

VERGAANDE VERWIJDERING VAN FOSFAAT MET HELOFYTENFILTERS



RAPPORT

2005
19

VERGAANDE VERWIJDERING VAN FOSFAAT MET HELOFYTENFILTERS

STAND VAN ZAKEN 2004

RAPPORT

2005

19

ISBN 90.5773.307.2



stowa@stowa.nl www.stowa.nl
TEL 030 232 11 99 FAX 030 232 17 66
Arthur van Schendelstraat 816
POSTBUS 8090 3503 RB UTRECHT

Publicaties van de STOWA kunt u bestellen bij:
Hageman Fulfilment POSTBUS 1110, 3300 CC Zwijndrecht,
TEL **078 623 05 00** FAX 078 623 05 48 EMAIL info@hageman.nl
onder vermelding van ISBN of STOWA rapportnummer en een afleveradres.

COLOFON

UTRECHT, 2005

UITGAVE STOWA, Utrecht

AUTEURS J.J. Blom, Royal Haskoning
H. ter Maat, Procede Twente

DRUK Kruyt Grafisch Advies Bureau

STOWA Rapportnummer 2005-19
ISBN 90.5773.307.2

TEN GELEIDE

De verwijdering van fosfaat met helofytenfilters blijkt moeilijk voorspelbaar en beheersbaar. Er is geen goed inzicht in de verwijderingsmechanismen en haalbare effluentgehalten. Het is daarom nodig om vast te stellen of de gewenste verwijdering van fosfaat haalbaar is. In 2005 en 2006 zal daarom op grote schaal onderzoek worden gedaan met een verticaal doorstroomd helofytenfilter.

In deze rapportage wordt verslag gedaan van de uitkomsten van een korte literatuurstudie, kolomproeven en een praktijktest die zijn uitgevoerd om meer informatie te verzamelen over de achtergronden van de verwijdering van fosfaat met verticaal doorstroomde helofytenfilters.

Deze werkzaamheden zijn uitgevoerd in opdracht van de Taakgroep Watersysteem Leidsche Rijn. Deze Taakgroep Watersysteem Leidsche Rijn is een samenwerkingsverband tussen de gemeente Utrecht, het Hoogheemraadschap De Stichtse Rijnlanden en de Provincie Utrecht). Het onderzoek is als demonstratieproject vanuit het LIFE-Environment programma van de Europese commissie ondersteund. Aan het onderzoek is verder een financiële en inhoudelijke bijdrage geleverd door STOWA.

Het doel van deze rapportage is om de tijdens de studie opgedane kennis met betrekking tot de verwijdering van ortho-fosfaat middels verticaal doorstroomde helofytenfilters beschikbaar te maken voor waterkwaliteitsbeheerders en andere geïnteresseerden.

Utrecht, augustus 2005

De directeur van de STOWA

Ir. J.M.J. Leenen

SAMENVATTING

De concrete aanleiding voor deze studie is het streven van de Gemeente Utrecht en Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden naar een optimale waterkwaliteit in het watersysteem van de VINEX-locatie Leidsche Rijn. Dit houdt ondermeer in dat een het doorzicht van het water minimaal één meter moet zijn. Om dit doorzicht te bereiken moet algenbloei worden voorkomen. In de Nederlandse zoete binnenwateren, zoals het watersysteem van Leidsche Rijn, is fosfaat gewoonlijk limiterend voor algenbloei. Fosfaat moet daarom worden verwijderd uit het water. De gemeente Utrecht heeft besloten dat de fosfaatverwijdering in Leidsche Rijn moet plaatsvinden met een “natuurlijk” en goed inpasbaar systeem, zoals een helofytenfilter. In een vroeg stadium werd geconcludeerd dat voor fosfaatverwijdering in de situatie van Leidsche Rijn (beperkte ruimte), een verticaal doorstroomd helofytenfilter het meest geschikt is. De ervaringen met het verwijderen van fosfaat uit oppervlaktewater en vergelijkbare waterstromen zijn echter schaars. Daarom is ter voorbereiding op praktijkonderzoek een studie uitgevoerd naar de achtergronden van fosfaatverwijdering met (verticaal doorstroomde) helofytenfilters en zijn schud-, kolomproeven en een kortdurend oriënterend praktijkonderzoek uitgevoerd.

Het onderzoek naar achtergronden van fosfaatverwijdering met verticaal doorstroomde helofytenfilters maakt duidelijk dat er drie mechanismen zijn om fosfaat in een helofytenfilter vast te leggen: biologische activiteit, filtratie en adsorptie en precipitatie. Het eerste mechanisme, biologische activiteit, berust op groei van micro-organismen (bacteriën en algen) en groei van planten (riet). Oppervlaktewater bevat nauwelijks afbreekbaar materiaal waardoor de groei van micro-organismen beperkt is. Voor verwijdering van fosfaat door de groei van planten en het oogsten is een relatief groot oppervlak noodzakelijk en moet riet regelmatig worden geoogst.

Met het tweede mechanisme, filtratie, kan onopgelost materiaal met het daaraan gebonden fosfaat worden verwijderd. Het is aannemelijk dat dit (ten dele) een tijdelijke vastlegging is en veel fosfaat weer vrijkomt als ortho-fosfaat.

De werking van het derde mechanisme (adsorptie en precipitatie) berust op het vormen van neerslagen met tussen fosfaat en opgeloste stoffen en het hechten van fosfaat aan onopgelost materiaal in het filterbed. Op basis van theorie en praktijkervaringen wordt geconcludeerd dat directe precipitatie van fosfaat voor oppervlaktewater (neutrale pH, laag P-gehalte) vooral een theoretische mogelijkheid is (calciumfosfaat). Adsorptie kan plaatsvinden door binding aan metaaloxides. Voor de vorming van metaaloxides is een oxidatief milieu noodzakelijk.

Schudproeven zijn uitgevoerd om een indruk te verkrijgen van de belading met fosfaat voor enkele materialen: bijproducten uit de ijzer en staalindustrie, ijzerschaafsel en twee kalksteensoorten. Op basis van de schudproeven werd geconcludeerd dat de onderzochte media met ijzer fosfaat kunnen vastleggen (0,5-0,75 g P/kg). Het mechanisme is zeer waarschijnlijk adsorptie. Ook kalksteensoorten blijken fosfaat te kunnen binden. Het gaat hierbij waarschijnlijk om precipitatie. Deze precipitatiereactie verloopt langzaam bij lage concentratie.

Twee series kolomproeven zijn uitgevoerd om een indruk te verkrijgen van de fosfaatconcentratie in het effluent en de belading van het ijzer die haalbaar is bij behandeling van oppervlaktewater met een verticaal doorstroomd helofytenfilter. Er is gebruik gemaakt van verschillende mengsels van de meest veelbelovende materialen; ijzerschaafsel en calciumcarbonaat. Uit beide series kolomproeven blijkt dat onder laboratoriumomstandigheden lage fosfaatgehalten haalbaar zijn (0,02-0,03 mg P/l). Bij de beladingskolomproeven blijkt dat de kolommen waaraan geen ijzer is toegevoegd (filterzand en filterzand met calciumcarbonaat) na verloop van tijd geen significante hoeveelheden fosfaat meer verwijderen. De kolommen met ijzer zijn aan het einde van de proef niet doorgeslagen. De belading aan het einde van de kolomproeven is 8 g P/kg Fe.

Een oriënterende praktijktest is uitgevoerd met een bestaand verticaal doorstroomd helofytenfilter (35 m²) en effluent van rwzi-Raalte. De resultaten van de proefneming laten zien dat een periode van stilstand kan leiden tot fosfaat-uitspoeling (gebonden) en dat er een verband is tussen oppervlaktebelasting en het ortho-fosfaatgehalte (opgelost) in het effluent.

Uit de verschillende proefnemingen blijkt dat desorptie van fosfaat mogelijk is. Er bestaat een verband tussen desorptie en reducerende condities.

Bij het ontwerp en de bedrijfsvoering van verticaal doorstroomde helofytenfilters voor het verlagen van lage concentraties fosfaat uitgegaan kan worden uitgegaan van de volgende nog indicatieve ontwerpgrondslagen:

- Oppervlaktebelasting: maximaal 0,2 m³/m².d.
- Filtervulling: mengsel van ijzer (enkele gewichtsprocenten) en filterzand. Calciumcarbonaat kan worden toegevoegd om de oxidatie van ijzer te bevorderen.
- Bedrijfsvoering: intermitterend om een oxidatief milieu te bevorderen.

Op basis van de bestaande kennis kunnen nog geen definitieve ontwerprichtlijnen voor verticaal doorstroomde helofytenfilters worden gegeven. Ook kunnen nog geen uitspraken worden gedaan over het verwijderingsrendement en het fosfaatgehalte dat op korte en lange termijn haalbaar is. Het onderzoek bij Leidsche Rijn zal hierover meer informatie moeten verschaffen.

DE STOWA IN HET KORT

De Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, kortweg STOWA, is het onderzoeksplatform van Nederlandse waterbeheerders. Deelnemers zijn alle beheerders van grondwater en oppervlaktewater in landelijk en stedelijk gebied, beheerders van installaties voor de zuivering van huishoudelijk afvalwater en beheerders van waterkeringen. Dat zijn alle waterschappen, hoogheemraadschappen en zuiveringsschappen en de provincies.

De waterbeheerders gebruiken de STOWA voor het realiseren van toegepast technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk juridisch en sociaal-wetenschappelijk onderzoek dat voor hen van gemeenschappelijk belang is. Onderzoeksprogramma's komen tot stand op basis van inventarisaties van de behoefte bij de deelnemers. Onderzoekssuggesties van derden, zoals kennisinstituten en adviesbureaus, zijn van harte welkom. Deze suggesties toetst de STOWA aan de behoeften van de deelnemers.

De STOWA verricht zelf geen onderzoek, maar laat dit uitvoeren door gespecialiseerde instanties. De onderzoeken worden begeleid door begeleidingscommissies. Deze zijn samengesteld uit medewerkers van de deelnemers, zonodig aangevuld met andere deskundigen.

Het geld voor onderzoek, ontwikkeling, informatie en diensten brengen de deelnemers samen bijeen. Momenteel bedraagt het jaarlijkse budget zo'n zes miljoen euro.

U kunt de STOWA bereiken op telefoonnummer: 030 -2321199.

Ons adres luidt: STOWA, Postbus 8090, 3503 RB Utrecht.

Email: stowa@stowa.nl.

Website: www.stowa.nl

VERGAANDE VERWIJDERING VAN FOSFAAT MET HELOFYTFILTERS

INHOUD

	TEN GELEIDE	
	SAMENVATTING	
	DE STOWA IN HET KORT	
1	INLEIDING	1
2	PROBLEEMSCHETS EN THEORETISCHE ACHTERGRONDEN	2
2.1	Aanleiding Leidsche Rijn	2
2.2	Eerder onderzoek en praktijkervaring	3
2.3	Fosfaatverwijdering met helofytenfilters	4
2.4	Fosfaatverwijdering door biologische activiteit	4
2.5	Filtratie	5
2.6	Verwijdering van ortho-fosfaat door adsorptie en precipitatie	6
2.7	Neerslagreacties (precipitatie) van metaalfosfaten	6
2.8	Adsorptie	8
2.9	Bevindingen	11
		1

3	LABORATORIUMONDERZOEK EN ORIENTERENDE PRAKTIJKPROEF	12
3.1	Inleiding	12
3.2	Selectie adsorbentia	13
3.3	Schudproeven	13
3.3.1	Opzet en uitvoering	13
3.3.2	Resultaten voor bijproducten uit de ijzer- en staalindustrie	14
3.3.3	Resultaten voor ijzerschaafsel	14
3.3.4	Resultaten voor kalksteensoorten	15
3.3.5	Conclusies	16
3.4	Kolomproeven	16
3.4.1	Opzet en uitvoering	16
3.4.2	Resultaten rendements-kolomproeven	18
3.4.3	Beladings-kolomproeven	19
3.4.4	Resultaten desorptie-proeven	21
3.4.5	Discussie en conclusies	22
3.5	Oriënterende praktijktest	22
3.5.1	Opzet en uitvoering	22
3.5.2	Resultaten	23
3.5.3	Discussie en conclusies	23
4	BESPREKING EN IMPLICATIES VOOR HET ONTWERP	25
4.1	Bespreking	25
4.2	Indicatieve ontwerpgrondslagen	26
4.3	Kanttelingen	27

BIJLAGEN

1. Literatuuronderzoek
2. Meerlaags adsorptie van fosfaat aan goethiet

1

INLEIDING

Leidsche Rijn is de grootste nieuwbouwlocatie van Nederland. Tot 2015 worden hier door de Gemeente Utrecht 30.000 woningen gebouwd voor ongeveer 90.000 mensen. Bij het realiseren van het watersysteem van de Vinex-locatie Leidsche Rijn wordt gestreefd naar een optimale waterkwaliteit. Een belangrijke parameter voor deze optimale waterkwaliteit is het doorzicht. Dit doorzicht moet minimaal een meter zijn. Om het gewenste doorzicht te bereiken is het noodzakelijk om algenbloei te voorkomen. Dit betekent dat fosfaat uit het water moet worden verwijderd. Er zijn meerdere wijzen waarop fosfaat kan worden verwijderd uit water. Door de gemeente Utrecht, Hoogheemraadschap de Stichtse Rijnlanden en de provincie Utrecht is gekozen voor het toepassen van helofytenfilters, ofwel rietvelden. De motivatie voor toepassing van een dergelijke “groene” wijze van verwijdering van fosfaat is de goede inpasbaarheid in een natte omgeving, het lage energieverbruik en het duurzame karakter. Voor het bereiken van lage gehalten fosfaat zijn verticaal doorstroomde helofytenfilters het meest geëigend.

