

NN31545.0816

NOTA 816 <sup>11</sup>

mei 1974

Instituut voor Cultuurtechniek en Waterhuishouding  
Wageningen

KOLOMPROEVEN MET DRAINWATER UIT EEN VUILNISBELT

I. THEORIE EN EXPERIMENTELE UITVOERING

dr. J. Hoeks

BIBLIOTHEEK  
STARINGGEBOUW

Nota's van het Instituut zijn in principe interne communicatiemiddelen, dus geen officiële publikaties. Hun inhoud varieert sterk en kan zowel betrekking hebben op een eenvoudige weergave van cijferreeksen, als op een concluderende discussie van onderzoeksresultaten. In de meeste gevallen zullen de conclusies echter van voorlopige aard zijn omdat het onderzoek nog niet is afgesloten. Bepaalde nota's komen niet voor verspreiding buiten het Instituut in aanmerking.

16 APR. 1974



## I N H O U D

	Blz.
1. INLEIDING	1
2. OPZET EN UITVOERING VAN DE KOLOMEXPERIMENTEN	2
3. THEORETISCHE BESCHOUWINGEN OVER DOORBRAAKCURVEN	6
4. RESULTATEN	11
4.1. Dispersie	11
4.2. Adsorptie, precipitatie en biologische afbraak	18
4.2.1. Zuurgraad	20
4.2.2. Chemisch zuurstofverbruik	21
4.2.3. Hardheid	25
4.2.4. Anorganisch ammonium	26
4.2.5. Fosfaat	28
4.2.6. IJzer	29
5. CONCLUSIES EN SAMENVATTING	31
LITERATUUR	33

## 1. INLEIDING

Meer dan de helft van de vaste afvalstoffen in Nederland wordt in of op de bodem gestort. Bij het 'gecontroleerd' storten - een methode die steeds meer ingang vindt - treft men maatregelen om de milieuhygiënische bezwaren die aan deze verwerkingsmethode kleven, zoveel mogelijk te beperken. Deze maatregelen richten zich vooral op bovengronds waarneembare effecten, zoals stank, brandgevaar, wegwaaiende rommel, vogels, ratten, etc.

Een niet direct waarneembaar effect betreft de verontreiniging van de bodem en het grondwater in de omgeving van de stortplaats. Hierover is nog slechts weinig bekend. Alle tot nu toe gedane onderzoeken wijzen echter op verontreiniging, zij het dat de omvang en de mate van verontreiniging van geval tot geval verschillen. Over het algemeen worden bij het gecontroleerd storten (nog) geen specifieke maatregelen genomen ter voorkoming van grondwaterverontreiniging.

In het drainwater van een afvalstort treft men vele verontreinigende verbindingen aan, meestal in extreem hoge concentraties (HOEKS, 1973). Bij transport door de bodem kunnen, afhankelijk van het type grond en de aeratietoestand, verschillende processen plaatsvinden, zoals adsorptie aan geladen klei/humusdeeltjes, precipitatie/dissolutieprocessen, complexvorming, microbiologische afbraakprocessen, en andere. Dit heeft tot gevolg dat ionen die niet deelnemen aan deze processen tamelijk mobiel zijn in de bodem (b.v. Cl), terwijl andere, die wel aan deze processen deelnemen weinig mobiel zijn (b.v. fosfaten en sommige zware metalen). Gegevens over de grondwaterkwaliteit bij een stortplaats zullen meestal onvoldoende informatie opleveren over het effect van deze processen. Gegevens

over de snelheid, waarmee de processen zich voltrekken, worden dan ook meestal verkregen uit laboratoriumexperimenten. Een veel gevolgde methode is het kolomonderzoek, waarbij wordt nagegaan hoe snel de verschillende componenten door een grondkolom lopen ('doorbraakcurve'). In deze nota worden de eerste resultaten van zo'n kolomonderzoek beschreven, in dit geval voor een humusarme zandgrond. Ook andere grondsoorten zullen later in het onderzoek worden betrokken.

## 2. OPZET EN UITVOERING VAN DE KOLOMEXPERIMENTEN

Bij de opstelling van de kolommen is, voor zover mogelijk, uitgegaan van de omstandigheden, zoals deze zich voordoen in de bodem onder een vuilstortplaats. Metingen, verricht bij enkele stortplaatsen, hebben aangetoond, dat de bodem onder het stort over grote diepte anaeroob is. Daarom is er met behulp van stikstofgas voor gezorgd, dat geen zuurstof in de kolommen kan doordringen (zie de kolomopstelling in fig. 1).

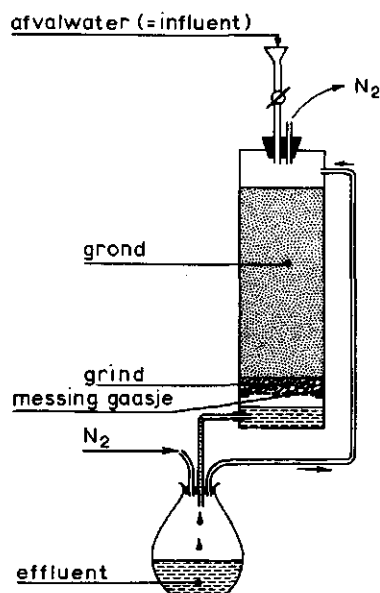


Fig. 1. Schematische weergave van de kolomopstelling

De kolommen zijn gevuld met humusarm zand (Veluwe zand). Dit zand werd luchtdroog (0,2 gew. % vocht) in de kolom gebracht, waarbij ge-

wicht en hoogte van de grondkolom werden gemeten (zie tabel 1).

Tabel 1. Dichtheid, poriënvolume en lengte van de grondkolommen

Kolom- nummer	Lengte grond- kolom (cm)	Diameter kolom (cm)	Volume grond- kolom (cm <sup>3</sup> )	Dicht- heid (g.cm <sup>-3</sup> )	Poriën- volume (vol. %)	Totaal poriën- volume in de kolom (cm <sup>3</sup> )
2	57,0	10,0	4475	1,56	42,2	1888
3	23,9	10,0	1876	1,59	41,1	771
4	36,9	10,5	3194	1,53	43,3	1383
5	35,7	10,5	3090	1,55	42,6	1316
6	36,8	10,5	3185	1,54	43,0	1370

In eerste instantie is de kolom bevochtigd met gedestilleerd water, totdat er water uit de kolom begon te lekken. Dit bevochtigen is vrij snel gebeurd, dat wil zeggen met een grotere toevoersnelheid dan waarmee later het drainwater uit de vuilnisbelt is toegevoegd (N.B. Verderop wordt dit drainwater korthedshalve aangeduid als 'afvalwater'). Dit heeft als nadeel, dat bij het begin van de eigenlijke proef (het toevoeren van afvalwater) het vochtgehalte in de kolom niet in evenwicht was met de toen ingestelde toevoersnelheid (zie fig. 2). De resultaten zijn hiervoor overigens gecorrigeerd.

De toevoer van afvalwater is bovendien niet continue geweest. Dagelijks werd een hoeveelheid in één keer gegeven, terwijl in het weekend geen afvalwater is toegevoegd. Hierdoor ontstaat een onregelmatige stroming in de grondkolom, hetgeen mogelijk de resultaten heeft beïnvloed. Het schema voor de toevoer van afvalwater is weer-gegeven in tabel 2.

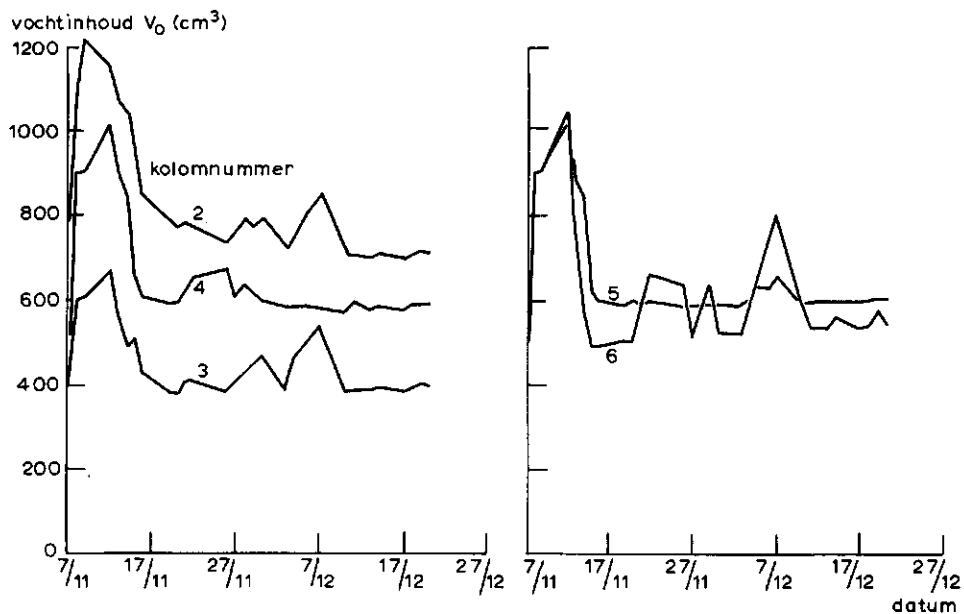


Fig. 2. Verloop van de vochtinhoud ( $V_0$ ) van de kolommen tijdens de proef

Tabel 2. Schema van toevoer van afvalwater en de berekende stroomsnelheden in de kolom ( $\bar{v}$  = het aantal  $\text{cm}^3$  per dag per  $\text{cm}^2$  kolomoppervlak;  $\bar{v}^* (= \bar{v}/\epsilon_w)$  = stroomsnelheid in de poriën)

Kolomnummer	Toevoer van afvalwater		Gemiddelde stroomsnelheid $\bar{v}$ cm/dag	Evenwichtsvochtgehalte $\epsilon_w$	Gemiddelde filter-snelheid $\bar{v}^*$ cm/dag
	$\text{cm}^3/\text{dag}$	$\text{cm}^3/\text{week}$			
2	50	250	0,455	0,156	2,91
3	50	250	0,455	0,213	2,13
4	50	250	0,413	0,185	2,23
5	70	350	0,578	0,191	3,02
6	90	450	0,743	0,173	4,29

Dagelijks werd het volume van het effluent uit de kolom gemeten. In dit effluent zijn de volgende analyses gedaan:

- a. dagelijks: pH, geleidbaarheid en Cl; hiervoor werd ongeveer 12 ml verbruikt, de rest van het effluent werd verzameld voor de uitgebreidere analyse (zie b);
- b. wekelijks: COD,  $\text{NH}_4$ -anorganisch,  $\text{NH}_4$ -totaal,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{PO}_4$ -totaal, Fe-totaal en hardheid; hiertoe werd het effluent verzameld en (gekoeld) bewaard tot het voor de analyses vereiste volume van 200 à 250 ml beschikbaar was (dit duurde ongeveer een week). Het uiteindelijke monster is dus een mengmonster.

