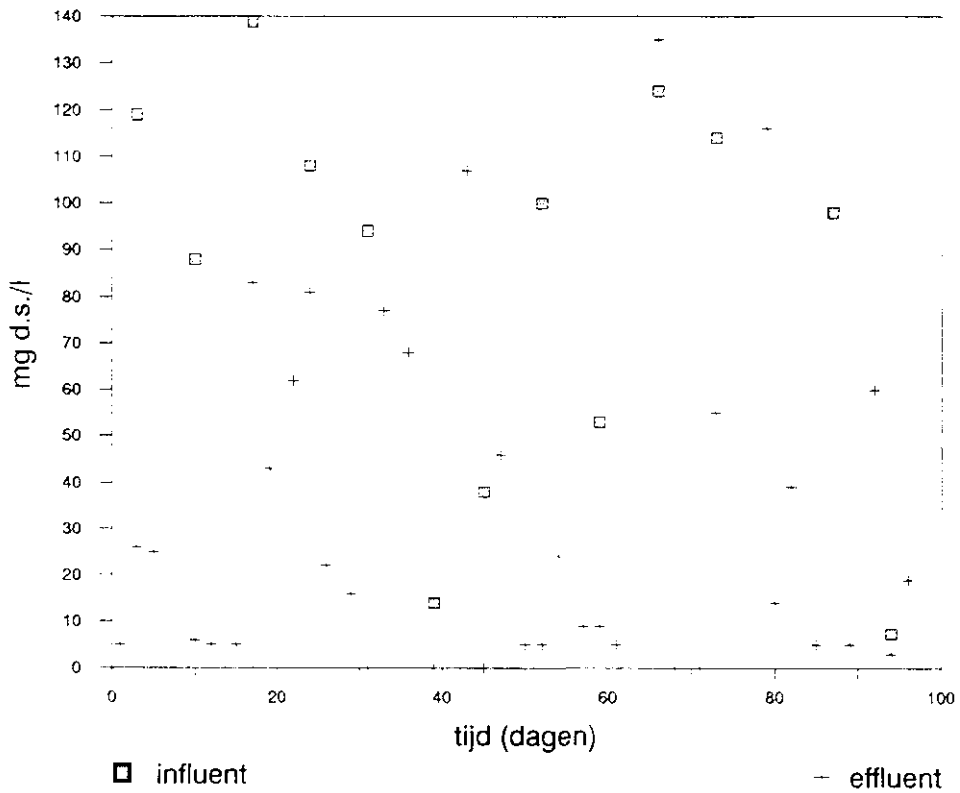
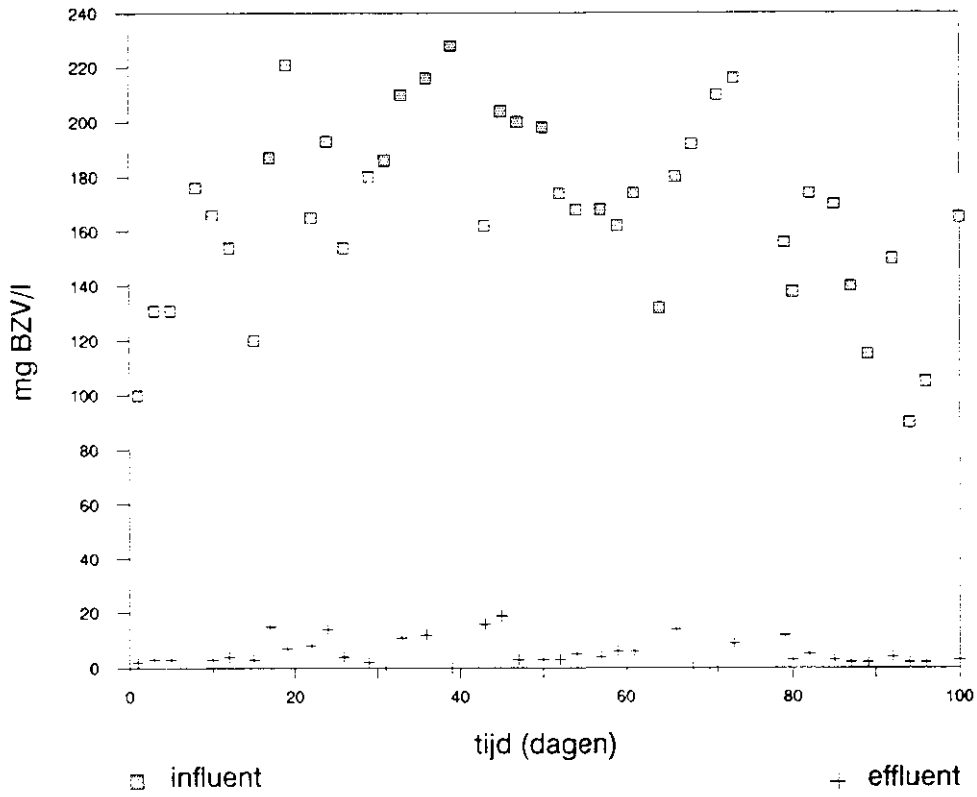
Analyse	Een- heid	Monster										Totaal
		1	2	3	4	5	6	7	8	3	10	
NH ₄ -N	[mg/l]	10	5	10	5			10	10	2		52
NO ₃ -N	[mg/l]	10	5	10	5			10	10	2		52
ortho-P	[mg/l]	10	5	10	5					2		32
droge stof	[mg/l]					5	5				3	13
SVI	[ml/g]					5	5					10