In de praktijk blijkt de verwijdering van nutriënten met helofytenfilters echter tegen te vallen. Vooral de verwijdering van fosfaat blijkt moeilijk voorspelbaar en beheersbaar. Er is geen goed inzicht in de verwijderingsmechanismen en haalbare effluentgehalten. Het is daarom nodig om vast te stellen of de gewenste verwijdering van fosfaat haalbaar is. In 2005 en 2006 zal daarom op grote schaal onderzoek worden gedaan met een verticaal doorstroomd helofytenfilter.

In deze rapportage wordt verslag gedaan van de uitkomsten van een korte literatuurstudie, kolomproeven en een praktijktest die zijn uitgevoerd om meer informatie te verzamelen over de achtergronden van de verwijdering van fosfaat met verticaal doorstroomde helofytenfilters. Deze werkzaamheden zijn uitgevoerd in opdracht van de Taakgroep Watersysteem Leidsche Rijn¹. Het onderzoek is als demonstratieproject vanuit het LIFE-Environment programma van de Europese commissie ondersteund. Aan het onderzoek is verder een financiële en inhoudelijke bijdrage geleverd door STOWA.

Het doel van deze rapportage is om de tijdens de studie opgedane kennis met betrekking tot de verwijdering van ortho-fosfaat middels verticaal doorstroomde helofytenfilters beschikbaar te maken voor waterkwaliteitsbeheerders en andere geïnteresseerden.

¹ De Taakgroep Watersysteem Leidsche Rijn is een samenwerkingsverband tussen de gemeente Utrecht, het Hoogheemraadschap De Stichtse Rijnlanden en de Provincie Utrecht.

2

PROBLEEMSCHETS EN THEORETISCHE ACHTERGRONDEN

2.1 AANLEIDING LEIDSCHER RIJN

In het watersysteem van de VINEX-locatie Leidsche Rijn wordt een optimale waterkwaliteit nagestreefd. Er wordt uitgegaan van een flexibel peilbeheer en een minimale inlaat van gebiedsvreemd water. Hemelwater wordt zo min mogelijk via de riolering afgevoerd, maar wordt via de bodem in het oppervlaktewater gebracht. Het water in het watersysteem moet vanuit belevings- en recreatief oogpunt een doorzicht hebben van minimaal 1 meter. Daarnaast wordt gestreefd naar een optimale kwaliteit vanuit ecologisch perspectief. Om dit op termijn te kunnen bewerkstelligen, is het noodzakelijk dat het nutriëntengehalte van het bestaande oppervlaktewater en het inlaatwater wordt beheerst. Er is een blijvende verwijdering van nutriënten noodzakelijk om de aanvoer van nutriënten via de waterbodem, inlaatwater, bodem en de lucht te compenseren en daarmee eutrofiering te voorkomen.

In de Nederlandse binnenwateren is fosfaat normaal gesproken de limiterende factor voor algenbloeï [RIVM, 2002]. Uitgangspunt voor het bereiken van het gewenste doorzicht in het watersysteem, is een fosfaatgehalte kleiner dan 0,15 mg P/l. De streefwaarde voor het fosfaat in het effluent van het verticaal doorstroomde helofytenfilter is 0,05 mg P/l. Het oppervlaktewater van Leidsche Rijn bevatte in 2003 gemiddeld iets meer dan 0,3 mg P/l.

Het uitgangspunt van de Taakgroep Watersysteem Leidsche Rijn was om de verwijdering te laten plaatsvinden met een “natuurlijk” systeem dat goed kon worden ingepast in de omgeving, zoals een vloeiveld of een verticaal doorstroomd helofytenfilter. Al in een vroeg stadium werd geconcludeerd dat een systeem, dat alleen gebruik maakt van rietgroei en het maaien van riet voor verwijdering van fosfaat zoals een vloeiveld, relatief groot zou moeten worden (20 hectare). Om het benodigde oppervlak te beperken is ook adsorptie van fosfaat noodzakelijk. Dit betekent dat een verticaal doorstroomd helofytenfilter noodzakelijk is om de gewenste waterkwaliteit te bereiken. Voorgenomen werd om de dimensies en verwijderingsrendementen vast te stellen door een grootschalig praktijkonderzoek.

Bij de voorbereiding van dit praktijkonderzoek is gebleken dat er nationaal en internationaal weinig ervaring bestaat met de verwijdering van fosfaat uit eutroof oppervlaktewater met verticaal doorstroomde helofytenfilters. De relevante processen waren veelal slechts beperkt theoretisch onderbouwd en de ervaring met grootschalige toepassing bleek wisselend. Tijdens de voorstudie werd geconcludeerd dat het proces van fosfaatverwijdering door adsorptie niet goed was beschreven en op de weinige beschikbare praktijklocaties niet goed werd beheerst. Geconstateerd werd dat nadere literatuurstudie en kolomproeven noodzakelijk waren ter voorbereiding van het praktijkonderzoek.

AFBEELDING 2.1

BOUW PROEFINSTALLATIE LEIDSCHER RIJN (JANUARI 2005)



2.2 EERDER ONDERZOEK EN PRAKTIJKERVARING

Er is veel onderzoek gedaan naar fosfaatverwijdering met helofytenfilters. Veel van deze onderzoeken hebben betrekking op huishoudelijk afvalwater en/of water met relatief hoge fosfaatgehalten. Onderzoeken die relevant zijn voor het verlagen van een reeds relatief laag fosfaatgehalte zijn schaars. Dit thema is van belang in de meer gematigde (vaak dichtbevolkte) klimaatzones. Onderzoeken op dit gebied zijn dan ook uitgevoerd in Nederland, Amerika en Scandinavië. De laatste jaren wordt ook in Australië en Nieuw Zeeland onderzoek uitgevoerd op dit vlak.

Eerder onderzoek naar (chemische) binding van fosfaat in verticaal doorstroomde helofytenfilters heeft zich vooral gericht op de karakterisering van substraten en op laboratoriumproeven waarin het lange termijn gedrag van een helofytenfilter wordt nagebootst. In bijlage 1 zijn de uitkomsten van een kort literatuuronderzoek naar substraten weergegeven.

Een van de weinige relevante onderzoekslocaties is een Deens filter, waar fosfaat wordt verwijderd uit oppervlaktewater en riooloverstorten bij het Lake Utterslev (Gervin et al. 2001). Het aldaar geplaatste filter is sinds het einde van de vorige eeuw in bedrijf. Het filter beslaat een oppervlak van 0,5 hectare en heeft in de eerste twee jaar een zeer goed verwijderingsrendement voor fosfaat laten zien (70 tot 97%) bij een voor de Nederlandse situatie relevante effluentconcentratie (ca. 0,05 mg P/l). Voor de verwijdering van fosfaat zijn ijzerhoudend zand en vermorzeld marmer toegevoegd. Helaas zijn geen gegevens beschikbaar over de laatste jaren. Het is dus niet bekend in hoeverre het filter dit rendement heeft kunnen handhaven.

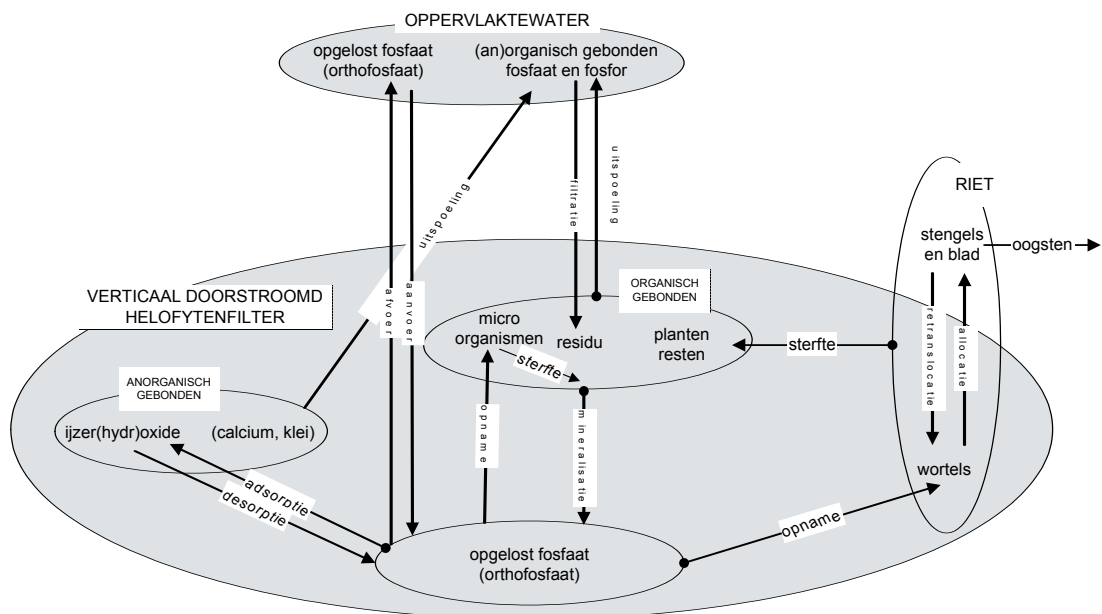
In Nederland is een groot verticaal doorstroomd helofytenfilter gebouwd bij de Efteling (oppervlak 0,8 hectare). Het filter is aangelegd om (ondermeer) fosfaat uit effluent van een rioolwaterzuivering te verwijderen. Aan dit filter zijn ijzervijlsel, ijzeroer en schelpen toegevoegd om fosfaatverwijdering te bewerkstelligen. Het verwijderingsrendement van dit filter blijkt over de jaren seizoensmatig grote schommelingen te vertonen (negatief rendement tot 86% verwijdering). Het is niet bekend waar deze schommelingen door worden veroorzaakt. Op kleinere schaal is meer ervaring opgedaan met fosfaatverwijdering met verticaal doorstroomde helofytenfilters (Raalte en Hoevense Wielen). Op deze locaties is altijd ijzer (metallisch)

toegevoegd om fosfaat te binden. Uit evaluatie van deze locaties blijkt een goede verwijdering (60-80%) van fosfaat. Hierbij moet wel worden opgemerkt dat het gaat om filters waarvan slechts over een korte periode gegevens beschikbaar zijn (1-2 jaar).

2.3 FOSFAATVERWIJDERING MET HELOFYTENFILTERS

Met helofytenfilters worden in Nederland gewoonlijk zowel vloeivelden (zuiveringsmoerassen) als verticaal doorstroomde helofytenfilters (infiltratiefilters) bedoeld. Andere types, zoals horizontaal doorstroomde helofytenfilters of wortelzone systemen worden in Nederland nauwelijks toegepast en worden hier verder buiten beschouwing gelaten. Helofytenfilters worden ondermeer toegepast voor de verwijdering van nutriënten uit oppervlaktewater en effluent van rioolwaterzuiveringsinstallaties (RWZI's). De vastlegging van fosfaat in vloeivelden kan plaatsvinden door biologische activiteit en bezinking van onopgelost fosfaat. In de praktijk is de vastlegging van fosfaat bij toepassing van vloeivelden vaak een bijkomstigheid en worden hiermee geen hoge verwijderingsrendementen bereikt. In het kader van deze rapportage wordt daarom niet ingegaan op vloeivelden. De vastlegging van fosfaat in verticaal doorstroomde helofytenfilters kan plaatsvinden door middel van (een combinatie van) biologische activiteit, filtratie, adsorptie en precipitatie. In afbeelding 2.2 is dit weergegeven in een vereenvoudigd schema.

AFBEELDING 2.2 FOSFAAT IN EEN VERTICAAL DOORSTROOMD HELOFYTENFILTER



In het vervolg van dit hoofdstuk wordt kort ingegaan op de achtergrond van de processen.

2.4 FOSFAATVERWIJDERING DOOR BIOLOGISCHE ACTIVITEIT

Fosfor komt als het opgelost is in water voor als ortho-fosfaat. Dit opgeloste fosfor is beschikbaar voor bacteriën en algen. Door de activiteit van bacteriën en algen kan ortho-fosfaat worden vastgelegd in onopgelost organisch materiaal. Na microbiële afbraak komt dit voor het grootste deel weer vrij. Een deel (detritus) breekt veel langzamer af en blijft als onopgelost materiaal in het water aanwezig.

In verticaal doorstroomde helofytenfilters die huishoudelijk afvalwater behandelen verschilt het mechanisme van de fosfaatverwijdering van filters die meer waterige stromen behandelen. In huishoudelijk afvalwater is veel organisch materiaal aanwezig dat in het filter wordt vastgelegd door bacteriële activiteit. Hierdoor neemt de hoeveelheid fosfaathoudend organisch materiaal in het filter toe en vindt effectief verwijdering van fosfaat plaats. Bij behandeling van eutrofe waterstromen die arm zijn aan organische stof, zoals oppervlaktewater en rwzi-effluent, zal dit proces slechts een kleine rol spelen. De resterende processen voor fosfaatverwijdering zijn opname door planten, filtratie en adsorptie.