De analyses, genoemd onder b, zijn uitgevoerd door de Stichting Waterlaboratorium-Oost te Doetinchem, waarbij de volgende methoden zijn aangehouden:

- a. COD : volgens NEN 3235; het monster wordt gedurende 2 uur gekookt met een bekende hoeveelheid kaliumdichromaat en zwavelzuur, waarna de overmaat dichromaat wordt teruggetitreerd met ferro-ammonium sulfaat (ferroïen als indicator);
- b.  $\text{NH}_4$ -anorganisch: volgens NEN 3235; het aanwezige anorganische ammonium wordt in alkalisch milieu over gedistilleerd als ammoniak en opgevangen in boorzuur, waarna het door titratie met verdund zoutzuur wordt bepaald;
- c.  $\text{NH}_4$ -totaal : volgens NEN 3235; hierbij wordt eerst de organisch gebonden stikstof volgens Kjeldahl omgezet in anorganisch ammonium, waarna door destillatie en titratie (als bij b) het totaal  $\text{NH}_4$ -gehalte wordt bepaald;
- d.  $\text{NO}_3$  : volgens NEN 1056; in zwavelzuur milieu wordt salicylzuur door nitraat genitreerd. De gevormde nitroverbinding is in alkalisch milieu intensief geel gekleurd en de kleursterkte kan spectrofotometrisch wordt bepaald;
- e.  $\text{PO}_4$ -totaal : volgens NEN 3235 (voorheen Ontwerp 83235); het monster wordt gedurende 30 min (onder terugvloeiing) gekookt met zwavelzuur en kaliumpersulfaat

(voor destructie van de organische fosfaten en polyfosfaten). Het ontstane orthofosfaat vertoont een blauwkleuring met ammoniummolybdaat en ascorbinezuur, waarna de kleursterkte kan worden gemeten;

- f. Fe-totaal : volgens NEN 1056; het aanwezig ijzer wordt met kaliumpersulfaat en zwavelzuur tot ferri-ijzer geoxydeerd, waarna het gehalte colorimetrisch wordt bepaald (kleuring met kaliumthiocyanaat);
- g. hardheid : volgens NEN 1056; de in het monster aanwezige calcium- en magnesiumionen worden getitreerd met natriumversenaat met eriochroomzwart T als indicator; de hardheid wordt uitgedrukt in duitse graden, waarbij  $1 \text{ meq (Ca + Mg)/l} = 2,8^{\circ}\text{DH}$ .

De verzamelmonsters werden bewaard bij  $4^{\circ}\text{C}$ , teneinde biologische reacties zoveel mogelijk te voorkomen; hiermee kon echter niet worden verhinderd dat in de monsters chemische oxydatie van ijzer optrad (tijdens het bijvullen van de monsterflesjes kon namelijk lucht in de fles toetreden). De oxydatie was zichtbaar als een bruin rood neerslag op de wand van het flesje. De Fe-analysecijfers zijn daarom tamelijk onbetrouwbaar en zullen met de nodige voorzichtigheid geïnterpreteerd moeten worden. Mogelijk zijn ook de  $\text{PO}_4$ -analysecijfers door deze Fe-oxydatie beïnvloed. Oxydatie van  $\text{Fe}^{2+}$  naar  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  gaat gepaard met een verlaging van de pH. Deze pH-daling is echter niet duidelijk merkbaar geweest en bedroeg hoogstens 0,1 tot 0,2 pH-eenheid (bij een gemiddelde pH = 5,7 à 5,8). Het is echter mogelijk dat de bij de oxydatie vrijgekomen  $\text{H}^+$ -ionen door andere verbindingen in de oplossing zijn weggenomen (b.v. door organische stoffen), zodat buffering kan optreden.

### 3. THEORETISCHE BESCHOUWINGEN OVER DOORBRAAKCURVEN

Voor het transport van een ion door een grondkolom kan de algemene stromingsvergelijking worden geschreven als (NIELSEN et al., 1972):



$$\epsilon_w \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[ D \frac{\partial c}{\partial x} \right] - \frac{\partial}{\partial x} [vc] + f_n(c, x, t) \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (1)$$

of, als D en v constant verondersteld worden, als:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D^* \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - v^* \frac{\partial c}{\partial x} + f_n^*(c, x, t) \quad (2)$$

waarin:

- $\epsilon_w$  = met water gevulde poriënvolume ( $\text{cm}^3 \cdot \text{cm}^{-3}$ )
- $c$  = concentratie ( $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3}$ )
- $D^*$  =  $D/\epsilon_w$  = effectieve dispersiecoëfficiënt ( $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ )
- $x$  = afstand (cm)
- $v^*$  =  $v/\epsilon_w$  = filtersnelheid ( $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ )
- $f_n^*(c, x, t) = f_n(c, x, t)/\epsilon_w$  = productie- en consumptietermen, veroorzaakt door dissolutie/precipitatie, ionuitwisseling, absorptie of biologische afbraak ( $\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ )

Indien geen rekening hoeft te worden gehouden met de productie- en consumptietermen, en de stromingsvergelijking dus alleen bestaat uit een dispersie- en massastromingsterm dan wordt, met de volgende voorwaarden (halfoneindig medium):

$$\begin{array}{lll} t = 0 & x > 0 & c = c_i \\ t > 0 & x = 0 & c = c_o \\ t > 0 & x \rightarrow \infty & c = c_i \end{array}$$

de oplossing (zie ook ROSE and PASSIOURA, 1971):

$$c = c_i + \frac{1}{2}(c_o - c_i) \left[ \operatorname{erfc}\left(\frac{x - v^*t}{2\sqrt{D^*t}}\right) + \exp\left(\frac{v^*x}{D^*}\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{x + v^*t}{2\sqrt{D^*t}}\right) \right] \quad (3)$$

Hierin is de laatste term een reflectieterm wegens het constant houden van  $c = c_o$  op  $x = 0$ . Met definiëring van de dimensiloze variabelen  $C_e = (c_e - c_i)/(c_o - c_i)$ ,  $T = v^*t/L$  en  $B = v^*L/D^*(c_e = \text{effluentconcentratie, } L = \text{lengte van de kolom})$  kan verg. (3) worden herschreven (voor  $x = L$ ) als:

$$C_e = \frac{1}{2} \left[ \operatorname{erfc} \left\{ \frac{\sqrt{B}}{2\sqrt{T}} (1 - T) \right\} + \exp(B) \operatorname{erfc} \left\{ \frac{\sqrt{B}}{2\sqrt{T}} (1 + T) \right\} \right] \quad (4)$$

Verg. (4) geldt voor een diepte  $x = L$  in een halfoneindige kolom. Voor een eindige kolom met lengte  $L$  is deze vergelijking niet juist, zeker niet voor kleine  $B$ -waarden. BRENNER (1962) heeft de exacte oplossing voor een eindige kolom beschreven, daarbij uitgaande van de randvoorwaarden:

$$\begin{array}{lll} t = 0 & 0 < x < L & c = c_i \\ t > 0 & x = 0 & v \cdot c - D \frac{\partial c}{\partial x} = v \cdot c_o \\ t > 0 & x = L & \frac{\partial c}{\partial x} = 0 \end{array}$$

BRENNER geeft numerieke waarden voor  $(1 - C_e)$  als functie van  $B$  en  $T$  in tabelvorm. Voor grote  $B$ -waarden blijkt het belang van de randvoorwaarden geringer en convergeert de Brenner-oplossing naar verg. (4) (zie tabel 3).

Tabel 3. Berekening van de reflectieterm uit ver. (4) bij verschillende  $B$ -waarden en vergelijking van de oplossingen van verg. (4) met de exacte Brenner-oplossing (alles voor  $T = 1$ )

B-waarde	Reflectieterm voor $T = 1$ $\frac{1}{2} \exp(B) \operatorname{erfc}(\sqrt{B})$	$C_e$ volgens verg. (4) voor $T = 1$	$C_e$ volgens Brenner bij $T = 1$
5	0,116	0,616	0,604
10	0,085	0,585	0,582
25	0,055	0,555	0,554
50	0,040	0,540	0,540
100	0,029	0,529	0,529
200	0,020	0,520	0,520
$\infty$	0	*)	0,500

\*) niet gedefinieerd voor  $T = 1$ ; voor  $B = \infty$  is  $C_e = 0$  als  $T < 1$  en  $C_e = 1$  als  $T > 1$  (discontinue functie)

Veelal worden doorbraakcurven grafisch weergegeven door  $C_e$  uit te zetten tegen  $T$ , of praktischer tegen  $V/V_0$ , immers

$$T = \frac{v^*t}{L} = \frac{vt}{\epsilon_w L} = \frac{Svt}{\epsilon_w SL} = \frac{V}{V_0}$$

waarin:

$V$  = totale effluentvolume ( $\text{cm}^3$ )

$V_0$  = totale vochtinhoud van de kolom ( $\text{cm}^3$ )

$S$  = oppervlak van de kolom ( $\text{cm}^2$ )

Bij afwezigheid van de reflectieterm in verg. (4) zou de relatieve concentratie  $C_e = 0,5$  zijn voor  $T = 1$ , dat wil zeggen als de vochtinhoud van de kolom juist één keer vervangen is ( $V/V_0 = 1$ ). Voor hoge  $B$ -waarden wordt de reflectieterm klein en zal  $C_e \approx 0,5$  worden voor  $T = 1$ .

In tabel 3 is de waarde van de reflectieterm berekend voor verschillende  $B$ -waarden en is de oplossing van verg. (4) vergeleken met de exacte oplossing van BRENNER (1962).

Indien er voor een bepaald ion sprake is van precipitatie, adsorptie of biologische afbraak dan zal het ion vertraagd door de kolom lopen; de doorbraakcurve verschijnt op een later moment.