Bijlage 3: Verloop van belangrijkste effluent-parameters met de tijd

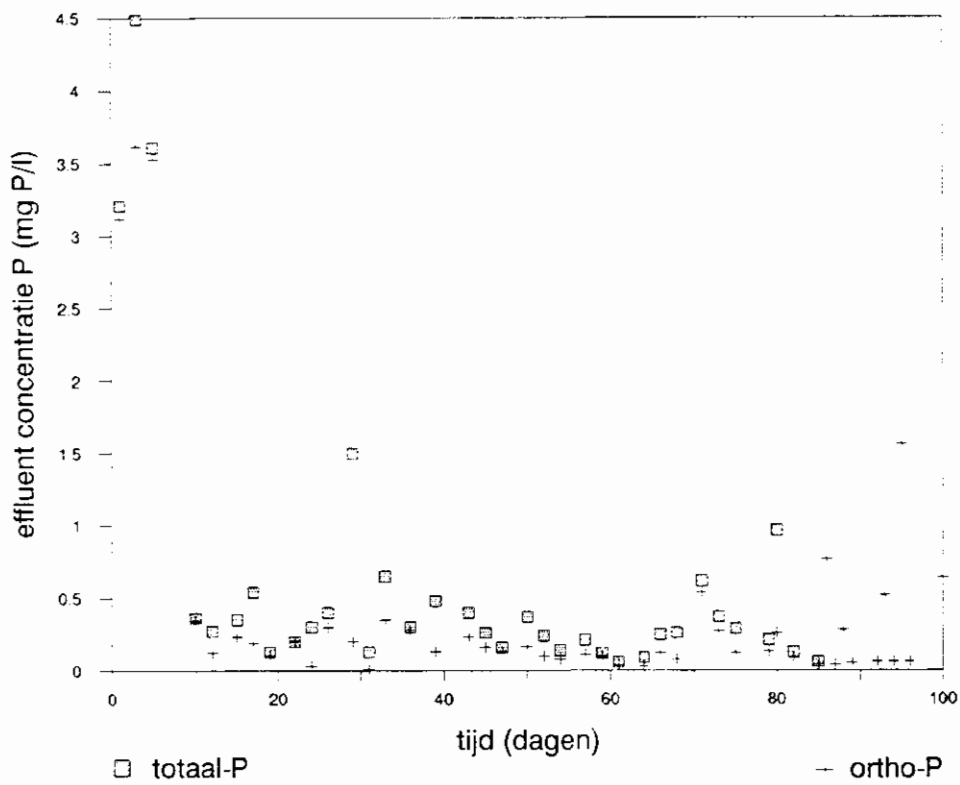
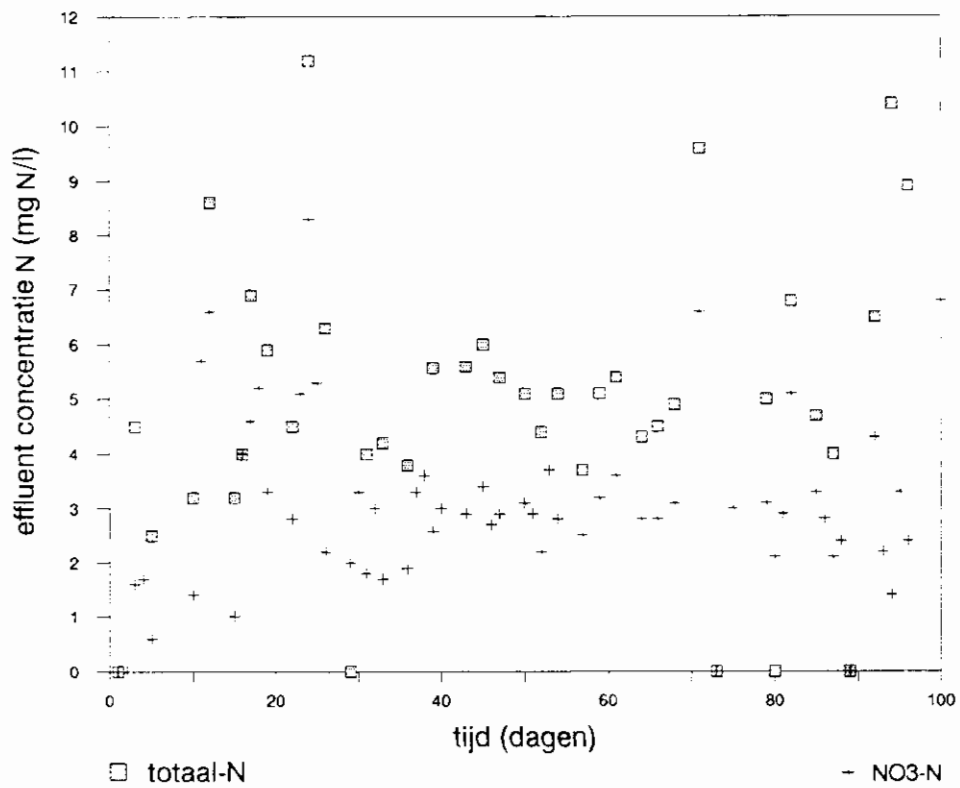
BIOLOGISCHE STRAAT