De opname van nutriënten uit oppervlaktewater en sterk verdund huishoudelijk afvalwater door planten in helofytenfilters is beschreven door Meuleman (1999). Onderzoek van Hoogheemraadschap van Uitwaterende Sluizen in Hollands Noorderkwartier (Schreijer, Kampf et al 2003, Toet, 2003) bij rwzi-Eversteekooft heeft ondermeer informatie opgeleverd over verwijdering van nutriënten uit rwzi-effluent. Uit deze onderzoeken komt voor fosfaat een eenduidig beeld naar voren:

- Een goede P-verwijdering uit water met al relatief lage P-gehalten (rwzi-effluent) door het oogsten van riet is alleen mogelijk bij een grote verblijftijd ofwel lage oppervlaktebelasting (ordegrootte 15 dagen). Door het maaien van riet kan 10-100 kg P/hectare.jaar worden verwijderd.
- Met een verlaging van het fosfaatgehalte in het water neemt de opname van fosfaat (uitgedrukt als kg P/hectare.jaar) door planten af.

Ter illustratie wordt in het kader ingegaan op verwijdering van fosfaat door het oogsten van riet bij Leidsche Rijn.

FOSFAATVERWIJDERING DOOR HET MAAIEN VAN RIET BIJ LEIDSCHER RIJN

Het watersysteem van Leidsche Rijn heeft een “zomerdebiet” van minimaal 0,1 m³/s. Dit water wordt tijdens droge periodes gecirculeerd. Het fosfaatgehalte is ongeveer 0,3 mg/l en moet worden verlaagd tot een gehalte lager dan 0,15mg/l in de sloten van het watersysteem. Een helofytenfilter moet het fosfaatgehalte verlagen 0,05 mg/l of lager. De totale aanvoer van fosfaat is ongeveer 2,5 kg/dag en bijna 1.000 kg/jaar, waarvan 83% vastgelegd en geoogst moet worden.

Uitgaande van fosfaatverwijdering van ongeveer 40-45 kg P per jaar per hectare door het oogsten van riet in oktober van verticaal doorstroomd helofytenfilter (Meuleman, 1999) zou het ruimtebeslag ten minste 20,8 hectare moeten bedragen. Er moet dan jaarlijks 340.000 kg riet (droge stof) worden gemaaid, afgevoerd en verwerkt met een fosfaatgehalte van 2,6 g/kg ds.

2.5 FILTRATIE

Een verticaal doorstroomd helofytenfilter kan onopgelost materiaal en het daaraan gebonden fosfaat door filtratie uit oppervlaktewater verwijderen. Het onopgeloste materiaal bevindt zich in de bovenste centimeters van het filter. Het is niet bekend of deze vastlegging van fosfaat tijdelijk is. Het lijkt echter aannemelijk dat het organisch gebonden en afgefilterd fosfaat in de loop van de tijd voor een belangrijk deel vrijkomt door biologische omzettingen (mineralisatie).

2.6 VERWIJDERING VAN ORTHO-FOSFAAT DOOR ADSORPTIE EN PRECIPITATIE

De fysisch-chemische mechanismen die een rol kunnen spelen bij de verwijdering van ortho-fosfaat uit oppervlakte- of afvalwater en de binding met een verticaal doorstroomd helofytenfilter zijn precipitatie en adsorptie. Welke fosfaatverwijderingsmechanismen kunnen optreden hangt af van de procescondities (fosfaatconcentraties, redoxpotentiaal en pH) en het gebruikte substraat. In bijlage 1 zijn de volledige resultaten opgenomen van het literatuuronderzoek naar de wijze waarop fosfaat in een verticaal doorstroomd helofytenfilter kan worden vastgelegd door precipitatie en adsorptie.

Bij verticaal doorstroomde helofytenfilters wordt getracht fosfaten te binden door het toevoegen van diverse stoffen aan het filterbed. Uit de literatuur blijkt dat een brede variëteit aan adsorbentia kan worden ingezet en dat uiteenlopende verwijderingsrendementen zijn bereikt. IJzer en calciumhoudende materialen zijn het meest gangbaar. De veronderstelde werkingsprincipes zijn precipitatie en adsorptie.

Precipitatie is een chemische (neerslagreactie) tussen een positief geladen metaalion (bijvoorbeeld calcium, ijzer of aluminiumionen) en een negatief geladen ion (bijvoorbeeld een fosfaat- of carbonaat). Hierbij wordt een onoplosbaar vast reactieproduct gevormd (neerslag). Adsorptie is het hechten van een opgeloste stof (of een ion) aan het oppervlak van een vaste stof. Een specifieke vorm van adsorptie is chemisorptie. De binding tussen adsorbent en adsorbaat heeft hierbij het karakter van een chemische binding. In paragraaf 2.8 zal worden bepaald onder welke condities het substraat (i.e. het metaal(hydr)oxide) stabiel is en adsorptie dus mogelijk kan voorkomen.

Ter illustratie wordt in het kader ingegaan op het ontwerp van een verticaal doorstroomd helofytenfilter met ijzer en calciumhoudende materialen voor de binding van fosfaat.

Fosfaatverwijdering door adsorptie en precipitatie bij Leidsche Rijn

Bij het voorbereidend onderzoek bij Leidsche Rijn is vastgesteld dat een gangbare ontwerpgrondslag voor de oppervlaktebelasting van een verticaal doorstroomd helofytenfilter $0,1\text{--}0,2 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{dag}$ is. Uitgangspunt hierbij is dat ijzer- en calciumhoudende toeslagstoffen aan het zand zijn toegevoegd voor de binding van ortho-fosfaat.

Uitgaande van een gemiddelde oppervlaktebelasting van $0,15 \text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{dag}$ en een te behandelen debiet van $0,1 \text{ m}^3/\text{s}$ kan een ruimtebeslag worden berekend van 5,7 hectare.

2.7 NEERSLAGREACTIES (PRECIPITATIE) VAN METAALFOSFATEN

Opgeloste metaalionen en ortho-fosfaationen kunnen neerslag vormen. De meest voorkomende (evenwichts)reacties die hierbij betrokken kunnen zijn, zijn weergegeven in tabel 2.1.

TABEL 2.1

MOGELIJKE EVENWICHTSREACTIES BETROKKEN BIJ DE VORMING VAN VAST METAALFOSFAAT

No	Reactie
	Stoichiometrie
(1)	$\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$
(2)	$\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$
(3)	$\text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PO}_4^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+$
(4a)	$\text{Me}(\text{OH})_n \rightleftharpoons \text{Me}^{n+} + n \text{OH}^-$
(4b)	$\text{CaCO}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{HCO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$
(5a)	$\frac{n}{3} \text{Me}^{n+} + \text{PO}_4^{3-} \rightleftharpoons \text{Me}_{n/3}\text{PO}_4 \downarrow$
(5b)	$5 \text{Ca}^{2+} + 3 \text{PO}_4^{3-} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH} \downarrow$
(6)	$\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$

Een neerslag wordt gevormd wanneer het product van de in oplossing aanwezige concentraties metaal- en fosfaationen groter is dan haar oplosbaarheidsproduct. In onderstaande tabel is het oplosbaarheidsproduct voor calcium- en ijzerverbindingen gegeven.

TABEL 2.2

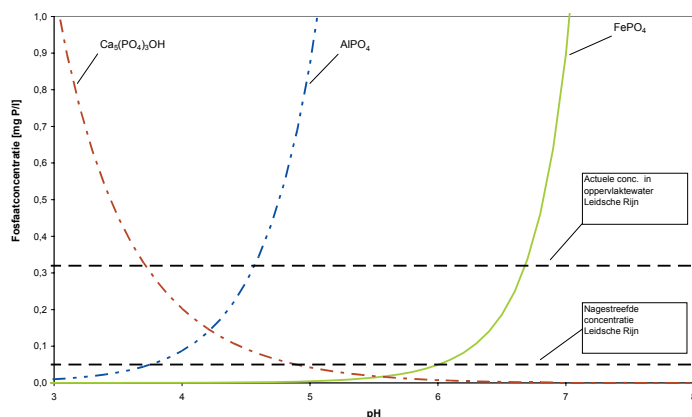
OPLOSBAARHEIDSPRODUCT VOOR IJZER EN CALCIUM IN EEN WATERIGE OPLOSSING BIJ 25°C. BRON: BAKER (1998)

Stof	Formule	Oplosbaarheidsproduct (Ksp)
Aluminiumfosfaat	AlPO_4	$9,84 \cdot 10^{-21}$
Calciumfosfaat	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,07 \cdot 10^{-33}$
	$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	$6,31 \cdot 10^{-45}$
Ijzerfosfaat	$\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$9,91 \cdot 10^{-16}$
	FePO_4	$1,0 \cdot 10^{-26}$

De oplosbaarheid van het metaal-fosfaat is afhankelijk van de pH. In het figuur 2.3 is de oplosbaarheid van fosfaat in water weergegeven als functie van de pH, voor oplossingen in evenwicht met vast calciumcarbonaat, ijzer- of aluminiumoxide, zoals dat voorkomt in een helofytenfilter². Het gevormde fosfaat is aluminium-, ijzer- of calciumfosfaat. Bij de berekening van het maximale fosfaatgehalte zijn ook de in tabel 2.1 genoemde evenwichten in acht genomen. Indien meerdere vormen van vast fosfaat gevormd kunnen worden is de slechtst oplosbare variant gebruikt in de berekening. Tevens zijn in figuur 2.3. de verwachte concentratie fosfaat in het influent en het effluent (voor de Leidsche Rijn situatie) weergegeven.

FIGUUR 2.3

OPLOSBAARHEID VAN FOSFAAT VOOR EEN OPLOSSING IN EVENWICHT MET ALFA-ALUMINIUMOXIDE, GEHYDRATEERD IJZER(III)OXIDE EN CALCIUMCARBONAAT ALS FUNCTIE VAN DE PH



² Bij toevoeging van calciumoxide, ijzer- of aluminiumchloride aan het te reinigen water, zoals het geval is in RWZI's, is er sprake van een andere situatie doordat geen vast metaaloxide of calciumcarbonaat aanwezig is. Ook zijn de metaalionconcentraties in dat geval veel hoger. Op deze situatie wordt later in deze paragraaf ingegaan.

Als de fosfaatconcentratie boven de in figuur 2.3. weergegeven evenwichtslijn ligt, dan is de vorming van een precipitaat mogelijk. Indien de fosfaatconcentratie onder de in figuur 2.3 weergegeven evenwichtslijn ligt, dan is precipitatie niet mogelijk. De evenwichtslijn geeft dus de uiterste grens weer waarbij precipitatie van metaalfosfaat een rol kan spelen in als fosfaatverwijderingsmechanisme.

Uit de evenwichtsberekeningen volgt dat er duidelijke verschillen bestaan tussen calcium, ijzer en aluminium als precipitant voor fosfaat. De volgende conclusies kunnen worden getrokken:

- Het verlagen van het fosfaatgehalte in oppervlaktewater door middel van de precipitatie van calciumfosfaat is mogelijk vanaf pH 5,0. Pas bij zeer lage, voor oppervlaktewater ongebruikelijke pH waarden verloopt deze reactie niet meer.
- Onder normale bedrijfsomstandigheden is precipitatie van fosfaat als aluminiumfosfaat, thermodynamisch gezien alleen mogelijk bij lage pH ($< \text{pH } 4,5$)
- Bij een pH hoger dan 7,0 is de precipitatie van ijzerfosfaat onder normale bedrijfsomstandigheden niet meer mogelijk.

Genoemde evenwichtsrelaties geven aan welke reacties thermodynamisch gezien kunnen optreden. Ze geven geen informatie over de snelheid waarmee de reactie verloopt en over de mogelijkheden om de gevormde neerslag in de praktijk te verwijderen.

P-PRECIPITATIE MET KALK BIJ RWZI'S

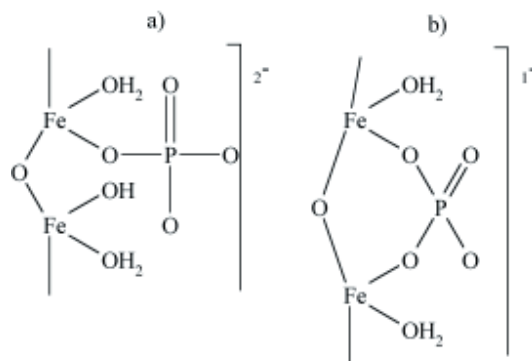
Uit het oplosbaarheidsproduct van calciumfosfaat volgt dat theoretisch een zeer laag fosfaatgehalte bereikt zou kunnen worden door het doseren van calcium aan water. Uit de Nederlandse praktijk is bekend dat zeer lage gehalten niet haalbaar zijn. Het onderzoek dat eind jaren '70 is uitgevoerd naar defosfatering met kalk bij rwzi's door TNO (Hiede en Kampf, 1977) laat dit duidelijk zien. Uit experimenten blijkt dat een P-gehalte lager dan 2-3 mg/l niet haalbaar is bij het doseren van kalk en bij een neutrale pH. Pas bij een hoge pH ($9,0 < \text{pH} < 10,0$) is een P-totaal gehalte mogelijk van minder dan 1 mg/l (STOWA, 1993). Geconcludeerd wordt dat in de praktijk bij precipitatie met kalk een minder vergaande verwijdering van fosfaat optreedt dan op basis van chemische evenwichten zou kunnen worden verwacht.

2.8 ADSORPTIE

Voor de binding van fosfaat worden vaak toevoegingen aan het zandbed van verticaal doorstroomde helofytenfilters gedaan. Bekend is bijvoorbeeld dat ijzer en aluminium het vermogen hebben om fosfaat te binden. De chemische verklaring voor deze fosfaatbinding is de hechting van het fosfaation aan het oppervlak van gehydrateerde metaaloxides en metaalhydroxides. In figuur 2.4 wordt dit proces weergegeven voor de adsorptie van fosfaat aan ijzeroxide op een (a) of twee (b) actieve plekken (sites).