In fig. 3 zijn schematisch een aantal voorbeelden van doorbraakcurves weergegeven:

- a. zonder consumptietermen: het verloop van de concentratie wordt alleen bepaald door de transporttermen (massastroming, dispersie en diffusie);
- b. met adsorptie: het ion loopt vertraagd door de kolom, hoewel de concentratie uiteindelijk oploopt tot de concentratie van het influent ( $c/c_0 \rightarrow 1$ ), dat wil zeggen dat de bezetting van het adsorptiecomplex in evenwicht is gekomen met de concentratie in het influent;
- c. met precipitatie: in de kolom vindt precipitatie plaats, doordat een ion uit het influent neerslaat met een in de grond aanwezige ion (voorb.:  $\text{PO}_4$  slaat neer met  $\text{Fe}$  uit de grond). Er zijn twee gevallen te onderscheiden, namelijk:

- c1. het co-ion in de bodem is in onbeperkte voorraad aanwezig, zodat voortdurend precipitatie plaats vindt, en
- c2. het co-ion in de bodem is slechts beperkt voorradig; nadat het co-ion volledig is neergeslagen lost het neerslag weer op (door uitspoeling van het co-ion). Dit oplossen geeft aanleiding tot verhoogde concentraties van het beschouwde ion ( $c/c_0 > 1$ ) in het effluent totdat uiteindelijk (als  $c/c_0 = 1$ ) het precipitaat volledig is opgelost en uitgespoeld;
- d. met biologische afbraak: door microbiologische activiteit in de kolom wordt de concentratie verlaagd (voorb.: afbraak van organische stoffen, denitrificatie en nitrificatie van N-verbindingen). Het is mogelijk dat deze microbiologische activiteit aanvankelijk gering is en pas in een later stadium belangrijk wordt. Dit is het gevolg van een aanpassingsproces (lag fase) waarbij de bacterieel enzymen induceert voor de afbraak van het toegevoegde substraat (enzyminductie).

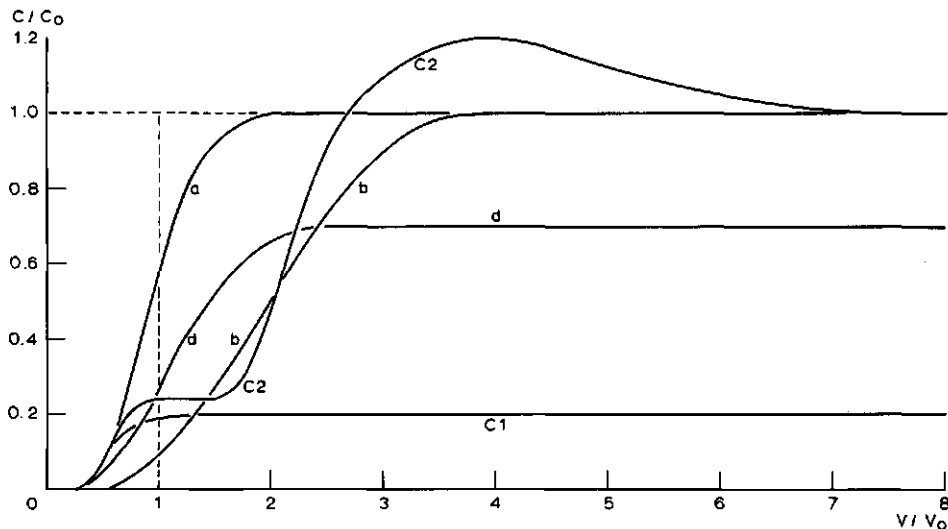


Fig. 3. Enkele voorbeelden van doorbraakcurven:  
 a. dispersie, b. dispersie + adsorptie, c1. dispersie + precipitatie (onbeperkte voorraad van het co-ion),  
 c2. dispersie + precipitatie (beperkte voorraad van het co-ion), d. dispersie + biologische afbraak

Uit de doorbraakcurven is te berekenen hoe groot de totale adsorptie (A), precipitatie (P) of afbraak (Q) in de kolom geweest is, namelijk als het verschil in oppervlak onder de curve zonder consumptietermen (curve a) en de curven met consumptietermen (resp. curve b, curve c1/c2 en curve d), ofwel in formule:

$$\text{adsorptie} \quad : A = V_o c_o \int_0^T [C_e^{(a)} - C_e^{(b)}] dT \quad (\text{mg})$$

$$\text{precipitatie} \quad : P = V c_o \int_0^T [C_e^{(a)} - C_e^{(c1)} \text{ of } (c2)] dT \quad (\text{mg})$$

$$\text{biologische afbraak: } Q = V c_o \int_0^T [C_e^{(a)} - C_e^{(d)}] dT \quad (\text{mg})$$

De snelheid van precipitatie ( $\frac{dP}{dt}$ ), respectievelijk afbraak ( $\frac{dQ}{dt}$ ) per volume-eenheid grond is te berekenen zodra  $C_e^{(a)} - C_e^{(c1)} \text{ of } (c2)$  respectievelijk  $C_e^{(a)} - C_e^{(d)}$  constant is geworden:

$$\text{precipitatiesnelheid: } \frac{dP}{dt} = \frac{v^*}{L} \epsilon_w c_o [C_e^{(a)} - C_e^{(c1)} \text{ of } (c2)] \quad (\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$\text{afbraaksnelheid} \quad : \frac{dQ}{dt} = \frac{v^*}{L} \epsilon_w c_o [C_e^{(a)} - C_e^{(d)}] \quad (\text{mg} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})$$

waarbij  $L/v^*$  de verblijftijd in de kolom is.

#### 4. RESULTATEN

##### 4.1. Dispersie

De hydrodynamische dispersie van een opgeloste stof doet zich voor bij stroming van een oplossing door een poreus medium. Dit is een gecompliceerd proces, dat wordt veroorzaakt door de heterogeniteit van het poriënstelsel in de bodem (FRISSEL and POELSTRA, 1967). Bij stroming van een oplossing door een (heterogeen) poreus medium

vindt de stroming plaats via grotere poriën (met grote snelheid) en kleinere poriën (met geringe snelheid). Dit betekent dat in een kolom het front van de opgeloste stof via de grote poriën sneller naar beneden doordringt dan via de kleine poriën. Een deel van het poriënstelsel kan bovendien bestaan uit zogenaamde 'dead end pores' (niet-doorlopende poriën) waarin de opgeloste stof alleen via diffusie kan doordringen. Deze onregelmatige stroming heeft tot gevolg dat het front van de opgeloste stof, dat als een 'blokfront' de kolom ingaat, vervlakt en als een breed, diffuus front de kolom verlaat. Dit effect wordt de hydrodynamische dispersie genoemd en is, qua effect, geheel vergelijkbaar met diffusie, aangezien in beide gevallen een nivellering van concentratieverschillen optreedt. Meestal worden de effecten van dispersie en diffusie dan ook tezamen beschouwd.

De hydrodynamische dispersie treedt dus alleen op als er sprake is van massastroming, en blijkt een functie te zijn van de stroomsnelheid van de oplossing. Dit verband is weergegeven in fig. 4 naar meetgegevens betreffende de dispersie van Cl van NIELSEN and BIGGAR (1962, 1963).

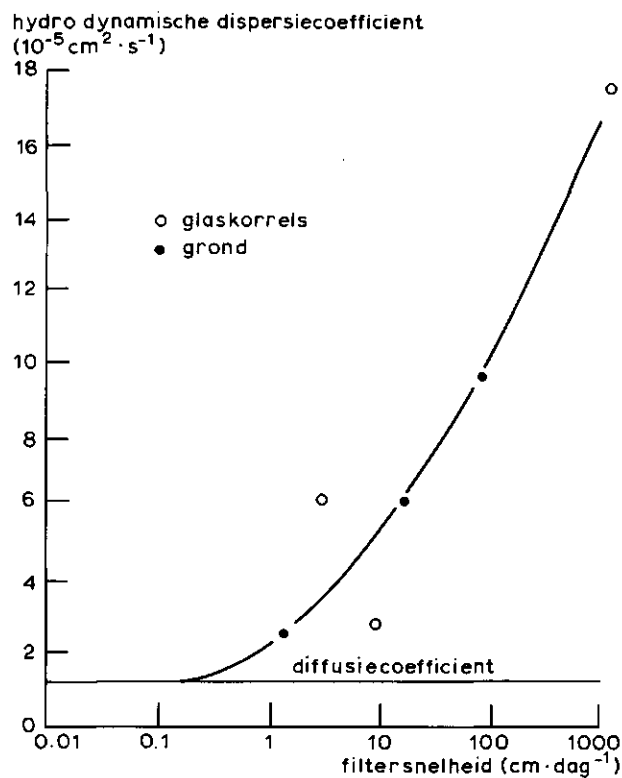


Fig. 4. Relatie tussen de hydrodynamische dispersiecoëfficiënt en de filtersnelheid (NIELSEN et al., 1972 pag. 124)

Door KIRDA et al (1973) is, aan de hand van hun experimenten, de volgende relatie gegeven ( $D_{dif}$  is de moleculaire diffusiecoëfficiënt):

$$D^* = D_{dif} + 0,545(v^*)^{1,355} \quad (r = 0,961)$$

Bij hogere stroomsnelheden wordt het effect van  $D_{dif}$  verwaarloosbaar.

In fig. 5 zijn de doorbraakcurven weergegeven voor de verschillende kolommen als functie van het effluentvolume  $V$ . Aangezien het  $Cl^-$  ion niet deelneemt aan adsorptie-, precipitatie- en afbraakprocessen, wordt de vorm van de doorbraakcurve hier uitsluitend bepaald door diffusie- en dispersieverschijnselen.

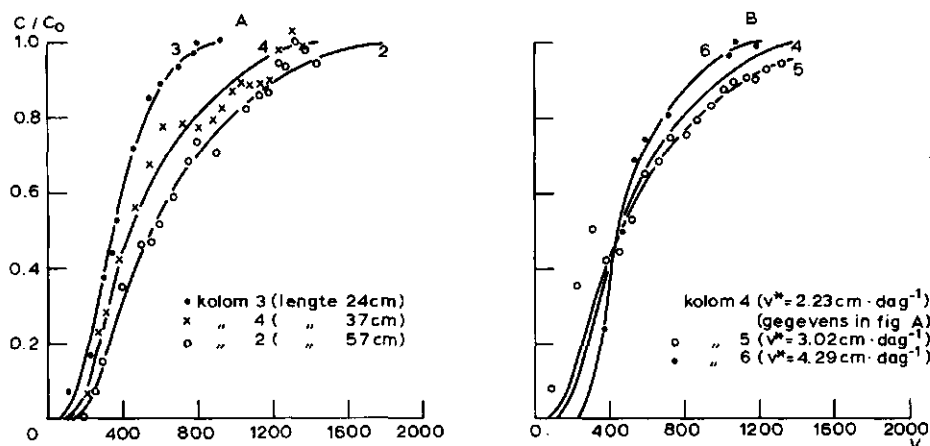


Fig. 5.  $Cl^-$ -doorbraakcurven: A. bij gelijke filtersnelheid ( $v^* = 2,13$  à  $2,91 \text{ cm} \cdot \text{dag}^{-1}$ ) en verschillende kolomlengte, B. bij gelijke kolomlengte ( $L = 36$  à  $37 \text{ cm}$ ) en verschillende filtersnelheden

Naarmate de kolom langer is (kolom 2 > kolom 4 > kolom 3), zal - bij gelijke stroomsnelheid - het front meer vervlakken door de langere verblijftijd in de kolom (fig. 5A). Bij kolommen van gelijke lengte (fig. 5B) zal de dispersiecoëfficiënt het grootst zijn in de kolom met de hoogste stroomsnelheid (kolom 6). Aangezien echter de verblijftijd in deze kolom korter is, kan het effect op de doorbraakcurve weer deels of geheel worden opgeheven.