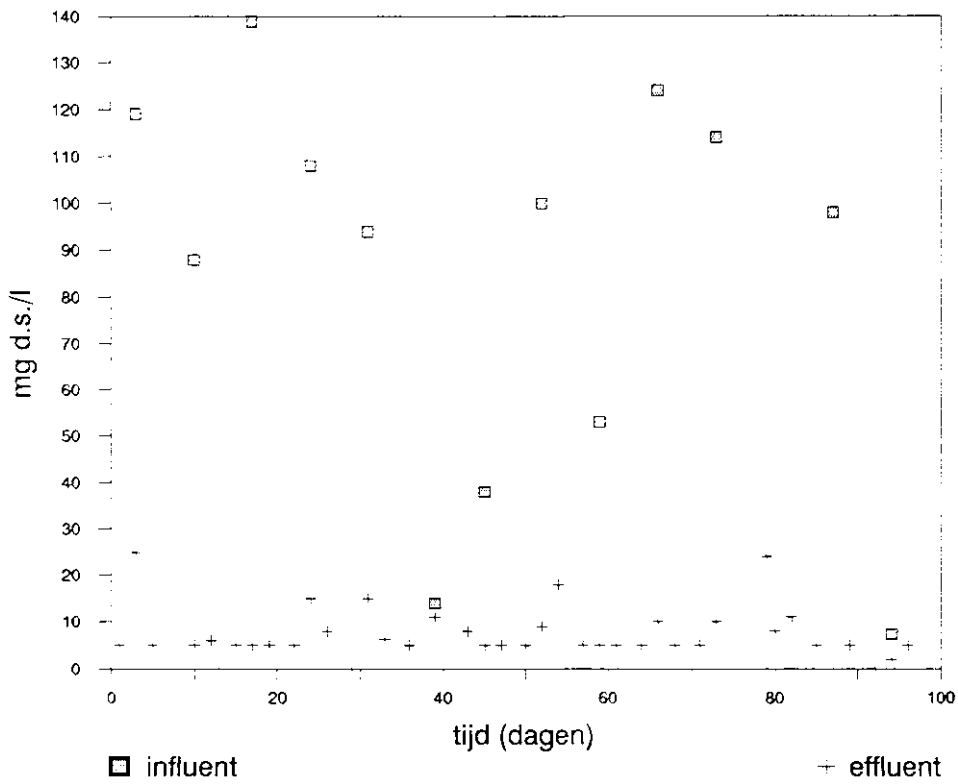
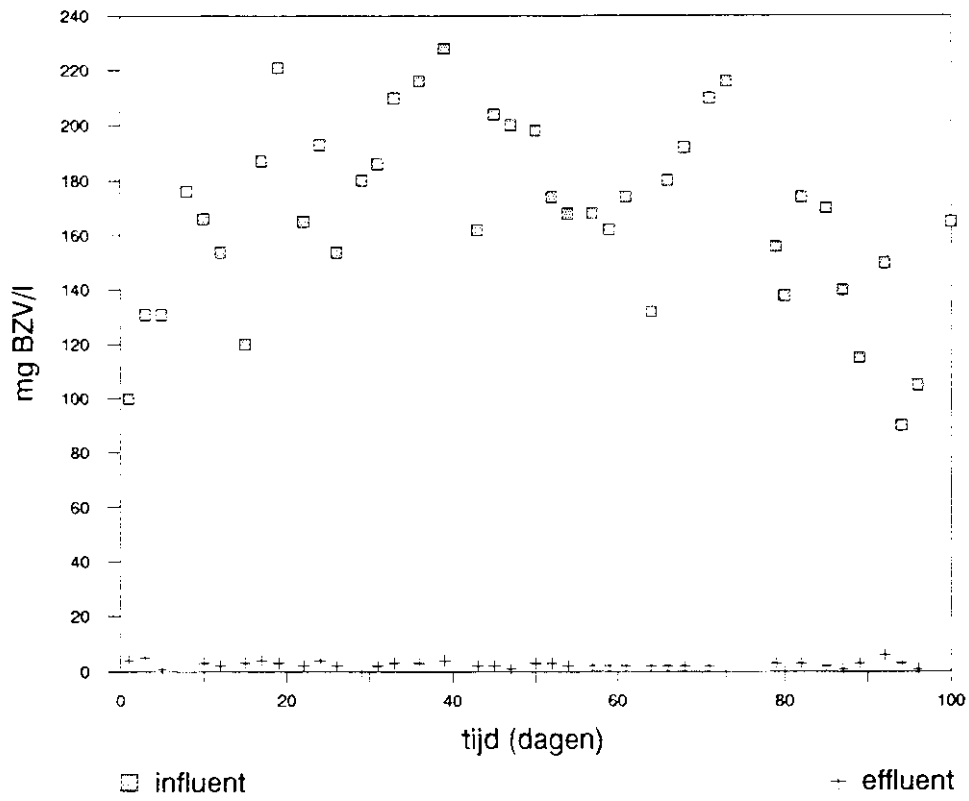
BIOLOGISCHE STRAAT