FIGUUR 2.4

ADSORPTIE VAN FOSFAAT AAN IJZEROXIDE



De vaste gehydrateerde metaaloxides zijn (doorgaans) licht basisch van karakter en zullen dus, afhankelijk van de pH, een bepaald aantal hydroxide (OH⁻) ionen afscheiden. Het oppervlak van het gehydrateerde metaaloxide is positief geladen. Fosfaationen hebben een negatieve lading en kunnen adsorberen op deze positief geladen sites (actieve plekken in op het metaaloxide). Op deze manier ontstaat een relatief sterke binding tussen fosfaat en metaaloxide (veel sterker dan bijv. de adsorptie van benzeen op actieve kool, maar minder sterk dan een chemische binding). Deze vorm van adsorptie wordt aangeduid als chemisorptie.

Het gaat hierbij vaak om complexe processen waar meerdere mechanismen bij betrokken kunnen zijn. Ter illustratie wordt in bijlage 2 de meerlaagsadsorptie van fosfaat aan de bodemcomponent goethiet grafisch weergegeven.

Een opgelost metaalion is niet, en een metallische component of kalk zijn veel minder sterk, in staat om op deze manier een binding aan te gaan met fosfaationen. De vorm waarin het metaal voorkomt (metallisch, als gehydrateerd oxide of opgelost) hangt af van de combinatie van pH en redoxpotentiaal. Uiteraard kan precipitatie alleen optreden als er een vast substraat aanwezig is. Als het vaste substraat onder de aangelegde procescondities (pH, pe) niet stabiel is, en in oplossing gaat, heeft dit uiteraard negatieve gevolgen voor het adsorptieproces.

ALUMINIUMOXIDES

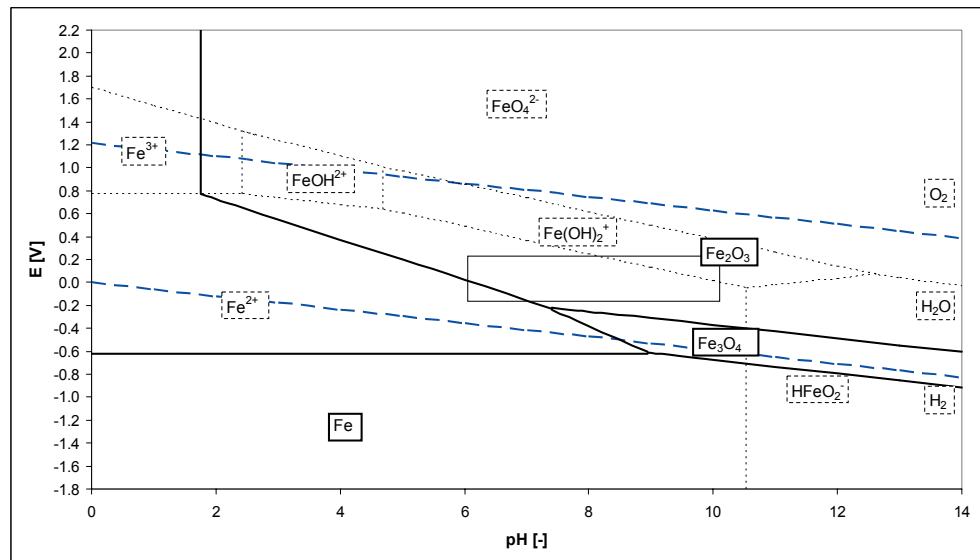
In een zure oplossing (met een pH lager dan 3,9), of in een basische oplossing (pH hoger dan 8,6) gaat aluminium in oplossing. In een zure oplossing ontstaan Al³⁺ ionen, in een basische oplossing AlO₂⁻ ionen. Naarmate de pH stijgt, daalt de concentratie Al³⁺ ionen. In het tussenliggende gebied is gehydrateerd aluminiumoxide de stabiele fase. Deze waarden worden niet beïnvloed door de redoxpotentiaal. Om het gewenste aluminiumoxide te verkrijgen en wellicht om uitspoeling van aluminium uit aluminiumhoudende adsorbentia te voorkomen moet de pH tussen deze waarden liggen (3,9 < pH < 8,6).

IJZEROXIDES

De chemie van ijzer en ijzeroxides is complexer. In figuur 2.5 zijn de verschillende ijzerverbindingen weergegeven in relatie tot de pH en de redoxpotentiaal (zogenaamd Pourbaix-diagram). Het predomantie gebied van de verschillende stabiele vaste fasen is weergegeven d.m.v. een ononderbroken lijn. Bij een combinatie van een hoge pH en een hoge redoxpotentiaal is (gehydrateerd) Fe₂O₃ de stabiele vaste fase. Bij een lage redoxpotentiaal is vast metallisch ijzer de stabiele vaste fase. Fe₃OH₄ is slechts in een klein deel van het Pourbaix diagram de meest stabiele component. In het resterende deel van het diagram is opgelost ijzer (Fe²⁺ of Fe³⁺) het meest stabiel (eventueel aanwezige ijzeroxides en hydroxides zullen hier dus in

oplossing gaan). De ijzerhydroxides (niet afgebeeld, maar ook waarschijnlijk wel voorkomend als vaste fase) zijn iets minder stabiel en dus iets beter oplosbaar. Behalve de evenwichtslijnen waar buiten de ontleding van water mogelijk is (onder de vorming van waterstof of zuurstof, zie de blauwe lijnen) is het waarschijnlijke operatiegebied van een helofytenfilter weergegeven (de grijze rechthoek). Verder is de vorm waarin de opgeloste ijzerionen aanwezig zijn weergegeven (gestippelde lijnen). Indien de opgeloste ionen in evenwicht zijn met een stabilere vaste fase dan is de concentratie waarin deze stof voorkomt zeer laag ($<10^{-6}$ mol/l).

FIGUUR 2.5

POURBAIX DIAGRAM VOOR IJZER BIJ EEN CONCENTRATIE OPGELOST IJZER VAN 10^{-6} MOL/L

Uit figuur 2.5 kunnen de volgende conclusies getrokken worden:

- Om een geschikt substraat (ijzeroxide) voor fosfaatadsorptie te vormen dient de combinatie van redoxpotentiaal en zuurgraad te voldoen aan bepaalde eisen; zure en anaërobe condities (lage redoxpotentiaal) dienen voorkomen te worden.
- Indien niet aan deze eisen voldaan wordt, is de uitspoeling van ijzer als Fe^{2+} ionen uit ijzeroxidehoudende adsorbentia mogelijk.
- Bij een hogere pH wordt de oplosbaarheid van ijzer lager.

Uit de praktijk is bekend dat de oxidatie van tweewaardig ijzer zeer traag verloopt als de pH lager is dan 6,0.

CALCIUM

Calciumcarbonaat zal de meest voorkomende (vaste) vorm zijn waarin calcium aan een helofytenfilter wordt toegevoegd. De oplosbaarheid van calcium zal afnemen met toenemende pH (door verschuiving van het carbonaat/bicarbonaat evenwicht), echter boven een bepaalde pH is de oplosbaarheid van calciumcarbonaat constant (omdat het carbonaat/bicarbonaat evenwicht volledig aan de carbonaat kant ligt).

2.9 BEVINDINGEN

Verwijdering en vastlegging van fosfaat met een verticaal doorstroomd helofytenfilter kan plaatsvinden via de biologische activiteit (het oogsten van riet), filtratie en adsorptie en precipitatie. Door het oogsten van riet kan in principe veel fosfaat worden verwijderd. Er is dan echter wel een relatief groot oppervlak noodzakelijk. Onopgelost fosfaat kan door filtratie worden verwijderd. Het is niet bekend of deze vastlegging van fosfaat in een verticaal doorstroomd helofytenfilter (voor een deel) tijdelijk is. Het lijkt echter aannemelijk dat het organisch gebonden en afgefiltreerd fosfaat in de loop van de tijd vrijkomt door biologische omzettingen (mineralisatie). Directe precipitatie van fosfaat met aluminium en ijzer zal bij de relatief lage fosfaatconcentraties (<1 mg/l) en de pH-condities (neutraal) zoals die voor oppervlaktewater en rwzi-effluent gebruikelijk zijn, geen rol spelen.

Precipitatie van calciumfosfaat kan bij “oppervlaktewatercondities” in theorie optreden en zou moeten resulteren in lage fosfaatconcentraties. In de praktijk (rwzi-effluent) is echter vastgesteld dat precipitatie van fosfaat met calcium niet leidt tot zeer lage fosfaatgehalten ($<1,0$ mg P/l) en dat ook nog eens een hoge pH ($>pH$ 10) noodzakelijk is. Precipitatie met calciumfosfaat is daarom voor oppervlaktewater geen reëel mechanisme.

Ijzer en aluminium kunnen fosfaat vastleggen door middel van adsorptie. Een voorwaarde hiervoor is dat zich oxides kunnen vormen. Er moet daarom sprake zijn van een oxidatief milieu. Ook de pH is van belang. Voor ijzer geldt bijvoorbeeld dat sprake moet zijn van een voldoende hoge pH ($pH > 6,0$).

3

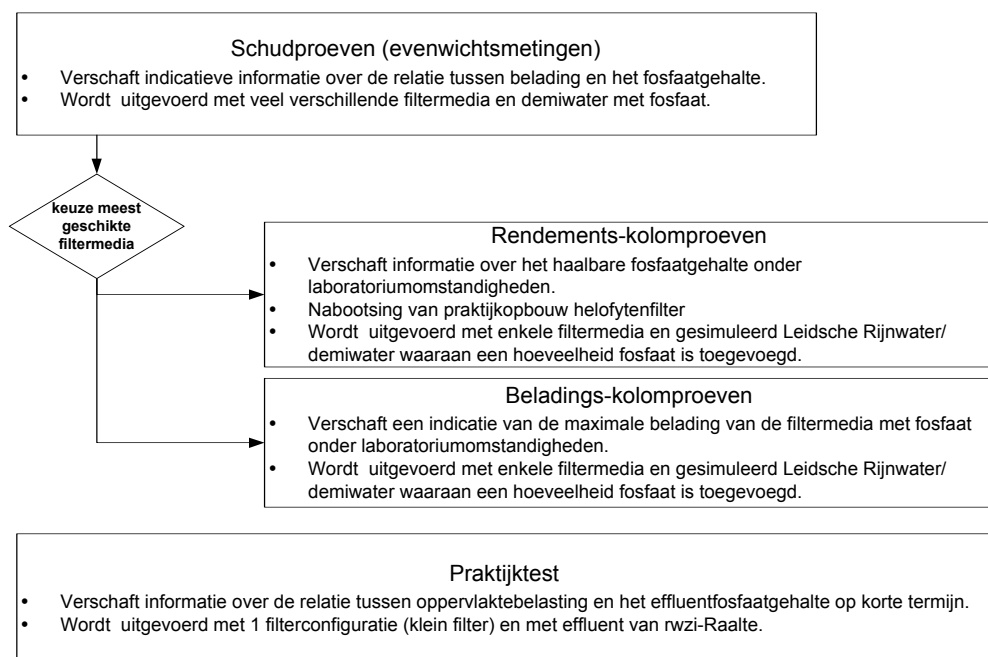
LABORATORIUMONDERZOEK EN ORIENTERENDE PRAKTIJKPROEF

3.1 INLEIDING

Om een indruk te krijgen van de werkzaamheid van, en de interactie tussen, de verschillende media zijn schud- en kolomproeven uitgevoerd. Verder is op een bestaande praktijklocatie oriënterend onderzoek gedaan naar de maximale oppervlaktebelasting van een verticaal doorstroomd helofytenfilter en naar de relatie tussen fosfaatadsorptie en de redoxpotentiaal. De relatie tussen de onderzoeken kan als volgt worden weergegeven:

FIGUUR 3.1

SAMENHANG ONDERZOEKEN



De onderzoeken hebben steeds een verkennend karakter gehad. De onderzoeken dienden als voorbereiding tot een grootschalig praktijkonderzoek in Leidsche Rijn.

De praktijktest neemt binnen de opzet een speciale plaats in. Dit onderzoek is uitgevoerd op een proeflocatie in Raalte. De proefinstallatie was in 1999 en 2000 in gebruik om de mogelijkheden voor bereiding van industriewater uit rwzi-effluent te onderzoeken (Blom, 2003). Het filter bood de gelegenheid om op kleine schaal informatie te verzamelen over de relatie tussen oppervlaktebelasting en verwijdering.

In dit hoofdstuk wordt ingegaan op deze onderzoeken.