Zoals reeds bij de theoretische beschouwing is aangegeven is het

gebruikelijker de doorbraakcurve uit te zetten tegen de dimensieloze grootheid  $V/V_0 (= T)$ . Dit is gedaan in fig. 6.

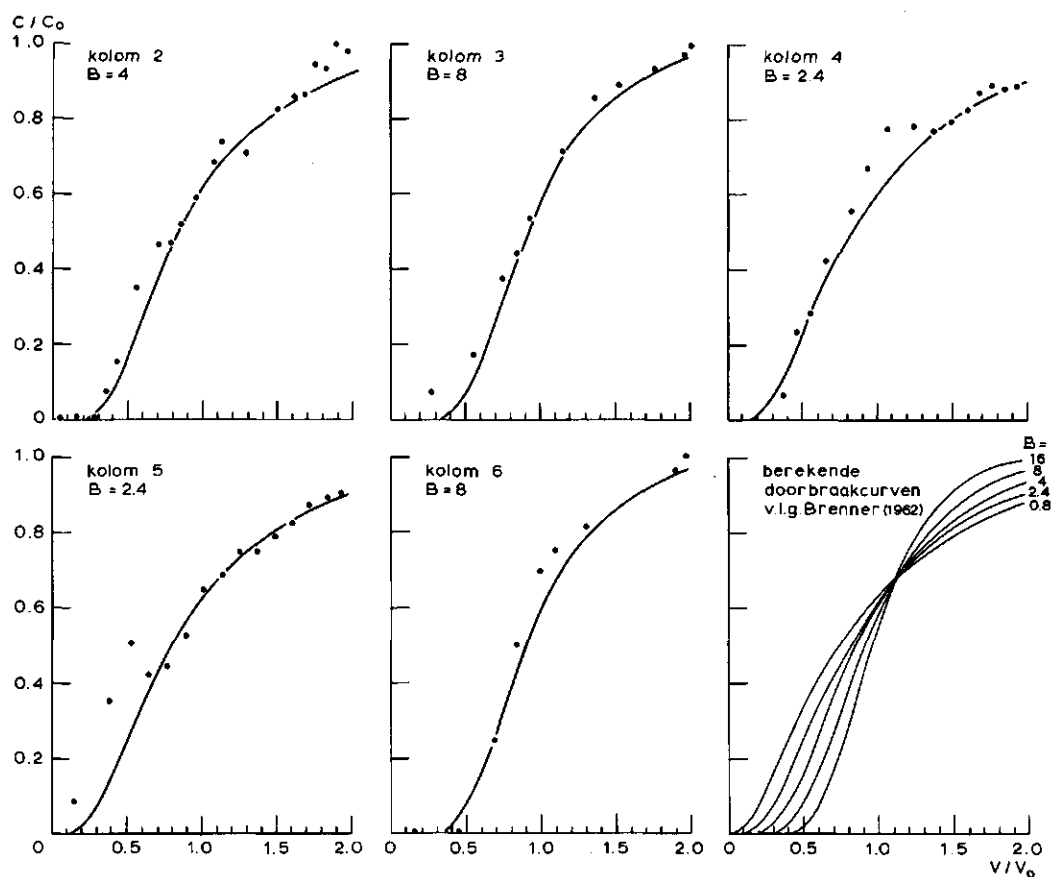


Fig. 6. Vergelijking van de Cl-concentraties in het effluent met de volgens Brenner berekende doorbraakcurven (getrokken lijnen) Voor elke kolom is de op het oog best passende Brenner-lijn ingetekend; de bijbehorende B-waarde is vermeld ( $\uparrow$  concentratieverandering van het influent;  $\uparrow$  Kerst-periode)

De meetgegevens zijn te vergelijken met de door BRENNER (1972) (in tabelvorm) gegeven oplossingen, waarvan hier enkele grafisch zijn weergegeven. De best aansluitende curve is in de grafiek ingetekend. Uit de bijbehorende B-waarden is voor elke kolom de dispersiecoëfficiënt te berekenen (tabel 4).



Tabel 4. Berekening van de dispersiecoëfficiënten uit de gevonden B-waarden

Kolomnummer	B-waarde (best aansluitende curve)	$\bar{v}^*$ cm.s <sup>-1</sup>	$D^*(= \frac{v^*L}{B})$ cm <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup>
2	4	$3,37 \times 10^{-5}$	$4,80 \times 10^{-4}$
3	8	$2,47 \times 10^{-5}$	$0,74 \times 10^{-4}$
4	2,4	$2,58 \times 10^{-5}$	$3,97 \times 10^{-4}$
5	2,4	$3,50 \times 10^{-5}$	$5,20 \times 10^{-4}$
6	8	$4,97 \times 10^{-5}$	$2,28 \times 10^{-4}$

Er is hier geen sprake van een relatie tussen de gemiddelde stroomsnelheid  $\bar{v}^*$  en de dispersiecoëfficiënt; waarschijnlijk zijn de verschillen in stroomsnelheid hiervoor ook te gering. De verschillen in de dispersiecoëfficiënten worden hoogst waarschijnlijk veroorzaakt door een verschillende pakking in de kolom (hieraan is bij het vullen van de kolommen geen speciale aandacht besteed). Overigens zijn de verschillen - als kolom 3 buiten beschouwing wordt gelaten - niet zo groot, de dispersiecoëfficiënt ligt dan in de orde van  $2,28 \text{ à } 5,20 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ( $= 19,7 \text{ à } 44,9 \text{ cm} \cdot \text{dag}^{-1}$ ). Gezien de vrij lage stroomsnelheden is deze dispersiecoëfficiënt zeer hoog. Volgens de in fig. 4 weergegeven gegevens van NIELSEN and BIGGAR (1962, 1963) zou deze ongeveer een factor 10 lager moeten zijn. FRISSEL et al (1970) geven de dispersiefactor  $\Delta_d (= D^*/v^*)$  voor een drietal gronden: voor zandgrond en kleigrond is  $\Delta_d = 0,7 \text{ à } 0,8 \text{ cm}$ , voor loessgrond is  $\Delta_d = 6 \text{ cm}$ . In het hier beschreven experiment is  $\Delta_d = 3 \text{ à } 15 \text{ cm}$ , dus aanzienlijk hoger. Het is zeer wel mogelijk dat het niet-continu toevoeren van het afvalwater hier de oorzaak van is. Direct na toevoering treden hoge filtersnelheden op, waarna na enige tijd de filtersnelheid weer zeer laag wordt. Bij (een overigens geheel willekeurige) aanname dat de filtersnelheid na een periodieke toevoering van afvalwater exponentieel afneemt met de tijd, kan  $v^*$  uitgedrukt worden als:

$$v^* = v_0^* e^{-\alpha t} \quad (5)$$

waarbij  $v_0^*$  de maximale filtersnelheid direct na toevoeging ( $t = 0$ ) voorstelt. De tot hiertoe gebruikte gemiddelde filtersnelheid  $\bar{v}^*$  is dan

$$\bar{v}^* = \frac{1}{t_p} \int_0^{t_p} v^* dt = \frac{v_0^*}{\alpha t_p} (1 - e^{-\alpha t_p}) \quad (6)$$

De gemiddelde filtersnelheid  $\bar{v}^*$  is bekend (zie tabel 2) en bedraagt ongeveer  $3 \text{ cm.dag}^{-1}$ . Bij dagelijks toedienen is  $t_p = 1$  (dag). Met de veronderstelling dat  $v^*$  aan het eind van de periode  $t_p$  zeer laag zal zijn (b.v.  $< 0,01 v_0^*$ ) blijkt de waarde voor  $\alpha$  groter dan 4 te zijn. In dat geval kan de term  $(1 - e^{-\alpha})/\alpha$  benaderd worden met  $1/\alpha$ . Bij toevoeging bleek het afvalwater zeer snel in de kolom te dringen, namelijk 50 ml in ongeveer 5 à 10 min., dat wil zeggen  $v_0^* \approx 500 \text{ à } 900 \text{ cm.dag}^{-1}$ . Met de hier genoemde gegevens kan  $\alpha$  uit vergelijking (6) worden opgelost en bedraagt dan  $160 \text{ à } 300 \text{ dag}^{-1}$ .

Bij aanname van de volgende relatie tussen de dispersiecoëfficiënt en de stroomsnelheid (diffusie verwaarloosd):

$$D^* = a(v^*)^n \quad (7)$$

blijken er twee mogelijkheden om  $D^*$  te berekenen, namelijk uit de gemiddelde stroomsnelheid  $\bar{v}^*$  of uit de werkelijke stroomsnelheid  $v^*$ . In het eerste geval bedraagt de gemiddelde dispersiecoëfficiënt (met verg. (6)):

$$\bar{D}_1^* = \frac{D_0^*}{\alpha^n t_p^n} (1 - e^{-\alpha t_p})^n \quad (8)$$

waarin  $D_0^* = a(v_0^*)^n$  de maximale dispersiecoëfficiënt voor  $t = 0$  voorstelt. In het tweede geval, uitgaande van de werkelijke stroomsnelheid (verg. (5)) bedraagt de gemiddelde dispersiecoëfficiënt:

$$\begin{aligned}\bar{D}_2^* &= \frac{a}{t_p} \int_0^{t_p} (v_o^* e^{-\alpha t})^n dt \\ &= \frac{D_o^*}{\alpha n t_p} (1 - e^{-\alpha n t_p})\end{aligned}\quad (9)$$

De verhouding tussen beide dispersiecoëfficiënten is dus:

$$\frac{\bar{D}_2^*}{\bar{D}_1^*} = \frac{\alpha^{n-1} t_p^{n-1}}{n} \frac{(1 - e^{-\alpha n t_p})}{(1 - e^{-\alpha t_p})^n} \quad (10)$$

Volgens KIRDA et al (1973) is  $n = 1,355$ ; hiervoor is  $\alpha$  reeds geschat op  $160 \text{ à } 300 \text{ dag}^{-1}$ . Met  $t_p = 1 \text{ dag}$  blijkt dan de gemiddelde dispersiecoëfficiënt op basis van een exponentiële snelheidsverdeling ( $\bar{D}_2^*$ ) 4,4 à 5,6 maal groter te zijn dan de gemiddelde dispersiecoëfficiënt op basis van de gemiddelde stroomsnelheid ( $\bar{D}_1^*$ ).