CHEMISCHE STRAAT



CHEMISCHE STRAAT

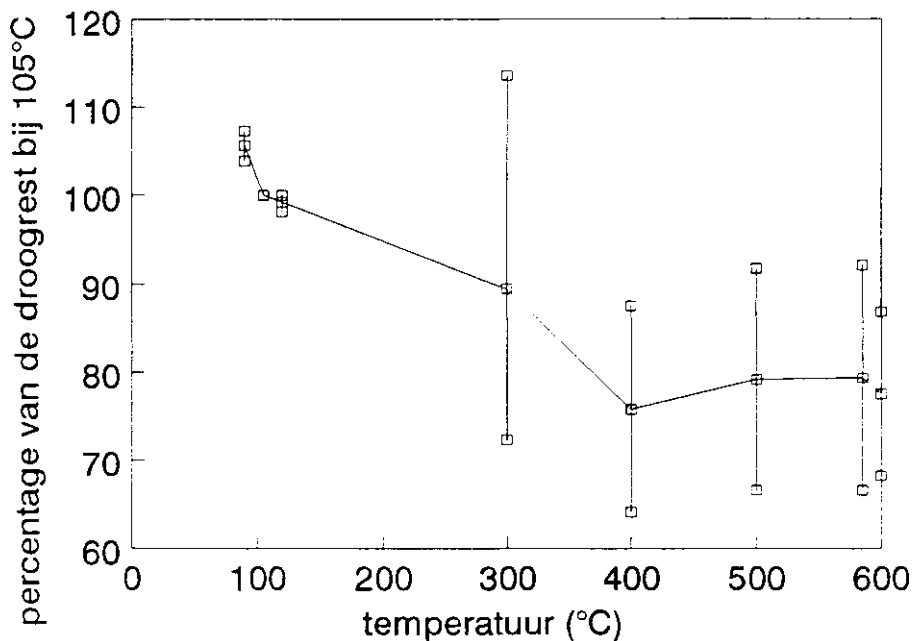


Bijlage 4: Invloed van hydraatwater in actief slib op de nitrificatie- en denitrificatiecapaciteit

Navolgend wordt het hydraatwatergehalte van actief slib berekend. Eerst wordt het gehalte hydraatwater van een anorganisch ijzerslib vastgesteld. Daaruit wordt, uitgaande van de samenstelling van het slib in de proefinstallatie Alkmaar, het gehalte hydraatwater binnen het gloeiverlies van het actief slib afgeleid.

Stap 1: vaststelling gehalte hydraatwater van het anorganisch slib

Het hydraatwatergehalte van het anorganisch slib werd in het laboratorium-experiment bepaald zoals beschreven in § 3.4.1. Figuur 4.1 geeft een voorbeeld van het droge-stofgehalte van het anorganisch slib als functie van de temperatuur.



Figuur 4.1: Verloop van droge-stofgehalte anorganisch slib in de tijd

De meetresultaten vertonen een aanzienlijke spreiding. De verticale balken geven gemiddelde, minimum en maximum waarden aan van de herhalingen. Uit figuur 4.1 en andere, hier niet gepresenteerde, gegevens blijkt het gemiddelde gloeiverlies te variëren van 10%-25% van de droogrest bij 105°C. Aangezien geen organisch materiaal aanwezig was kan het gloeiverlies worden toegeschreven aan hydraatwater¹. Op basis van figuur 4.1 wordt in stap 2 gerekend met 20% hydraatwater ten opzichte van $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$.

¹ Tussen 585°C en 600°C ontwijkt mogelijk carbonaat in de vorm van CO_2 . De bijdrage hiervan aan het gloeiverlies was echter beperkt, hetgeen ook uit figuur 4.1 blijkt.