3.2 SELECTIE ADSORBENTIA

In de literatuur (zie bijlage 1 voor een overzicht van de beschikbare literatuur in dit gebied) is een aantal filtermedia (adsorbentia) genoemd. Voor het experimentele onderzoek is uit de beschikbare media een aantal mogelijke stoffen geselecteerd. Toepassing van verbindingen met aluminium is als onwenselijk beschouwd vanwege de toxiciteit van dit element in het aquatisch milieu. Op basis van prijs en beschikbaarheid is gekozen voor drie bijproducten uit de staal- en ijzerproducerende industrie (hoogovenslak, LD-staalslak en slakzand), ijzerschaafsel, en twee kalksteensoorten (verbrijzeld kalksteen en verbrijzeld dolomiet). De gemiddelde korrelgrootte van alle gebruikte adsorbentia was ongeveer 1 mm. De volgende adsorbentia zijn gebruikt:

- 1 Hoogovenslak, een stof die vrijkomt bij de productie van ruwijzer door Corus in IJmuiden. Hoogovenslak is een categorie I bouwstof.
- 2 LD - staalslak, een stof die vrijkomt bij de productie van staal door Corus in IJmuiden. LD-staalslak bevat naast een hoger gehalte aan ijzer- en aluminiumoxide ook zware metalen.
- 3 Slakzand, een product dat ontstaat bij de snelle afkoeling van slakmateriaal met water. Door deze behandeling wordt de slak minder reactief (c.q. uitloogbaar) gemaakt. Slakzand heeft niet het hoge inwendige oppervlak dat bijvoorbeeld hoogovenslak en LD-staalslak hebben.
- 4 Ijzerschaafsel, een bijproduct dat vrijkomt bij de verwerking van ijzer of staal.
- 5 Verbrijzeld kalksteen (calciumcarbonaat).
- 6 Verbrijzeld dolomiet (magnesium-calciumcarbonaat).

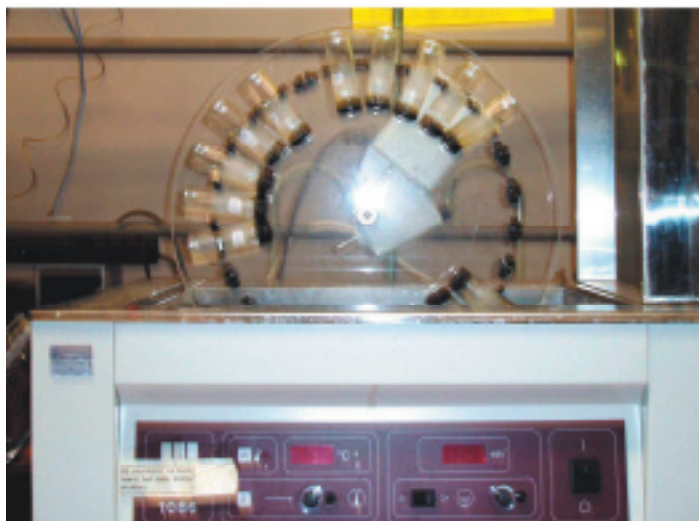
3.3 SCHUDPROEVEN

3.3.1 OPZET EN UITVOERING

Door middel van schudproeven is de fosfaatvastleggingscapaciteit van de zes media onderzocht. Tijdens deze proeven zijn adsorbentia met behulp van een 'orbital shaker' gedurende 24 uur telkens in contact gebracht met verschillende fosfaatconcentraties, zie figuur 3.2.

FIGUUR 3.2

SCHUDPROEVEN



Uit de initiële en de uiteindelijke fosfaatconcentratie, en de hoeveelheden gebruikte oplossing en adsorbent is de fosfaatvastleggingscapaciteit van het geteste adsorbent (bij de uiteindelijke fosfaatconcentratie) te bepalen volgens vergelijking (7). De fosfaatconcentratie is bepaald door middel van de molybdate blue methode zoals beschreven door Van den Bos (1999):

$$\text{Adsorptiecapaciteit} = \frac{V_{\text{Adsorbaat}} * (C_{\text{initieel}} - C_{\text{eind}})}{m_{\text{Adsorbent}}} \quad (7)$$

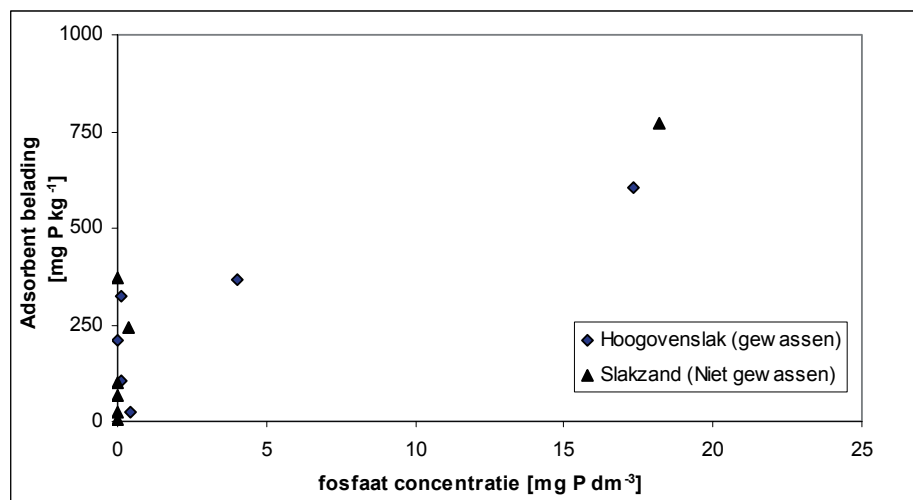
De resultaten van deze experimenten worden gebruikt om een indruk te krijgen van de capaciteit van de mogelijke filtermedia voor het vastleggen van fosfaat. Daarnaast kan een indruk worden verkregen van de affiniteit (rendement en snelheid van de reactie) van het medium voor fosfaat.

3.3.2 RESULTATEN VOOR BIJPRODUCTEN UIT DE IJZER- EN STAALINDUSTRIE

De maximale capaciteit van het gewassen hoogovenslak bedraagt ongeveer 0,5 – 0,6 g fosfaat-P per kg adsorbent (Zie figuur 3.3). LD-staalslak bleek een zeer hoge adsorptiecapaciteit voor fosfaat te hebben. De adsorptiecapaciteit bleek zeer hoog (10 g fosfaat geadsorbeerd per kg sorbent). Een isotherm kon daarom niet worden bepaald. Tevens bleek het materiaal te cementeren gedurende de wasbehandeling. De adsorptiecapaciteit van (het veel minder reactieve) slakzand uitgezet als functie van de fosfaatconcentratie komt globaal overeen met die van gewassen hoogovenslak (0,5 -0,75 g fosfaat-P per kg slakzand, zie figuur 3.3). Bij een lage fosfaatconcentratie wordt reeds een groot deel van de adsorbentbelading bereikt.

FIGUUR 3.3

ADSORBENT BELADING VAN HOOGOVENSLAK EN SLAKZAND ALS FUNCTIE VAN DE FOSFAATCONCENTRATIE IN DE OPLOSSING

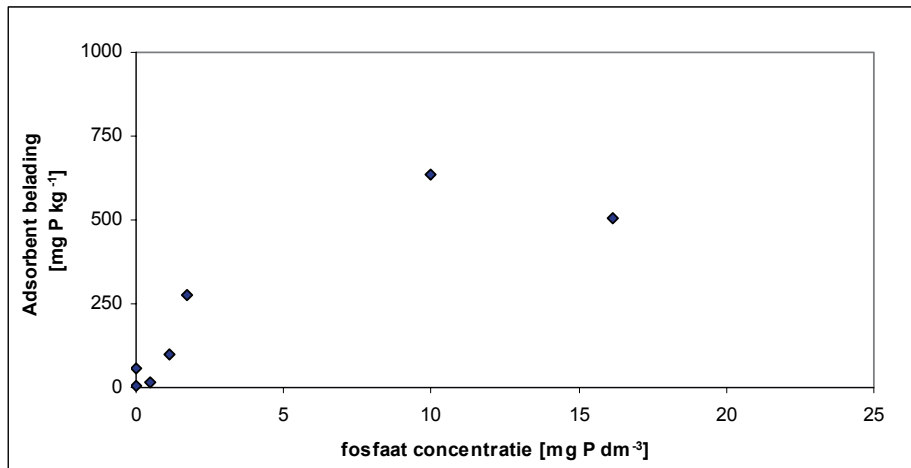


3.3.3 RESULTATEN VOOR IJZERSCHAAFSEL

Het gebruikte ijzerschaafsel is een bijproduct dat vrijkomt bij de verwerking van ijzer. In het vorige hoofdstuk is reeds vastgesteld dat ijzerschaafsel zelf niet reactief is ten opzichte van fosfaat. Het ijzeroxide dat ontstaat bij de oxidatie van ijzer is dat echter wel. De oxidatie van ijzer is een relatief traag proces. Daarom zullen de resultaten van de batchexperimenten met ijzerschaafsel een onderschatting van de capaciteit, daar er in de loop van de tijd steeds nieuw ijzeroxide gevormd kan worden. De verkregen resultaten van deze test zijn weergegeven in figuur 3.4.

FIGUUR 3.4

ADSORBENT BELADING VAN IJZERSCHAAFSEL ALS FUNCTIE VAN DE FOSFAATCONCENTRATIE IN DE OPLOSSING



De maximaal gemeten capaciteit van ijzerschaafsel is ongeveer gelijk aan de maximale capaciteit van de slakken (0,5 – 0,75 g fosfaat-P per kg adsorbent). Wel is de adsorptiecapaciteit bij lage fosfaatconcentraties in de vloeistof lager dan de adsorptiecapaciteit van de slakken.

3.3.4 RESULTATEN VOOR KALKSTEENSOORTEN

Een tweetal kalksteensoorten is onderzocht.

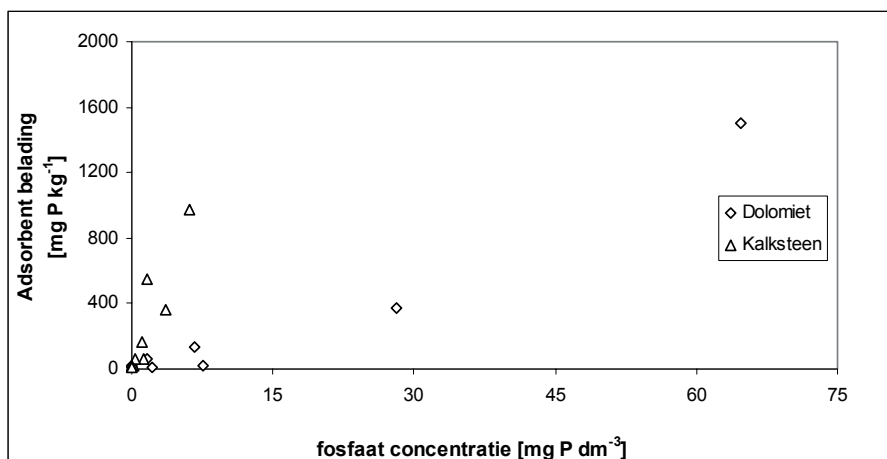
- Verbrijzelde kalksteen (calciumcarbonaat);
- Verbrijzelde dolomiet (magnesium-calciumcarbonaat).

Kalksteen en dolomiet zijn in staat vrij hoge hoeveelheden fosfaat op te nemen. Zie figuur 3.5. Bij een concentratie van 7,5 mg fosfaat-P per liter oplossing wordt meer dan 1.000 mg fosfaat-P geadsorbeerd per kg kalksteen. Bij dolomiet is een concentratie van ongeveer 50 mg fosfaat-P per liter oplossing nodig alvorens de 1.000 mg fosfaat-P per kg dolomiet wordt overschreden.

De affiniteit van kalksteen en met name dolomiet voor fosfaat blijkt echter relatief laag te zijn: bij een lage fosfaatconcentratie wordt slechts een lage adsorbentbelading bereikt. Dit, samen met het feit dat er geen duidelijk plateau in de adsorbentbelading gevonden wordt, wijst erop dat het bestudeerde verschijnsel geen chemisorptie is, maar dat er een (langzame) precipitatiereactie van calcium met fosfaat plaatsvindt.

FIGUUR 3.5

ADSORBENT BELADING VAN KALKSTEEN EN DOLOMIET ALS FUNCTIE VAN DE FOSFAATCONCENTRATIE IN DE OPLOSSING



3.3.5 CONCLUSIES

Aan de hand van de resultaten van de schudproef kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

- Alle onderzochte media met ijzer (ijzerschaafsel, hoogovenslakken, LD-staalslak en slakzand) blijken aanzienlijke hoeveelheden fosfaat (0,5-0,75 g P/kg) te kunnen vastleggen.
- Het fosfaat adsorbeert waarschijnlijk niet rechtstreeks op het ijzerschaafsel. Dit is in overeenstemming met de theorie dat het ijzerschaafsel eerst dient te oxideren tot ijzeroxide.
- Bij de interactie tussen fosfaat en calcium (uit kalksteen en dolomiet) treedt waarschijnlijk geen adsorptie op. Het is op basis van de uitkomsten van de schudproeven waarschijnlijk dat er een precipitatiereactie optreedt.
- De snelheid van de precipitatiereactie tussen calcium en fosfaat is afhankelijk van de concentraties van de betrokken stoffen. Bij lage fosfaat- en calcium concentraties zal de reactie slechts langzaam verlopen.

3.4 KOLOMPROEVEN

3.4.1 OPZET EN UITVOERING

Om een indruk te krijgen van de haalbare effluentgehalten en de belading zijn dynamische kolomproeven nodig waarbij getracht wordt de werking van het helofytenfilter na te bootsen. Op grond van de uitkomsten van literatuuronderzoek, de performance bij de schudproeven, praktijkervaringen en milieutechnische overwegingen (verontreinigingen bij Hoogovenslakken) is een aantal mengsels van stoffen samengesteld voor de kolomproeven. Tijdens deze proeven is getracht de fosfaatvasleggingskarakteristieken van het filtermedium vast te stellen onder laboratoriumcondities en zonder de invloed van plantengroei.