Is het verband tussen  $D^*$  en  $v^*$  lineair ( $n = 1$ ), dan is de verhouding (verg. 10) gelijk aan 1, dat wil zeggen de gemiddelde dispersiecoëfficiënt wordt niet beïnvloed door de wijze van toedienen van het water. Is  $n < 1$  dan wordt de verhouding kleiner dan 1. Afhankelijk dus van de relatie  $D^* - v^*$  zal het dispersie-effect bij periodieke watergiften toenemen ( $n > 1$ ), gelijk blijven ( $n = 1$ ) of afnemen ( $n < 1$ ).

In fig. 6 wordt de vorm van de doorbraakcurve bepaald door  $B$ , welke was gedefinieerd als:

$$B = \frac{v^* L}{D^*}$$

Met de relatie  $D^* = a(v^*)^n$  wordt dit:

$$B = \frac{L}{a} (v^*)^{1-n}$$

Voor  $n = 1$  verandert  $B$  en dus de vorm van de curve niet met de stroomsnelheid. Is  $n > 1$  dan neemt  $B$  af met toenemende  $v^*$  (de curve

gaat vlakker verlopen); is  $n < 1$  dan neemt B toe met toenemende  $v^*$  (de curve gaat steiler verlopen).

In feite is de stroomsnelheidsverdeling bij periodieke watergiftten nog veelgecompliceerder dan hierboven is aangenomen. Het voorbeeld illustreert echter duidelijk, dat bij een exponentieel verband tussen de dispersiecoëfficiënt en de filtersnelheid (met  $n > 1$ ), de dispersiecoëfficiënt bij periodieke watergiftten veel hoger kan worden, dan men op basis van de gemiddelde filtersnelheid zou verwachten.

Een andere oorzaak voor de hoge dispersiecoëfficiënten is gelegen in het feit dat de kolommen in dit experiment niet met water waren verzadigd. Volgens NIELSEN and BIGGAR (1961, 1962) wordt de dispersiecoëfficiënt groter naarmate het vochtgehalte meer afwijkt van verzadiging (dit zou wel een factor 3 à 4 kunnen schelen). Naarmate het vochtgehalte lager is zou het percentage 'stagnerend water' toenemen. Dit stagnerende water doet niet mee aan de stroming en fungeert als een 'sink' voor de ionen in oplossing. Het gevolg is dat het ion eerder 'doorbreekt', maar dat het langer duurt voor de waarde  $c/c_0 = 1$  is bereikt. Dat dit percentage stagnerend water (in zgn. 'dead end pores') in dit experiment groot is geweest, blijkt uit berekeningen (zie 4.2.6).

#### 4.2. Adsorptie, precipitatie en biologische afbraak

Bij de interpretatie van de doorbraakcurves is de doorbraakcurve voor Cl gebruikt als referentie, omdat bij dit ion alleen sprake kan zijn van dispersie. Afwijkingen ten opzichte van de Cl-curve moeten dus veroorzaakt zijn door andere processen, bijvoorbeeld adsorptie, precipitatie of biologische afbraak.

De meetgegevens geven over het algemeen geen vloeiend verloop van de concentratie te zien. Dit heeft de volgende oorzaken:

- mengmonsters geven slechts de gemiddelde concentratie van de voorafgaande periode (N.B. hiermee is rekening gehouden bij het grafisch weergeven van de meetgegevens);
- tijdens het bewaren van de mengmonsters is oxydatie (met name van Fe) opgetreden;

Tabel 5. Samenstelling van het gebruikte afvalwater

Component	Eerste hoeveelheid	Tweede hoeveelheid
COD mg/l	72 350	35 200
NH <sub>4</sub> -totaal mg/l	2 868	1 235
NH <sub>4</sub> -anorg. mg/l	2 340	980
NO <sub>3</sub> mg/l	15	< 1
PO <sub>4</sub> -totaal mg/l	48	26
Fe -totaal mg/l	1 630	930
Hardheid °DH	664	310
Cl mg/l	5 211	4 160
pH	5,9	6,1

- de samenstelling van het afvalwater is niet constant gebleven tijdens de proef, enerzijds door bezinking van zwevende bestanddelen, anderzijds doordat later (zie ↑ in de fig. 7, 8 en 10) een tweede hoeveelheid afvalwater moest worden gebruikt, die qua samenstelling duidelijk afweek van de eerste hoeveelheid (zie tabel 5; N.B. de relatieve concentraties van de tweede hoeveelheid zijn in de grafieken aangegeven);
- de periodieke toevoer van afvalwater aan de kolommen heeft de resultaten vrijwel zeker beïnvloed; in de Kerstperiode is gedurende 20 dagen geen afvalwater gegeven, zodat in die periode de afbraak- en precipitatieprocessen versterkt tot uiting kunnen komen in de concentratie (N.B. deze periode is in de grafieken met ↑ aangeduid).

Als gevolg van de opgesomde onvolkomenheden, moeten de resultaten met de nodige voorzichtigheid worden geïnterpreteerd. Desalniettemin kunnen uit de gegevens van dit eerste experiment wel enkele conclusies worden getrokken.

#### 4.2.1. Zuurgraad

In fig. 7 is het verloop van de pH in het effluent weergegeven. Aangezien alle kolommen een identiek verloop te zien geven, zijn hier slechts twee curven weergegeven. Na het doorspoelen van de grond met gedestilleerd water blijkt de pH in het effluent aanvankelijk vrij hoog (ca. pH 7,5). Zodra het Cl-ion doorbreekt begint ook de pH snel te dalen tot pH 5,2 à 5,4, waarna een geleidelijke oploop plaats vindt tot uiteindelijk een waarde van pH 5,7 à 5,9 is bereikt. Vermoedelijk is de aanvankelijke daling van de pH tot beneden het uiteindelijke niveau te wijten aan oxydatie (van Fe) in de kolom. Het toegevoegde gedestilleerde water (voor bevochtiging van de kolommen) is zuurstofhoudend en waarschijnlijk is deze zuurstof nog niet geheel verwijderd door het N<sub>2</sub> gas bij de aanvang van de eigenlijke proef. De pH van het effluent tendeert bij de kolommen met kortere verblijftijden naar een iets hogere waarde (5,8 à 5,9) dan bij de kolommen met langere verblijftijd (5,7 à 5,8). De oorzaak voor dit verschijnsel is niet bekend. Misschien moet hier gedacht worden aan de vorming van organische zuren bij de anaerobe gistingsprocessen (onvolledige afbraak).

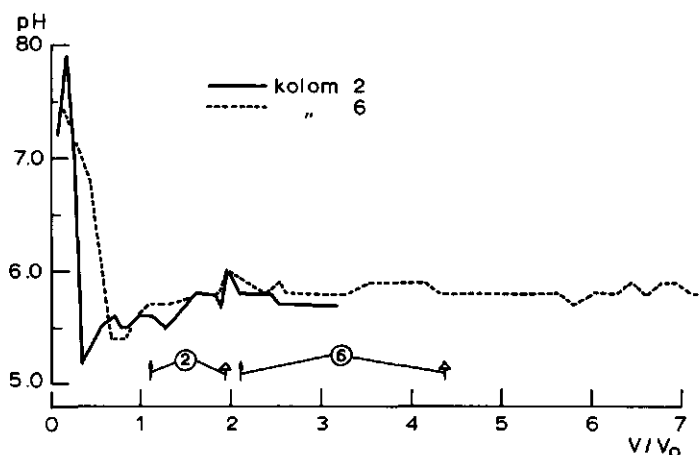


Fig. 7. pH-verloop in het effluent van een tweetal kolommen

(↑ concentratieverandering van het influent; ↑ Kerstperiode)

#### 4.2.2. Chemisch zuurstofverbruik

Een afwijking van de COD-doorbraakcurve ten opzichte van de Cl-curve kan veroorzaakt worden door adsorptie van organische stoffen in de bodem, door achterblijven van zwevende organische bestanddelen in het bodemfilter of door biologische afbraak van de organische stoffen. Deze biologische afbraak kan plaatsvinden in aëroob milieu of in veel mindere mate ook in anaëroob milieu. De kolommen werden in dit experiment anaëroob gehouden met behulp van stikstofgas. Biologische afbraak kan dus alleen plaatsvinden door middel van anaërobe gistingsprocessen, waarbij gasvormige produkten als  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  en  $\text{H}_2$  worden gevormd. Naarmate de verblijftijd in de kolom langer is kan deze afbraak meer effect hebben op de concentraties in het effluent van de kolom.

In kolom 3, 5 en 6 valt de COD-doorbraakcurve (fig. 8) praktisch samen met de Cl-curve (verblijftijden resp. 11,2; 11,8 en 8,6 dagen). Biologische afbraak is hier dus nauwelijks van betekenis. Ook de filterwerking van de grond heeft vrijwel geen effect gehad. Bij langere verblijftijden, zoals in kolom 4 en 2 (verblijftijd resp. 16,5 en 19,6 dagen) blijkt de COD-curve iets meer af te wijken van de Cl-curve, vooral in kolom 2. Dat de verblijftijd in de kolom maatgevend is voor afname van de COD-concentratie blijkt ook uit de eerste analysegegevens na de Kerstperiode (extra verlenging van de verblijftijd met 20 dagen). Bij alle kolommen is de COD in dit eerste monster aanzienlijk lager, ook als in aanmerking wordt genomen dat de COD van de tweede hoeveelheid afvalwater lager is dan van de eerste hoeveelheid.