Stap 2: bepaling van het aandeel hydraatwater in het gloeiverlies

Het gloeiverlies bedroeg in de proefinstallatie Alkmaar gemiddeld 54%; het ijzergehalte was 21% van de droge stof. Dit komt neer op de volgende samenstelling van 1.000 g d.s.:

1.000	=	210 (Fe)	250 (rest)	540 (o.s)
DROGE STOF		GLOEIREST (GR) 46%		GLOEIVERLIES (GV) 54%

Met het ijzergehalte weergegeven als Fe_2O_3 wordt dit:

1.000	=	300(Fe_2O_3)	160 (rest)	540 (o.s)
DROGE STOF		GLOEIREST (GR) 46%		GLOEIVERLIES (GV) 54%

Door het hydraatwater is dit onjuist; de werkelijke verhoudingen zijn:

1.000	=	300(Fe_2O_3)	160 (rest)	X (hydraat)	540-X (o.s)
DROGE STOF		GLOEIREST (GR) 46%		GLOEIVERLIES (GV) 54%	

In stap 1 is het gehalte hydraatwater van het anorganisch slib vastgesteld. Indien datzelfde gehalte geldt voor de droge stof van de proefinstallatie kan hieruit X worden berekend. Bij een hydraatwatergehalte van het anorganisch slib van 20% geldt:

$$X / (300 + X) = 0,20 \quad \rightarrow \quad X = 75 \text{ g H}_2\text{O/kg d.s.}$$

De werkelijke verhoudingen zijn derhalve:

1.000	=	300(Fe_2O_3)	160 (rest)	75 (H_2O)	465 (o.s)
DROGE STOF		GLOEIREST (GR) 46%		GLOEIVERLIES (GV) 54%	

Het aandeel hydraatwater in het gloeiverlies is $75/540 = 14\%$. Het o.s.-gehalte is $465/540 = 86\%$ van het gloeiverlies. Dit betekent dat de omzettingcapaciteiten betrokken op het gloeiverlies door vermenigvuldiging met $540/465 = 1,2$ worden gecorrigeerd tot omzettingcapaciteiten per kg organische stof.

Stap 3: berekening van het hydraatwatergetal n

De ijzersulfaatdosering bedroeg in de proefinstallatie gemiddeld 10,48 mol Fe/d. Ten aanzien van de samenstelling van het chemisch slib wordt aangenomen dat alle chemisch verwijderde P als FePO_4 is neergeslagen². De rest van de gedoseerde Fe-vracht wordt verondersteld te reageren tot ijzeroxyde ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). Dit geeft de volgende hoeveelheden:

$$\begin{aligned} 10,48 \text{ mol Fe/d} &\rightarrow [1,88 \text{ mol FePO}_4 + \frac{1}{2}(10,48-1,88) \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]/\text{d} \\ &= [1,88 \text{ mol FePO}_4 + 4,3 \text{ mol Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]/\text{d} \end{aligned}$$

Dit betekent dat circa 82% van het gedoseerde ijzer (mol Fe/d) voorkomt als Fe_2O_3 . In stap 2 is de verhouding hydraatwater/ijzeroxyde bepaald op 75/210 g H_2O /g Fe. Voor het hydraatwatergetal n geldt dan:

$$n = \frac{\frac{75}{18}}{0,82 \frac{210}{2 \cdot 56}}$$

Hieruit volgt $n = 2,7$, zodat de formule wordt: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$.

² Volgens het Handbook^[4.11] wordt ijzerfosfaat weergegeven als $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Een deel van het hydraatwater is dan aan het ijzerfosfaat gebonden. De berekening van n verloopt als volgt.
De gevormde hoeveelheid hydraatwater bedraagt:

$$1,88 \cdot 2 + 4,3 \cdot n \text{ mol H}_2\text{O/d} = (3,76 + 4,3 \cdot n)/10,48 \text{ mol H}_2\text{O/mol Fe}$$

In stap 2 is deze verhouding bepaald op:

$$75/210 \text{ g H}_2\text{O/g Fe} = (75/18)/(210/56) \text{ mol H}_2\text{O/mol Fe}$$

Door gelijkstelling van bovenstaande uitdrukkingen volgt $n = 1,8$.

^[4.11] CRC, Handbook of chemistry and Physics, 56th edition