Op basis van het vorenstaande zijn diverse mengsels van kalksteen, zand en ijzer (afkomstig van ijzerschaafsel) samengesteld. Er zijn 2 series van elk 5 duurexperimenten uitgevoerd. De kolomproeven zijn uitgevoerd in kunststof (PMMA) kolommen met een inwendige diameter van 52 mm. De samenstellingen van de beproefde kolomvullingen zijn weergegeven in Tabel 3.1.

TABEL 3.1

KOLOMVULLINGEN

Serie kolomproeven	Kolom No.	Mengsel		
		Naam	Hoeveelheid pakking	
			[cm]	[gram]
rendements-kolomproeven	1	Zand/IJzer (0.5%)	83	3003
	2	Zand	82	2715
	3	Zand IJzer (5%)	83	2851
	4	Zand/Kalk (45%)	82	2791
	5	Zand/Kalk (45%) IJzer (5%)	80	2975
beladings-kolomproeven	6	1 laag Zand/IJzer 1.0% (boven)		
1 laag Kalk (onder)	8,5			
8,5	296			
244				
	7	Zand	16	543
	8	Zand IJzer (5%)	17	570
	9	Zand/Kalk (45%)	15	543
	10	Zand/Kalk (45%) IJzer (5%)	15	542

RENDEMENTS-KOLOMPROEVEN

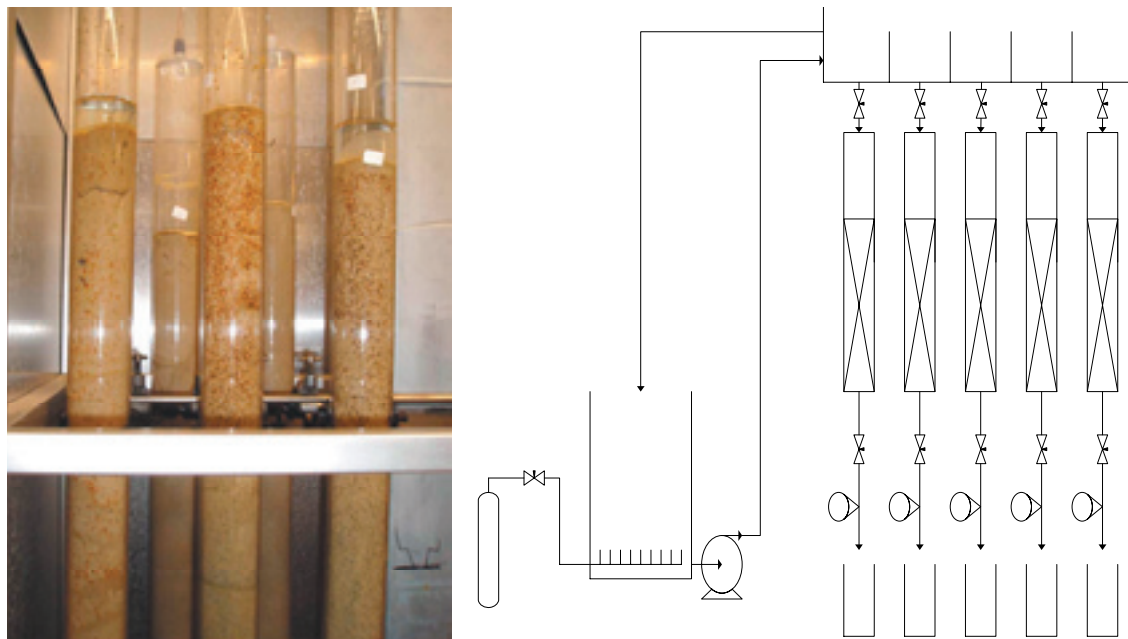
In de eerste serie (kolom 1-5) is getracht om de praktijkomstandigheden in een verticaal doorstroomd helofytenfilter zo goed mogelijk te benaderen. De kolomhoogte (80 cm) komt overeen met een praktijkfilter. Als voedingswater is in eerste instantie gekozen voor oppervlaktewater uit een vijver op de campus van de Universiteit Twente. Nadat bleek dat dit vijverwater slechts een kleine hoeveelheid fosfaat bevatte (0,01 mg fosfaat-P/l), is besloten om de fosfaatconcentratie kunstmatig te verhogen naar een waarde van 0,07 – 0,15 mg P/l door het toevoegen van demiwater met fosfaat.

BELADINGS-KOLOMPROEVEN

In een tweede serie (kolom 6-10) experimenten is getracht te simuleren hoe een filter zich gedraagt op de langere termijn. De combinatie van kolomhoogte (20 cm), vloeistofbelasting ($2 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{d}$) en fosfaatconcentratie (1,8 mg P/l) is zo gekozen dat het filtermateriaal gedurende de testperiode van 4 weken een hoeveelheid fosfaat aangeboden krijgt die ongeveer gelijk is aan de hoeveelheid die een praktijkfilter te verwerken zou kunnen krijgen gedurende 30 jaar (ca. 0,15 tot 0,25 g P/kg filtermateriaal per jaar bij een oppervlaktebelasting van $0,10 - 0,20 \text{ m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{d}$).

De kolomproeven zijn uitgevoerd in een opstelling zoals schematisch weergegeven in figuur 3.6. Deze opstelling is dubbel uitgevoerd om beide experimentele series gelijktijdig te kunnen uitvoeren. Als de opstelling in bedrijf is worden de reservoirs boven de kolommen 4 x per dag gevuld met vloeistof vanuit de voorraadtanks. De inhoud van deze reservoirs is zodanig dat de gewenste vloeistofbelasting bereikt wordt. Het teveel stroomt weer terug in de voorraadtanks. De reservoirs van de eerste serie worden via een serie tijdgeschakelde kleppen geleegd in ongeveer 30 minuten. De reservoirs voor de tweede serie, die groter zijn, worden via een serie druppelaars geleegd in een periode van 2-3 uur.

FIGUUR 3.6 FOTO EN SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN DE OPSTELLING VOOR DE KOLOMPROEVEN



De vloeistof sijpelt door de kolommen en verlaat via een in de kolom aangebracht bodemfilter de kolom.

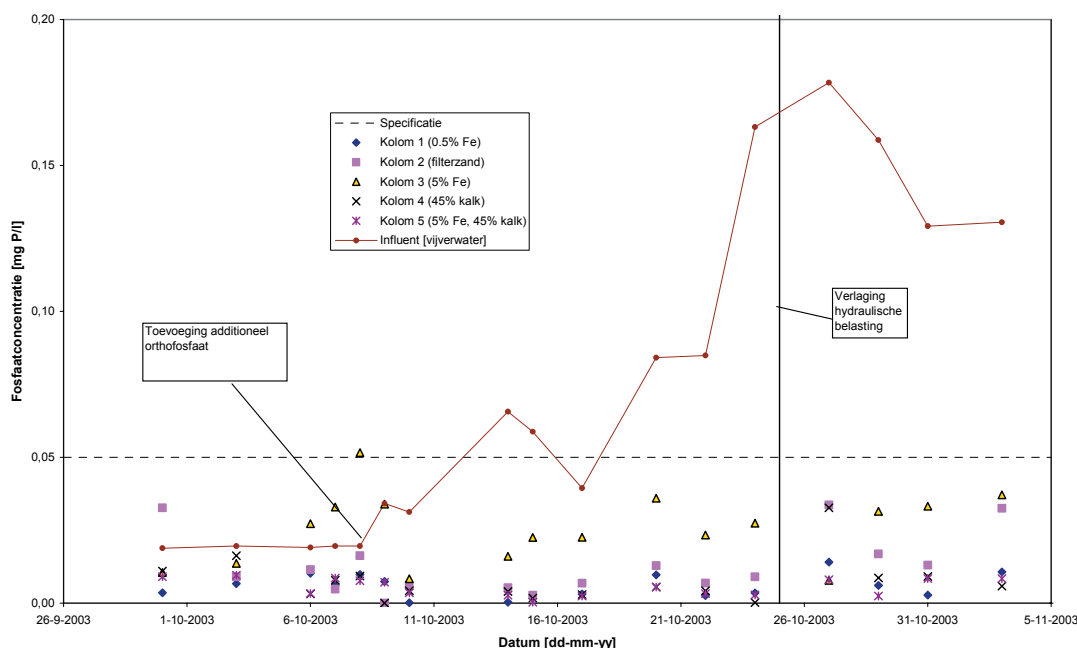
DESORPTIE

Nadat de fosfaatopnamecapaciteit van de kolommen 6 t/m 10 is bepaald, zijn deze beladen kolommen gebruikt om desorptie-experimenten uit te voeren. Gedurende een periode van twee dagen is zuiver demi water gebruikt als influent voor deze kolommen. Toen bleek dat in alle gevallen relatief weinig fosfaat in het effluent aanwezig was, is getracht desorptie van fosfaat te forceren door het influent reducerend te maken. Dit is gedaan door het toevoegen van een kleine hoeveelheid (0,1%) methanol aan het influent. Ook is eenmalig een hoeveelheid vijverwater aan het influent toegevoegd (biomassa entstof). Daarnaast is kraanwater gebruikt, i.p.v. demiwater. Verder is het voedingswater voortdurend met stikstof doorborreld. Het toevoegen van een te oxideren stof (methanol) en biomassa zou ervoor moeten zorgen dat het influent zuurstofloos wordt.

3.4.2 RESULTATEN RENDEMENTS-KOLOMPROEVEN

De resultaten van de eerste serie, waarin wordt getracht om de praktijkomstandigheden in het helofytenfilter zo goed mogelijk na te bootsen, zijn weergegeven in figuur 3.7. De eerste 4 dagen na inbedrijfstelling is het effluent niet bemonsterd. Uit de resultaten blijkt dat de alle filterconfiguraties naar wens functioneren (fosfaat concentratie in effluent < 0,05 mg fosfaat-P/l). Kolom 3, de kolom gevuld met zand met 5 gewichtsprocent ijzerschaafsel presteert relatief gezien het slechtst. Het effluent van kolom 3 bevat ongeveer 0,03 mg fosfaat-P/liter. Dit lijkt moeilijk te verklaren, mede omdat kolom 1 (de kolom gevuld zand met daarin 0,5 gewichtsprocent ijzer) wel goed presteert.

FIGUUR 3.7 CONCENTRATIES FOSFAAT IN HET IN- EN EFFLUENT VAN DE BELADINGS-KOLOMPROEVEN (KOLONNEN 1 T/M 5)



In kolommen 1 en 3 (de kolommen gevuld met een ijzer/zand mengsel) treedt uitspoeling op van gevormde ijzerhydroxides. Het effluent is lichtgeel van kleur.

Visueel is vastgesteld dat oxidatie van ijzer voornamelijk optreedt in de bovenste helft van de kolommen. Ook bleek uit bepaling van de redoxpotentiaal van het reactoreffluent (zie tabel 3.2) dat onderin de ijzerhoudende kolommen 1 en 3 sprake is van anaërobe condities. Dit kan de oorzaak zijn voor de slechte prestaties van kolom 3.

TABEL 3.2

PH EN REDOXPOTENTIAAL EFFLUENT KOLONNEN 1 T/M 5 (METING OP 20 OKTOBER)

Kolom		Oplossing	
No.	Samenstelling	pH	Redox
potentiaal			
		[-]	[mV]
1	Zand Fe 0.5%	7,31	-36
2	Zand	7,81	155
3	Zand Fe 5%	8,69	10
4	Zand/Kalk	7,96	127
5	Zand/Kalk Fe 5%	8,21	71

Om de redoxpotentiaal van deze kolommen te verhogen, en daarmee ook de fosfaatverwijderende prestaties werd de hydraulische belasting van de kolommen 1 t/m 5 met 50% verlaagd. Geconstateerd kon worden dat de redoxpotentiaal van het effluent van kolom 5 enige tijd hierna toenam. De redoxpotentiaal van het effluent van de kolommen 1 en 3 bleef echter relatief laag.

3.4.3 BELADINGS-KOLOMPROEVEN

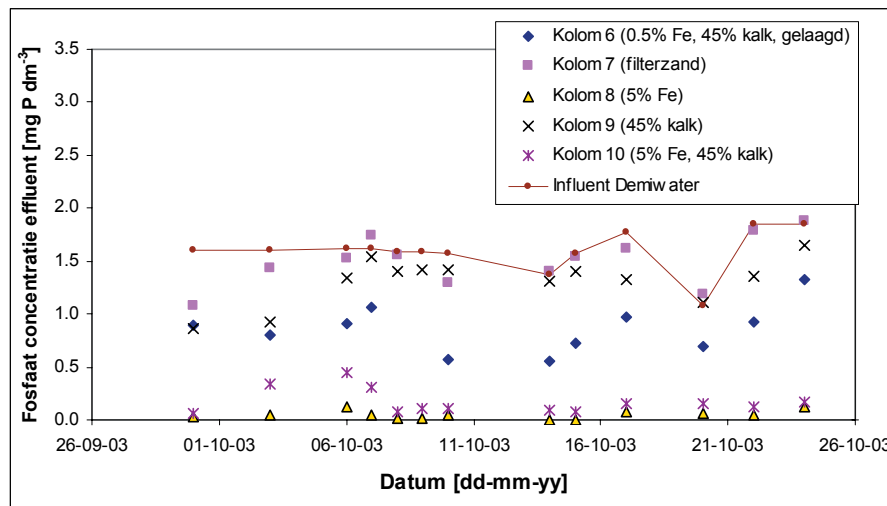
De resultaten van de tweede serie kolomproeven, waarin wordt getracht om de prestaties van de mengsels op de langere termijn na te bootsen, zijn weergegeven in figuur 3.8. De eerste 4 dagen na inbedrijfstelling is het effluent niet bemonsterd. Als voedingswater is demi-water gebruikt waaraan een vaste hoeveelheid fosfaat toegevoegd.