De totale hoeveelheid COD (uitgedrukt in mg) die is achtergebleven in de kolom is berekend als de hoeveelheid toegevoegd minus de hoeveelheid in het effluent. Deze achtergebleven hoeveelheid is uitgedrukt als percentage van de totaal toegevoegde hoeveelheid en vergeleken met het op dezelfde wijze berekende percentage voor Cl (dit is beschouwd als het percentage aanwezig in de bodemoplossing). De berekende gegevens zijn vermeld in tabel 6.

Vergelijking van kolom 2, 3 en 4 laat zien, dat naarmate de kolom langer is (langere verblijftijd) meer organisch materiaal is afgebroken. Opvoering van de toegevoerde hoeveelheid (kolom 5 en 6) doet

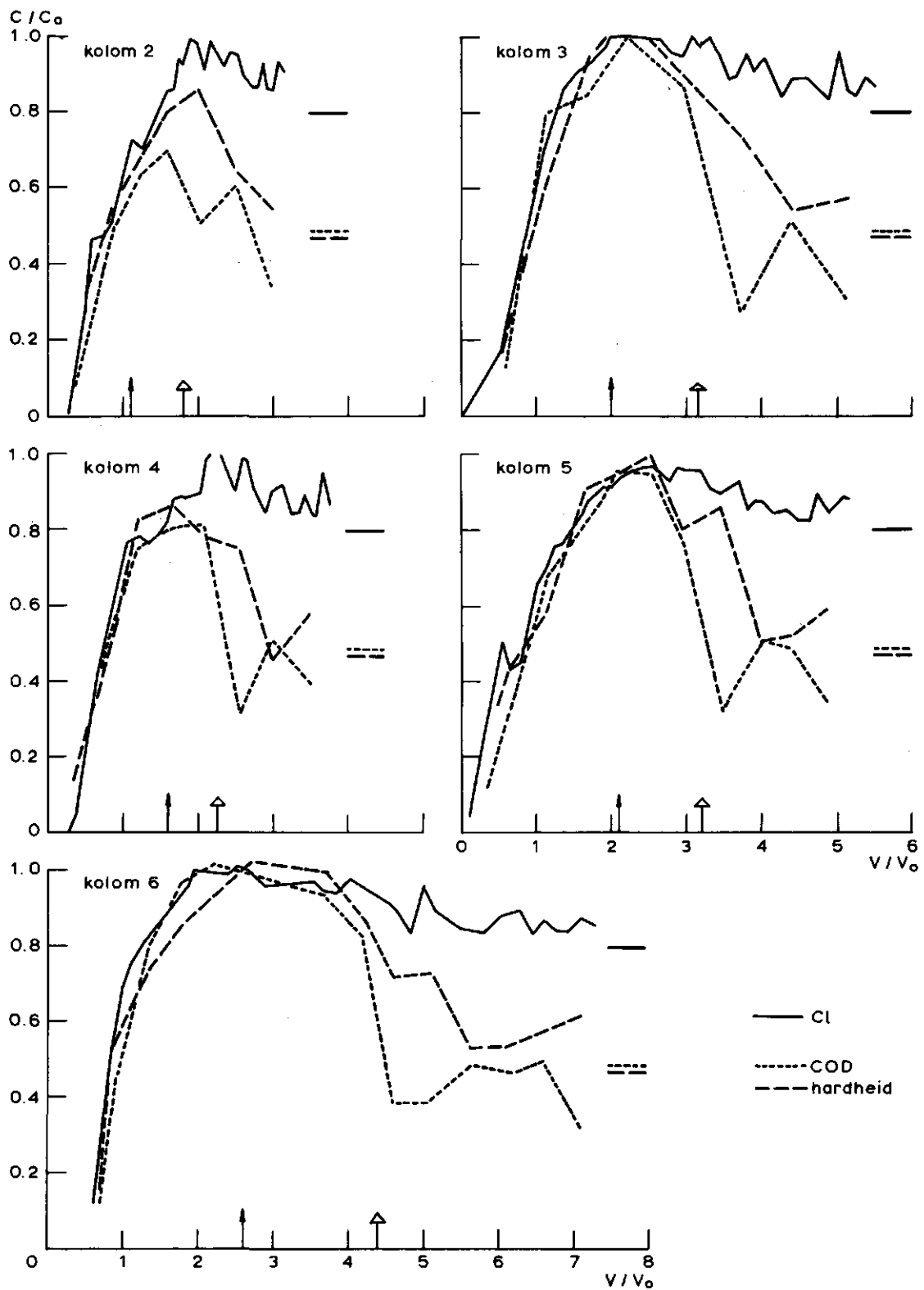


Fig. 8. Verloop van COD en hardheid in het effluent, in vergelijking met de Cl-concentratie (concentratieverandering van het influent;  $\uparrow$  Kerst-periode).



Tabel 6. Biologische afbraak, adsorptie, etc. van organische stoffen in de kolommen (gemeten als mg O<sub>2</sub>-verbruik)

Kolom- nr	Totaal toegevoegd (mg)	Achtergebleven in kolom		Achter- gebleven Cl in % van toegevoegd	Afbraak, adsorptie en precipitatie	
		mg	%		%	mg
2	112 635	38 187	33,9	21,9	12,0	13 516
3	112 635	23 000	20,4	13,7	6,7	7 547
4	112 635	32 244	28,6	18,8	9,8	11 038
5	155 225	32 467	20,9	13,4	7,4	11 487
6	202 743	23 645	11,7	7,1	4,6	9 326

de totale afbraak niet toenemen. Dit wijst op een proces, waarvoor tijd benodigd is. De procentuele afbraak is dan ook lager in kolom 5 en 6. Bij het uitzetten van de afbraak (in % van de toegevoegde hoeveelheid) tegen de verblijftijd, blijkt er een duidelijk verband te zijn (fig. 9).

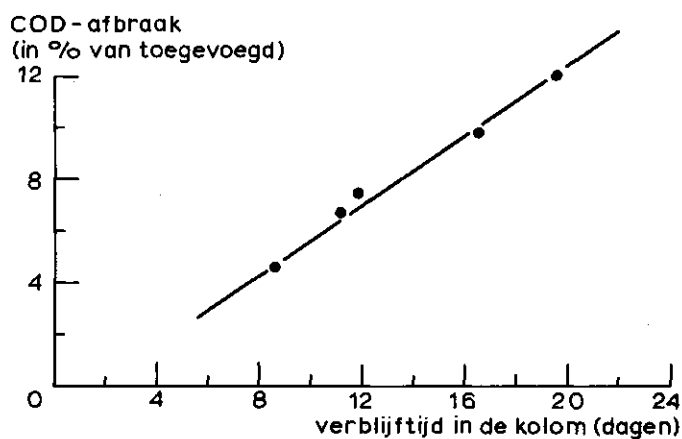


Fig. 9. Relatie tussen het afbraakpercentage voor organische verbindingen (gemeten als COD-afname) en de verblijftijd in de kolom

Het is nu mogelijk de afbraak per volume-eenheid grond te berekenen. Deze blijkt vrijwel constant te zijn en bedraagt voor de kolommen 2 tot en met 6 respectievelijk 3,02; 4,02; 3,46; 3,72 en 2,93 mg O<sub>2</sub> per cm<sup>3</sup> grond. Aangezien de proefperiode 84 dagen duurde is de afbraaksnelheid dus ongeveer 3,5 - 4,8 x 10<sup>-2</sup> mg O<sub>2</sub>.cm<sup>-3</sup>.dag<sup>-1</sup>.

De helling van de lijn in fig. 9 wordt bepaald door de afbraaksnelheid ( $\gamma$ ), het vochtgehalte van de grond ( $\epsilon_w$ ) en de concentratie ( $c_o$ ) van het afvalwater. Dit blijkt uit:

$$\begin{aligned} \text{\%-afbraak} &= \frac{\text{afbraak}}{\text{totaal toegevoegd}} \times 100 \% \\ &= \frac{\gamma L}{v c_o} \times 100 \% \\ &= \frac{\gamma}{\epsilon_w c_o} \times \text{verblijftijd} \times 100 \% \quad (11) \end{aligned}$$

De afbraaksnelheid (mg.cm<sup>-3</sup>.dag<sup>-1</sup>) mag waarschijnlijk constant verondersteld worden bij voldoende hoge c<sub>o</sub>. Voor lage c<sub>o</sub>-waarden wordt q mogelijk een functie van c<sub>o</sub>.

De in fig. 9 weergegeven afbraakpercentages zijn hoger dan de volgens verg. (11) berekende percentages. Dit wordt veroorzaakt door het reeds genoemde 'Kersteffect' (20 dagen op een totale periode van 84 dagen). De verblijftijd wordt daardoor ca. 23 % hoger dan berekend uit  $\bar{v}$  (zie tabel 2). Na invoer van deze correctie blijken de afbraakpercentages te voldoen aan verg. (11).

Toepassing van verg. (11) op gegevens van LANCE et al (1973) blijkt voor  $\gamma$  de waarde 4,9 x 10<sup>-3</sup> mg O<sub>2</sub>.cm<sup>-3</sup>.dag<sup>-1</sup> op te leveren. Dit is belangrijk lager dan de boven berekende  $\gamma$ -waarde. LANCE et al werkten echter met het effluent van een rioolwaterzuiveringsinstallatie (COD = 50 mg/l, COD/ROD = 3,33), waarin vooral moeilijk afbreekbare organische stoffen aanwezig zullen zijn.

#### 4.2.3. Hardheid

Zoals uit fig. 8 blijkt lopen de ionen Ca en Mg (die de hardheid bepalen) ongeveer even snel door de kolommen als Cl. Afname van de hardheid is te verwachten als gevolg van adsorptie van Ca en Mg aan het geladen klei/humus-complex of als gevolg van precipitatie als slecht oplosbare verbindingen (b.v. Ca- en  $MgCO_3$ , in anaëroob milieu bij hoge  $CO_2$ -gehalten).

Bij berekening van de hoeveelheid Ca en Mg, die in de kolommen is achtergebleven, blijkt dat deze hoeveelheid procentueel minder is dan voor Cl. Dit lijkt alleen mogelijk als er aanvankelijk reeds Ca en Mg aanwezig is geweest in de kolom. De gegevens zijn vermeld in tabel 7. Ook experimentgegevens van DRENT (1973) wijzen op de mogelijkheid van zoutuitspoeling uit de grond.