Er zijn duidelijke verschillen in prestatie waargenomen. Kolommen 8 (kolom gevuld met een zand/ijzer mengsel) en 10 (gevuld met een zand/kalk/ijzermengsel), beiden met 5 gewichtsprocent ijzer presteren zeer goed en zijn in staat om meer dan 90% resp. 95% van het aangeboden fosfaat op te nemen. Kolom 6 (gevuld met een zand/ijzer/kalk mengsel met 0,5 gewichtsprocent ijzer) is in staat om de concentratie fosfaat met ongeveer 50% te verminderen.

De kolommen 7 (gevuld met zand) en 9 (gevuld met zand/kalkmengsel) slagen er niet in om, na een initiële periode van een aantal dagen, significante hoeveelheden fosfaat uit de aangeboden stroom te verwijderen (zie hiervoor ook figuur 3.9 en figuur 3.10). De korte initiële fosfaatverwijdering kan mogelijk worden verklaard door de aanwezigheid van een kleine hoeveelheid ijzer die van nature in het filterzand aanwezig is (opgave leverancier: 0,4%).

FIGUUR 3.8

CONCENTRATIES FOSFAAT IN HET IN- EN EFFLUENT VAN DE KOLOMMEN 6 T/M 10



Kolom 8 (gevuld een ijzer/zand mengsel) vertoont enige uitspoeling van de gevormde ijzerhydroxides. Dit lijkt echter minder op te treden dan bij de kolommen 1 en 3 uit de eerste serie. De meting van de redoxpotentiaal wijst uit dat het effluent kolom 8 oxidatief is. Dit in tegenstelling tot de effluenten van de kolommen 1 en 3. Het effluent van de ijzerhoudende kolommen heeft over het algemeen een lagere redoxpotentiaal dan het effluent van de niet ijzerhoudende kolommen. Dit kan worden verklaard door de oxidatie van ijzer.

TABEL 3.3

PH EN REDOX EFFLUENT KOLOMMEN 6 T/M 10 (20 OKTOBER)

Kolom	Effluent		
No.	Samenstelling	pH	Redoxpotentiaal
		[-]	[mV]
6	Zand/Kalk Fe 0.5%	9,24	121
7	Zand	7,58	207
8	Zand Fe 5%	7,78	168
9	Zand/Kalk	8,91	164
10	Zand/Kalk Fe 5%	9,68	132

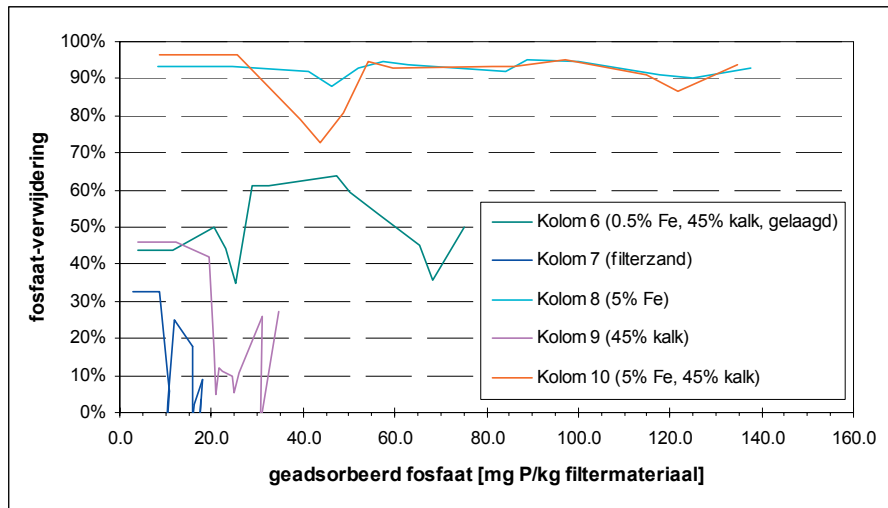
De fosfaatopnamecapaciteit van de kolommen 8 en 10, elk met 5 gewichtsprocent ijzer, is aan het einde van de proefneming meer dan 0,15 g fosfaat-P/kg filtermateriaal. Als dit rendement alleen betrokken wordt op het ijzergehalte is de belading 3 g fosfaat-P/kg Fe.

De kolommen 8 en 10 presteren ook aan het eind van de testduur nog goed. De fosfaatconcentratie van het effluent van de kolommen 8 en 10 is niet zeer laag (0,05 en 0,17 mg fosfaat-P/l). Hieraan kunnen echter geen conclusies worden verbonden omdat de inlaatconcentratie fosfaat en de hydraulische belasting relatief hoog zijn. Opzet van deze experimenten was immers om te bepalen of een bepaald adsorbentmengsel een voldoende hoge capaciteit heeft voor de opname van fosfaat.

In figuur 3.9 is fosfaatverwijdering uitgezet tegen de hoeveelheid geadsorbeerd fosfaat. Uit deze figuur valt het doorslagmoment van kolom 7 (alleen zand) en kolom 9 (zand en kalk) duidelijk op te maken. De kolommen met ijzer (6, 8 en 9) slaan niet door en laten gedurende de gehele proefneming een vrij stabiel verwijderingsrendement zien.

FIGUUR 3.9

FOSFAATRENDIMENT ALS FUNCTIE VAN DE HOEVEELHEID OPGENOMEN FOSFAAT-P PER KG FILTERMATERIAAL VOOR DE KOLONNEN 6 T/M 10



In kolom 6 wordt, gedurende de gehele testperiode, ongeveer de helft van de aangeboden hoeveelheid fosfaat verwijderd (het verwijderingsrendement varieert tussen de 38 en 65%). De oorzaak voor het lagere fosfaatverwijderingsrendement ligt waarschijnlijk in de korte verblijftijd van de vloeistof in de kolom (de hoge hydraulische belasting en de geringe lengte van de kolom leidt tot een zeer korte contacttijd) in combinatie met het geringe ijzergehalte.

De opname van fosfaat aan het einde van de proefneming met kolom 6 is ongeveer 0,08 g fosfaat-P/kg filtermateriaal. Als dit alleen betrokken wordt op het ijzergehalte is de belading 16 g fosfaat-P/kg Fe. Als hierbij rekening wordt gehouden met een zekere adsorptie door calciumcarbonaat (zoals bij kolom 9) en zand is de belading nog steeds meer dan 8 g fosfaat-P/kg Fe.

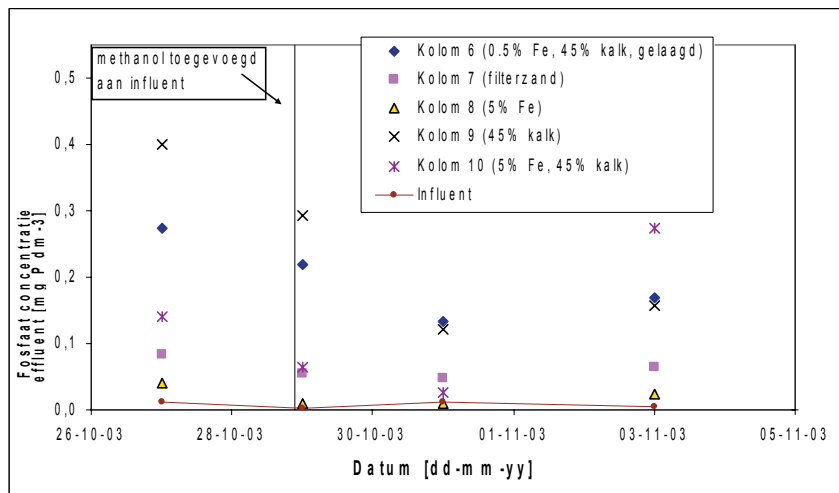
3.4.4 RESULTATEN DESORPTIE-PROEVEN

De resultaten van de desorptie-proeven zijn weergegeven in figuur 3.10. Opvallend is de hoge fosfaatconcentratie in het effluent van de kalkhoudende kolommen. Kennelijk is de adsorptie van fosfaat aan kalk (ten dele) reversibel, en is het ook aanwezige ijzer(oxide), onder de aangelegde condities, niet in staat om het vrijgekomen fosfaat voldoende snel op te nemen. Dat de desorptie van fosfaat wel optreedt bij kalkhoudende adsorbentia, maar niet bij de ijzerhoudende adsorbentia, kan worden veroorzaakt door de minder sterke binding tussen het fosfaat en de kalk. Het eventueel als calciumfosfaat geprecipiteerde fosfaat zou onder de aangelegde condities niet mogen oplossen.

Uit metingen van de redoxpotentiaal blijkt dat de opzet om deze te verlagen slechts ten dele gelukt is. De oorzaak zou kunnen liggen in de zekere buffer van het ijzer die is opgebouwd gedurende de voorgaande testperiode. Uit visuele waarneming (kleur) blijkt echter dat er in de kolom wel degelijk omzetting naar tweewaardig ijzer plaatsvindt.

FIGUUR 3.10

CONCENTRATIES FOSFAAT IN HET IN- EN EFFLUENT VAN DE KOLOMMEN 6 T/M 10 TIJDENS DE DESORPTIEPROEVEN



3.4.5 DISCUSSIE EN CONCLUSIES

Aan de hand van de resultaten van de kolomproeven wordt het volgende geconstateerd:

- De kolommen waaraan geen ijzer is toegevoegd verwijderen na een korte initiële periode geen significante hoeveelheid fosfaat meer. De fosfaatopnamecapaciteit van deze kolommen is dus absoluut niet toereikend voor langdurige toepassing in een helofytenfilter.
- De kolom met alleen 5% ijzer blijkt onder de proefcondities niet stabiel. Het ijzer spoelt uit en de verwijdering van fosfaat is lager dan bij de kolom met 0,5% ijzer en de kolom met 45% kalk. De combinatie van calciumcarbonaat met ijzer lijkt een positieve invloed te hebben op de fosfaatverwijdering. Dat is goed verklaarbaar. Calciumcarbonaat heeft een stabilisatie van de pH tot gevolg en voorkomt zure omstandigheden. Dit bevordert de oxidatiesnelheid en de stabiliteit van ijzer.
- Met diverse filtermedia (met ijzer en kalk in diverse verhoudingen) zijn tijdens de kolomproeven relatief lage fosfaat gehalten bereikt (0,02-0,03 mg P/l).
- De kolommen waar alleen ijzer is toegevoegd lijken minder gevoelig voor desorptie, in tegenstelling tot kolommen waarin calcium of calcium/ijzer mengsels zijn toegepast.
- Het lijkt op basis van indicatieve proefnemingen mogelijk om fosfaat te desorberen door het aanleggen van reducerende condities.

3.5 ORIËTERENDE PRAKTIJKTEST

3.5.1 OPZET EN UITVOERING

In de praktijk wordt een aantal verschillende oppervlaktebelastingen aangehouden voor verticaal doorstroomde helofytenfilters. Ook de fosfaatverwijdering wisselt sterk per locatie. Aanpassing van de oppervlaktebelasting heeft invloed op het fosfaat-verwijderingsrendement. Op een kleine reeds bestaande proefinstallatie in Raalte, is in de praktijk op kleine schaal onderzoek gedaan naar de relatie tussen oppervlaktebelasting en verwijderingsrendement bij relatief lage filter influentconcentraties.

Het filter bij rwzi-Raalte heeft een diepte van een meter en een oppervlak van 35 m². Het filter is gevuld met 90 cm zand en een toplaag met 10 cm grind. Aan de bovenste zandlaag is ijzervijlsel (ca. 2,5% w/w) toegevoegd. Het filter is geruime tijd in bedrijf geweest voor behandeling van rwzi-effluent en bevat geadsorbeerd fosfaat. Het filter is begroeid met riet (*Phragmites australis*). Ten tijde van de proefneming is het filter ongeveer een jaar buiten bedrijf geweest.

Tijdens de proefneming is de belasting stapsgewijs verhoogd van $0,1 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$ tot $0,8 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{d}$. Het filter is intermitterend bedreven, dit betekent dat de totale daghoeveelheid water binnen een uur op het filter wordt gebracht.

3.5.2 RESULTATEN

In tabel 3.4 is de influentsamenstelling voor het helofytenfilter (=effluent rwzi Raalte) weer gegeven.