Tabel 7. Adsorptie en precipitatie van Ca en Mg (hardheid) in de kolommen

Kolom- nr	Totaal toegevoegd*) (mg + Ca + Mg)	Achtergebleven in kolom		Achtergebleven in % van toegevoegd	Adsorptie/ precipitatie	
		mg	%		%	mg
2	6 895	1066	15,5	21,9	- 6,4	- 441
3	6 895	121	1,8	13,7	-11,9	- 821
4	6 895	936	13,6	18,8	- 5,2	- 356
5	9 506	422	4,4	13,4	- 9,0	- 856
6	12 412	-515	-4,1	7,1	-11,2	-1390

\*)  $2,8^{\circ}DH = 1 \text{ meq (Ca + Mg)/l} \approx 19 \text{ mg (Ca + Mg)/l}$  (aanname: 90 % Ca + 10 % Mg)

Adsorptie is nauwelijks te verwachten in dit humusarme Veluwe-zand. Precipitatie in de vorm van carbonaten treedt alleen op als de  $CO_2$ -gehalten voldoende hoog zijn. Doordat zowel aan de bovenzijde als aan de onderzijde de  $CO_2$ -gehalten nihil bleven als gevolg van

het  $N_2$ -gas, zal bij deze vrij korte kolommen de gevormde  $CO_2$  relatief snel kunnen ontwijken, zodat de  $CO_2$ -gehalten in de grond waarschijnlijk laag blijven.

Een perkolatieproef met gedestilleerd water heeft aangetoond dat zelfs na doorspoeling van 1050 ml water ( $V_0 = 280$  ml) het geleidingsvermogen van het effluent nog steeds hoog is ( $290 \mu S/cm$  bij  $25^\circ C$ ), terwijl het geleidingsvermogen gedurende vrij lange tijd boven de  $350 \mu S/cm$  heeft gelegen (hoogst bereikte waarde  $560 \mu S/cm$ ). Dit betekent dat er zouten in de bodem aanwezig zijn, die tijdens het perkoleren in oplossing gaan. De uitspoeling van Ca en Mg kan hiermee, althans gedeeltelijk, worden verklaard. Helaas zijn in dit effluent naast de meting van het geleidingsvermogen geen andere analyses verricht.

#### 4.2.4. Anorganisch ammonium

Van het totaal  $NH_4$ -gehalte in het afvalwater is ongeveer 80 % anorganisch  $NH_4$  en 20 % is organisch gebonden stikstof. Deze verhouding verandert weinig (percentage anorganisch  $NH_4$  neemt iets af) tijdens het transport door de bodem. De doorbraakcurves zijn gegeven in fig. 10.

In anaëroob milieu kan de  $NH_4$ -concentratie afnemen door adsorptie of door opname in het celmateriaal van micro-organismen. De hoeveelheid  $NH_4$  die is achtergebleven in de kolom is weergegeven in tabel 8.

Uit de tabel blijkt dat het anorganisch ammonium gedeeltelijk is achtergebleven terwijl het totaal ammonium niet is achtergebleven. Hieruit zou kunnen worden geconcludeerd dat het anorganisch ammonium wel wordt geadsorbeerd en het organisch ammonium niet (er zou zelfs meer organisch  $NH_4$  vrijkomen dan aan de kolom is toegevoegd). De resultaten zijn echter zodanig dat geen redelijke verklaring voor deze cijfers is te geven. Indien er sprake zou zijn van adsorptie mag men verwachten dat de grootste hoeveelheid wordt geadsorbeerd in de langste kolom. Zou er sprake zijn van afbraak van N-houdende organische verbindingen, dan zou de verhouding  $NH_4$ -anorg./ $NH_4$ -totaal in het effluent groter moeten zijn dan in het afvalwater.

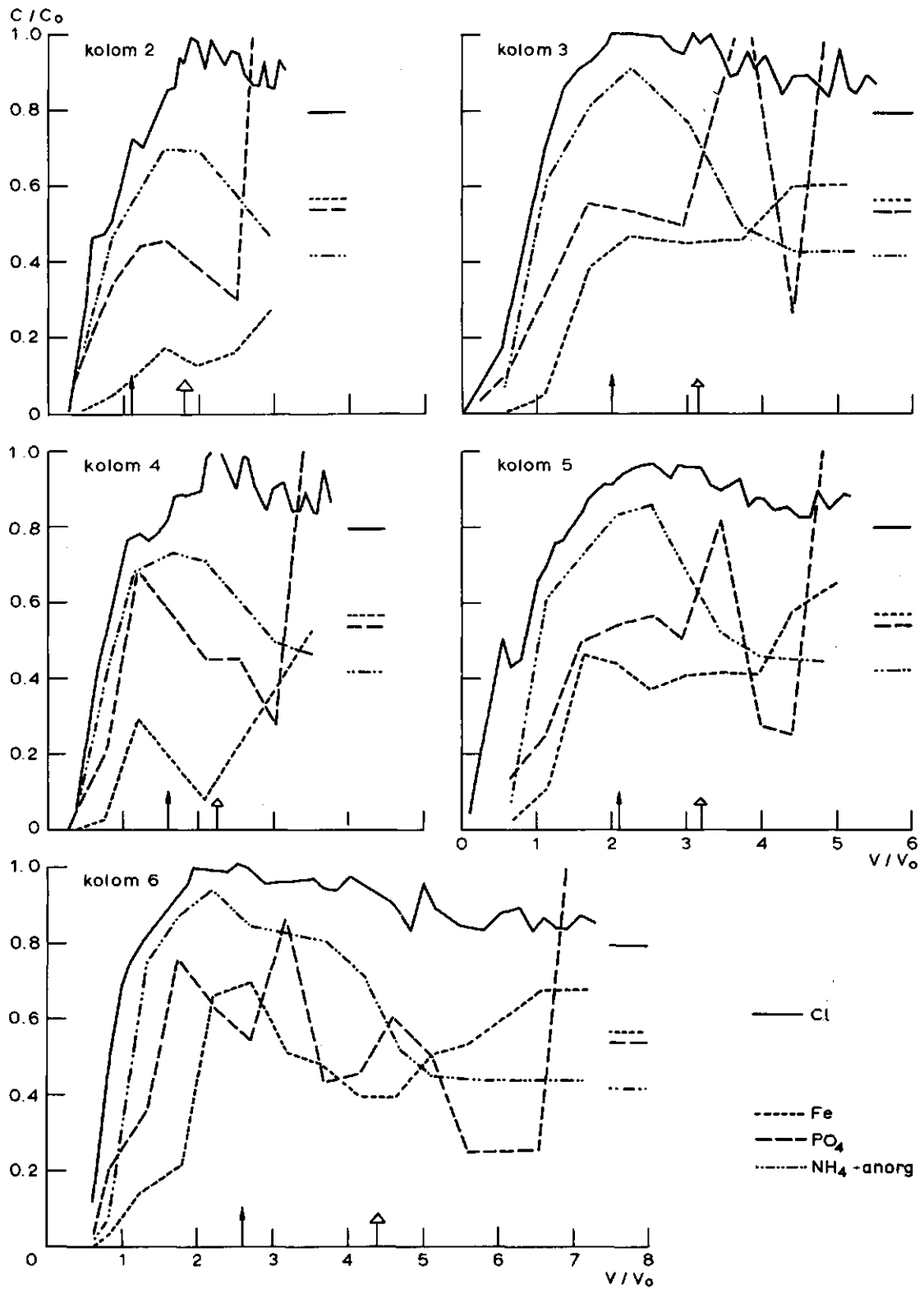


Fig. 10. Concentraties van Fe,  $PO_4$  en anorganisch  $NH_4$  in het effluent, in vergelijking met de Cl-concentratie (concentratieverandering van het influent;  $\uparrow$  Kerst-periode).

Tabel 8. Adsorptie, etc. van  $\text{NH}_4$  (in mg) in de kolommen

Kolom- nr	Toegevoegd (mg)		Achtergebleven in kolom				Achter- gebleven Cl in % van toegevoegd	Adsorptie, etc.			
	totaal $\text{NH}_4$	anorg. $\text{NH}_4$	totaal $\text{NH}_4$		anorg. $\text{NH}_4$			totaal $\text{NH}_4$		anorg. $\text{NH}_4$	
			mg	%	mg	%		%	mg	%	mg
	2	4247,7	3429,0	898,9	21,2	863,7		25,2	21,9	-0,7	- 30
3	4247,7	3429,0	466,8	11,0	587,0	17,1	13,7	-2,7	-115	3,4	117
4	4247,7	3429,0	724,0	17,0	791,3	23,1	18,8	-1,8	- 76	4,3	147
5	5860,3	4732,0	1070,3	18,3	1052,1	22,2	13,4	4,9	287	8,8	416
6	7645,8	6172,2	756,8	9,9	870,4	16,4	7,1	2,8	214	9,3	574

In hoeverre analysefouten hier een rol hebben gespeeld is moeilijk te beoordelen. Ook nitrificatie heeft mogelijk een rol gespeeld; het merendeel van de monsters bevatte < 1 mg  $\text{NO}_3/1$ , in enkele monsters (één analyseserie) is echter een  $\text{NO}_3$ -gehalte van 20 à 50 mg/1 gevonden (van kolom 2 t/m 5 één monster, van kolom 6 twee monsters). Onder aërobe omstandigheden is vooral nitrificatie oorzaak van de afname van de  $\text{NH}_4$ -concentratie (DE HAAN en BEUVING, 1972).

#### 4.2.5. Fosfaat

De fosfaatcijfers lijken zeer onbetrouwbaar. De concentraties in het effluent vertonen sterke schommelingen (zie fig. 10). De indruk bestaat dat het hier gaat om analysefouten. De analysecijfers van het laatste effluent van alle kolommen zijn extreem hoog (85-110 mg  $\text{PO}_4/1$ ) in vergelijking met de concentratie in het afvalwater (eerste hoeveelheid: 48 mg  $\text{PO}_4/1$ ; tweede hoeveelheid: 26 mg  $\text{PO}_4/1$ ). De berekeningen betreffende de hoeveelheid  $\text{PO}_4$ , die in de kolommen is geadsorbeerd of geprecipiteerd geven dan ook, vooral door deze extreme analysecijfers, een onjuist beeld. De grafieken (fig. 10) laten echter zien dat de doorbraakcurve voor  $\text{PO}_4$  zeer duidelijk achterblijft vergeleken met Cl-doorbraakcurve. Het lijkt erop - afgezien van de extreme analysecijfers - dat  $c/c_0$  niet de waarde 1 bereikt, waaruit de

conclusie kan worden getrokken, dat het hier vooral gaat om precipitatie en dat adsorptie geen belangrijke rol speelt. Dit is ook het meest waarschijnlijk (zie DE HAAN en BEUVING, 1972), aangezien  $PO_4^-$ -ionen alleen geadsorbeerd kunnen worden aan positief geladen bodemdeeltjes (chemisorptie), een proces dat althans in zandgronden te verwaarlozen is. Precipitatie van  $PO_4^-$ -ionen is mogelijk in de vorm van Fe-, Al- en Ca-fosfaten. Met name onder aërobe omstandigheden zijn de zuiveringspercentages van fosfaat in de bodem zeer hoog (75-99 %) (DE HAAN, 1972; STEENVOORDEN, 1973).

#### 4.2.6. IJzer

Ook voor de Fe-analysecijfers geldt dat deze onvoldoende betrouwbaar zijn. Door de gevolgde methodiek heeft in de monsters tijdens de bewaring oxydatie kunnen plaatsvinden, waardoor de berekende cijfers omtrent de hoeveelheid geadsorbeerd/geprecipiteerd extra hoog uitvallen. Uit de cijfers blijkt echter dat dit oxydatie-effect niet overheersend is geweest. Er is een duidelijke relatie tussen verblijftijd in de kolom en het percentage geadsorbeerd/geprecipiteerd (zie tabel 9 en fig. 11).

Tabel 9. Adsorptie en precipitatie van Fe (in mg) in de kolommen

Kolom- nr	Toegevoegd (mg)	Achtergebleven in kolom		Achter- gebleven Cl in % van toegevoegd	Precipitatie/ adsorptie	
		mg	%		%	mg
2	2722,5	2292,3	84,2	21,9	62,3	1696
3	2722,5	1325,7	48,7	13,7	35,0	953
4	2722,5	1909,5	70,1	18,8	51,3	1397
5	3746,4	2008,1	53,6	13,4	40,2	1506
6	4900,5	2028,3	41,4	7,1	34,3	1681

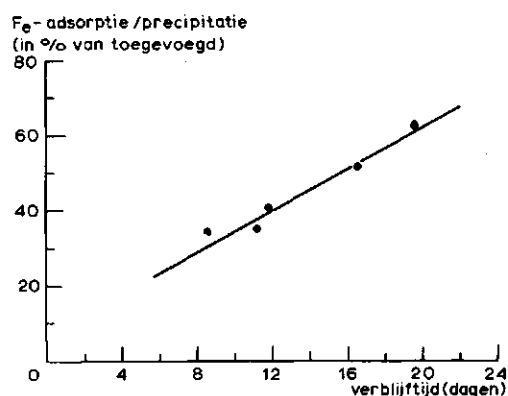


Fig. 11. Relatie tussen de adsorptie/precipitatie van Fe en de verblijftijd in de kolom

De correctie voor de hoeveelheid Fe aanwezig in de bodemoplossing (aftrek van percentage Cl achtergebleven in de kolom) is een ruwe benadering daar de relatieve Fe-concentratie in de bodemoplossing niet gelijk is aan de relatieve Cl-concentratie. De correctie zou bijvoorbeeld ook uitgevoerd kunnen worden door als aftrekpost te nemen het volume van de bodemoplossing ( $v_o$ ) vermenigvuldigd met de Fe-concentratie in het laatst opgevangen effluent. Het blijkt dan echter dat - bij toepassing voor Cl - de aldus berekende hoeveelheid aanwezig in de bodemoplossing te hoog uitvalt. Dit betekent dat in een deel van de bodemoplossing de concentratie veel lager moet zijn dan die in het laatste effluent. Mogelijk betreft dit het stagnerende water dat zich in de zogenaamde 'dead end pores' bevindt (hierin vindt geen stroming plaats, de ionen kunnen hier slechts binnendringen door diffusie). Dit percentage stagnerend water (berekend als Cl-vrij volume) blijkt hier bijzonder hoog te zijn en wordt hoger naarmate de doorstromingsnelheid hoger is. Voor de kolommen 2, 3, 4, 5 en 6 bedraagt het percentage respectievelijk 21 %, 19 %, 23 %, 29 % en 42 % (in % van  $\epsilon_w$ ).



## 5. CONCLUSIES EN SAMENVATTING

Hoewel bij deze eerste kolomexperimenten de nodige onvolkomenheden in de uitvoering zijn opgetreden, laten de resultaten toch wel enkele conclusies toe.

Voor het Cl-ion mag worden aangenomen dat er bij massastroming in de bodem slechts sprake kan zijn van dispersie. De uit de Cl-doorbraakcurven af te leiden dispersiecoëfficiënt blijkt, in vergelijking met literatuurgegevens, bijzonder groot. Het is aannemelijk te maken dat de niet-constante snelheidsverdeling (ontstaan door het periodiek toedienen van afvalwater) en het niet-verzadigd zijn van de kolom hiervoor verantwoordelijk zijn geweest. De Cl-doorbraakcurve kan als referentie worden gebruikt bij de interpretatie van doorbraakcurven voor andere ionen.

Afbraak van opgeloste organische stoffen (afname van COD) blijkt onder anaërobe omstandigheden op te treden (anaërobe vergisting). In vergelijking met aërobe afbraak is deze afbraak uiteraard van geringere betekenis, maar desondanks voldoende om een aanzienlijke zuivering van het afvalwater te kunnen bewerkstelligen. De COD-afname (in procenten van de totale hoeveelheid COD toegevoegd aan de kolom) blijkt een duidelijke relatie te vertonen met de verblijftijd in de kolom. Onder praktijkomstandigheden ligt de doorstroomsnelheid een factor 2 à 4 lager, zodat daar de verblijftijden 2-4 maal groter zijn. De temperatuur zal echter onder veldomstandigheden veelal lager zijn dan bij deze experimenten het geval was (21°C), zodat rekening moet worden gehouden met een temperatuureffect.

De hier gebruikte zandgrond heeft weinig of geen adsorptiecapaciteit. De resultaten wijzen hier ook op. Het achterblijven van de  $PO_4^-$  en Fe-doorbraakcurven moet dan ook voornamelijk veroorzaakt zijn door precipitatie van moeilijk oplosbare Fe- en  $PO_4^-$ -verbindingen. De precipitatie van Fe vertoont een duidelijke relatie met de verblijftijd in de kolom en is aanzienlijk. De  $NH_4^-$ ,  $PO_4^-$  en Fe-cijfers laten echter geen vergaande conclusies toe, in verband met mogelijke analyse- en bemonsteringsfouten (o.a. oxydatie effecten). De ionen Ca en Mg (hardheid) blijken niet of nauwelijks in de kolom achter te blijven (wegens geringe adsorptiecapaciteit). Er treedt zelfs enige

uitspoeling van in de kolom aanwezige zouten op.

Bij het opzetten van nieuwe kolomexperimenten zal rekening moeten worden gehouden met de volgende punten:

- het afvalwater moet continue met constante snelheid op de kolom worden gebracht;
- de monsters benodigd voor analyse moeten zo mogelijk qua volume nog kleiner worden genomen om het bewaren van monsters (met mogelijke oxydatie) zoveel mogelijk te vermijden om meer analyses beschikbaar te krijgen;
- de concentraties in het toegevoerde afvalwater moeten bij voorkeur lager worden gekozen, zodat afbraak-, adsorptie- en precipitatie-effecten in de grafieken versterkt tot uiting komen;
- er moet voldoende afvalwater van constante samenstelling voorhanden zijn; zo nodig moeten zwevende bestanddelen uit het afvalwater worden verwijderd door filtratie terwijl wijzigingen in de samenstelling van het afvalwater tijdens het experiment zoveel mogelijk moeten worden vermeden (gekoeld bewaren);
- het inbrengen van grond in de kolommen moet zodanig geschieden dat de pakking in de kolommen zoveel mogelijk homogeen is;
- de bevochtiging van de kolommen met gedestilleerd water moet met dezelfde toevoersnelheid gebeuren als de daarna gebruikte toevoersnelheid voor het afvalwater; het gedestilleerde water dient bovendien ontlucht te zijn.

Met inachtneming van de hier opgesomde punten kunnen kolomproeven belangrijke informatie verschaffen over de zuiveringsprocessen in de bodem, zowel kwalitatief als kwantitatief.

## LITERATUUR

- BRENNER, H., 1962. The diffusion model of longitudinal mixing in beds of finite length. Numerical values. Chem. Eng. Sci. 17: 229-243.
- DRENT, J., 1973. Jaarverslag 1972, ICW, Wageningen.
- FRISSEL, M.J. and P. POELSTRA, 1967. Chromatographic transport through soils.
- I. Theoretical evaluations. Plant and Soil 26: 285-302.
- , P. POELSTRA and R. REINIGER, 1970. Chromatographic transport through soils.
- III. A simulation model for the evaluation of the apparent diffusion coefficient in undisturbed soils with tritiated water. Plant and Soil 33: 161-176.
- HAAN, F.A.M. DE, 1972. Resultaten van belasting van de bodem met grote hoeveelheden afvalstoffen. Nota 657, ICW, Wageningen.
- en J. BEUVING, 1972. Zuivering van proceswater uit de aardappelmeelindustrie door beregening op landbouwgrond. Nota 693, ICW, Wageningen.
- HOEKS, J., 1973. Verontreiniging van bodem en grondwater bij vuilstortplaatsen (een literatuurstudie). Nota 737, ICW, Wageningen.
- KIRDA, C., D.R. NIELSEN and J.W. BIGGAR, 1973. Simultaneous transport of chloride and water during infiltration. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 37: 339-345.
- LANCE, J.C., F.D. WHISLER and H. BOUWER, 1973. Oxygen utilization in soils flooded with sewage water. J. Environ. Quality 2: 345-350.
- NIELSEN, D.R. and J.W. BIGGAR, 1961. Miscible displacement in soils:
- I. Experimental information. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 25: 1-5.
- and J.W. BIGGAR, 1962. Miscible displacement:
- III. Theoretical considerations. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 26: 216-221.
- and J.W. BIGGAR, 1963. Miscible displacement:
- IV. Mixing in glass beads. Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 27: 10-13.

- NIELSEN, D.R., R.D. JACKSON, J.W. CARY and D.D. EVANS, 1972. Soil Water. Am. Soc. Agr. and Soil Sci. Soc. Am., Winconsin, pp. 31-39 en 121-127.
- ROSE, D.A. and J.B. PASSIOURA, 1971. The analysis of experiments on hydrodynamic dispersion. Soil Sci. 111: 252-257.
- STEENVOORDEN, J.H.A.M., 1973. Uitspoeling van stikstof en fosfaat uit de bodem (een literatuurstudie). Nota 727, ICW, Wageningen (concept).