TABEL 3.4 INFLUENTSAMENSTELLING

Parameter	eenheid	minimaal	gemiddeld	maximaal
CZV	mg/l	24,0	38,6	47,0
BZV	mg/l	2,0	2,3	4,0
Kj-stikstof	mg/l	1,1	3,2	6,5
ammonium	mg N/l	0,2	1,4	5,3
nitraat/nitriet	mg N/l	1,0	2,4	4,3
totaal-N	mg/l	2,4	5,7	8,5
totaal-P	mg/l	0,2	1,0	3,8
ortho-P	mg/l	0,1	0,8	3,8
Sulfaat	mg/l	33,0	42,5	78,0
Chloride	mg/l	81,0	179,4	255,0
onopg. stof	mg/l	5,0	6,3	9,0
pH	indicatie	6,5		7,5

De resultaten van de in de zomerperiode 2003 uitgevoerde proefneming, zijn als volgt:

Oppervlaktebelasting:	0,1 $\text{m}^3/\text{m}^2.\text{dag}$	
Na helofytenfilter	Ortho fosfaat	0,03 mg / liter
(28 juli)	Totaal fosfaat	7,5 mg / liter
Oppervlaktebelasting:	0,2 $\text{m}^3/\text{m}^2.\text{dag}$	
Na helofytenfilter	Ortho fosfaat	0,02 mg / liter
(4 augustus)	Totaal fosfaat	1,6 mg / liter
Oppervlaktebelasting:	0,4 $\text{m}^3/\text{m}^2.\text{dag}$	
Na helofytenfilter	Ortho fosfaat	0,16 mg / liter
(11 augustus)	Totaal fosfaat	1,6 mg / liter
Oppervlaktebelasting:	0,8 $\text{m}^3/\text{m}^2.\text{dag}$	
Na helofytenfilter	Ortho fosfaat	1,7 mg / liter
(3 september)	Totaal fosfaat	5,0 mg / liter

3.5.3 DISCUSSIE EN CONCLUSIES

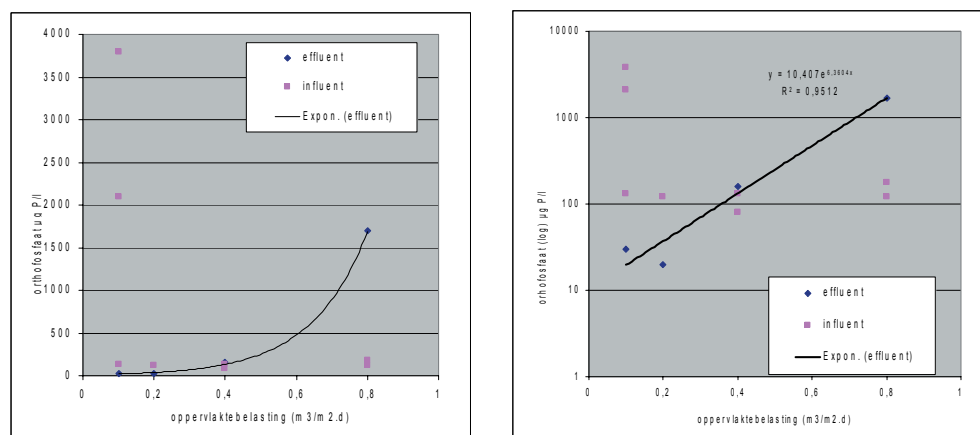
Tijdens de proef zijn relatief hoge gehalten totaal- fosfaat in het effluent van het filter aangetroffen. In een studie van IWACO (Van den Bos, 1999) wordt een mogelijke verklaring gegeven voor dit fenomeen. Gesteld wordt dat metallisch ijzer onderhevig kan zijn aan cyclische veranderingen. Gedurende opeenvolgende natte en droge periodes kan de morfologie van ijzeroxide-deeltjes veranderen, wat kan leiden tot het losbreken van de ijzeroxide-deeltjes van hun ondergrond. Dit leidt tot uitspoeling van ijzeroxide en het daaraan gebonden fosfaat. Omdat dit fosfaat is gebonden wordt het aangetroffen als totaal-fosfaat.

Dit pleit ervoor een verticaal doorstroomd helofytenfilter niet langdurig volledig uit gebruik te nemen. Uit praktijkervaring (mondelinge informatie Tinus Vos van BrinkVos) blijkt dat stilstand gedurende de winter niet leidt tot deze hoge uitspoeling van fosfaat. Het opstarten van een verticaal doorstroomd helofytenfilter verdient in de toekomst nadere aandacht. Mogelijk is een korte periode van recirculatie noodzakelijk om uitspoelend ijzer met fosfaat door filtratie te verwijderen.

Uit de proef blijkt een verband tussen oppervlaktebelasting en het ortho-fosfaat gehalte in het effluent. In de onderstaande figuur is dit verband weergegeven.

FIGUUR 3.12

VERBAND TUSSEN OPPERVLAKTEBELASTING EN ORTHO-FOSFAAT-CONCENTRATIE (WEERGAVE LINEAIR EN LOGARITMISCH)



Bij een lage oppervlaktebelasting ($0,1-0,2 \text{ m}^3/\text{m}^2.\text{dag}$) met rwzi-effluent blijkt een ortho-fosfaat- concentratie $< 0,05 \text{ mg P/l}$ mogelijk te zijn.

Geconcludeerd wordt dat bij hoge oppervlaktebelastingen sprake is van desorptie en een relatie tussen de oppervlaktebelasting en het ortho-fosfaat gehalte. Dit verband heeft mogelijk te maken met de condities in het filter (reducerend/oxidatief). Met het toenemen van de oppervlaktebelasting wordt het milieu in het filter reducerender, kunnen ijzeroxides en worden omgezet en kan het fosfaat desorberen.

4

BESPREKING EN IMPLICATIES VOOR HET ONTWERP

4.1 BESPREKING

De verwijdering van fosfaat uit oppervlaktewater met verticaal doorstroomde helofytenfilters berust op drie werkingsprincipes:

- 1 groei van biomassa (riet, bacteriemateriaal);
- 2 filtratie van fosfaat in onopgeloste vorm;
- 3 adsorptie en precipitatie.

In de Nederlandse situatie is ruimte schaars. Dit betekent in de praktijk dat de hoeveelheid verwijderd fosfaat die door groei van biomassa kan worden bewerkstelligd beperkt wordt door de beschikbare ruimte. Met filtratie kan alleen onopgelost fosfaat worden vastgelegd. Bij filtratie van oppervlaktewater met een verticaal doorstroomd helofytenfilter staat echter nog niet vast dat het fosfaat voorgoed is verwijderd uit de waterstroom. Het derde werkingsprincipe; adsorptie en precipitatie, is een belangrijke “knop” waaraan gedraaid kan worden. Er kunnen toevoegingen worden gedaan aan het filter om het effect van adsorptie en precipitatie te vergroten. Hiermee bestaat echter weinig ervaring en de ervaring die beschikbaar is, is niet altijd positief. Dit is de reden om deze wijze van fosfaatverwijdering nader te onderzoeken.

Chemisch gezien zijn er twee mogelijkheden:

- 1 adsorptie van fosfaat aan een metaaloxide
Adsorptie is alleen mogelijk als het metaal geoxideerd is. Dit blijkt uit bestudering van de theoretische achtergronden en wordt bevestigd door de schud- en kolomproeven. Als metaaloxides na adsorptie van fosfaat gereduceerd worden treedt desorptie van fosfaat op.
- 2 precipitatie van fosfaat met een metaal.
Fosfaat kan met verschillende metalen een neerslag vormen. Als rekening gehouden wordt met de pH en de fosfaatconcentratie van oppervlaktewater dan is theoretisch gezien alleen het precipiteren met calcium een optie. Bij de behandeling van rwzi-effluent is gebleken dat bij precipitatie met calciumcarbonaat of -hydroxide bij een neutrale tot een licht basische pH (pH 6-9) lage fosfaatgehalten (<1,0 mg P/l) niet haalbaar zijn.

Veel metalen zijn toxisch en kunnen om die reden niet worden toegepast in verticaal doorstroomde helofytenfilters. Voor ijzer en calcium geldt dit bezwaar niet. Deze zijn daarom in dit onderzoek betrokken.

Bij de schudproeven is vastgesteld dat adsorptie van fosfaat voor calciumverbindingen (verbrijzelde kalksteen: calciumcarbonaat en verbrijzeld dolomiet: magnesium-calciumcarbonaat) minder van belang is. De resultaten van de schudtesten wijzen op fosfaatprecipitatie die vooral bij hoge calcium- en fosfaatgehalten optreedt.

Ijzer(oxides) blijken bij de kolomproeven in staat om fosfaat te binden. Er blijken lage effluentgehaltenes ($<0,02\text{--}0,03$ mg P/l ortho-fosfaat) mogelijk te zijn. De combinatie van calciumcarbonaat met ijzer lijkt een positieve invloed te hebben op de fosfaatverwijdering. Dat is goed verklaarbaar. Calciumcarbonaat heeft een stabilisatie van de pH tot gevolg en voorkomt zure omstandigheden. Dit bevordert de oxidatiesnelheid en de stabiliteit van ijzer. De combinatie van ijzer met calciumcarbonaat is daarmee logisch geworden.

Uit de schudproeven blijkt dat een belading van 0,5 tot 0,75 gram fosfaat-P/kg Fe bereikt kan worden. Als het ijzer in voldoende mate geoxideerd is, kunnen bij deze belading lage ortho-fosfaat-concentraties worden bereikt. De beladings-kolomproeven geven aanleiding om te veronderstellen dat de belading hoger kan zijn. Onder juiste omstandigheden zou sprake kunnen zijn van beladingen groter dan 8 g fosfaat-P/kg Fe. In het kader wordt ingegaan op de benodigde hoeveelheid ijzer voor een filter als bij Leidsche Rijn.

FOSFAATVASTLEGGING DOOR IJZER

Het watersysteem van Leidsche Rijn heeft een “zomerdebiet” van minimaal $0,1\text{ m}^3/\text{s}$. Dit water wordt tijdens droge periodes gecirculeerd. Het fosfaatgehalte is ongeveer $0,3\text{ mg/l}$ en er wordt gestreefd naar een fosfaatgehalte van $0,05\text{ mg/l}$ of lager. De totale aanvoer van fosfaat is ongeveer $2,5\text{ kg/dag}$ en bijna 1000 kg/jaar , waarvan 83% vastgelegd moet worden.

Uitgaande van fosfaatbelading van ongeveer 8 g P per kg ijzer is een voor een filter met een levensduur van 25 jaar bijna 2400 ton ijzer nodig om alle fosfaat te kunnen vastleggen. Voor een filter met een grootte van 5,7 hectare betekent dit ongeveer 2,8% w/w ijzer.

Bij de proefnemingen is duidelijk gebleken dat terdege rekening gehouden moet worden met de mogelijkheid van desorptie van fosfaat. Dit geldt voor zowel de beladings-kolomproeven als de praktijkproef. Deze constatering is geheel in lijn met de theorie die zegt dat metaal-oxides noodzakelijk zijn voor adsorptie.

4.2 INDICATIEVE ONTWERPGRONDSLAGEN

OPPERVLAKTEBELASTING

In de praktijk wordt voor verticaal doorstroomde helofytenfilters vaak een oppervlaktebelasting aangehouden van maximaal $0,2\text{ m}^3/\text{m}^2\cdot\text{d}$. Uit de proefnemingen onder praktijkomstandigheden blijkt dat een hogere oppervlaktebelasting kan leiden tot reducerende condities. Hierdoor wordt adsorptie van fosfaat gehinderd en kan desorptie van fosfaat optreden.

FILTERVULLING

Voor het verwijderen van fosfaat uit oppervlaktewater (of rwzi-effluent) is een mengsel van filterzand met ijzer (metallisch ijzer) en calciumcarbonaat geschikt. De hoeveelheid ijzer kan beperkt blijven tot enkele gewichtsprocenten. De hoeveelheid calciumcarbonaat die minimaal noodzakelijk is, is niet onderzocht.

WERKINGSPRINCIPE

De verwijdering van fosfaat in een verticaal doorstroomd helofytenfilter zal berusten op opname door riet, filtratie en adsorptie. Precipitatie speelt een ondergeschikte (of zelfs geen) rol. Het uiteindelijke effluentgehalte wordt naar verwachting grotendeels bepaald door

adsorptie. Er kan daarom eigenlijk niet gesproken worden van een rendement, bij een bepaalde verblijftijd stelt zich een evenwicht in. Dit evenwicht leidt weer tot een zeker effluentgehalte.

BEDRIJFSVOERING

Het milieu (oxidatief/reducerend) in het filterbed bepaalt of ijzer geoxideerd wordt en daarmee of fosfaat geadsorbeerd kan worden. De verdeling van water luistert nauw.

Om voldoende zuurstof in het filter te brengen moet het filter gedurende lange tijd droogvallen (het zogenaamde intermitterend bevoeien) en moet de waterverdeling over het filteroppervlak gelijkmatig zijn.

4.3 KANTTEKENINGEN

Onderzoek naar fosfaatverwijdering met verticaal doorstroomde helofytenfilters of zelfs adsorptie van fosfaat aan ijzeroxides is zeldzaam. Om deze reden heeft onderhavig onderzoek een verkennend karakter. Het is niet altijd mogelijk geweest om de verschillende bevindingen nader te onderzoeken. Er is nog veel onbekend, maar met dit onderzoek is een start gemaakt met preciseren van de werking van verticaal doorstroomde helofytenfilters. Een en ander houdt in dat het maken van een ontwerp van een verticaal doorstroomde helofytenfilter voor fosfaatverwijdering nog steeds plaats moet vinden met een dosis gezond verstand en kritisch denken.

Op basis van de bestaande kennis kunnen nog geen definitieve ontwerprichtlijnen voor verticaal doorstroomde helofytenfilters worden gegeven. Ook kunnen nog geen uitspraken worden gedaan over het verwijderingsrendement en het fosfaatgehalte dat op korte en lange termijn haalbaar is. Het onderzoek bij Leidsche Rijn zal hierover meer informatie moeten verschaffen. Het rendement en de belading op langere termijn bepaalt de standtijd van het filter en daarmee de kosten en de productie van reststoffen.

De resultaten van deze studie zijn breder toepasbaar dan alleen bij verticaal doorstroomde helofytenfilters. Ook bij infiltratievoorzieningen en zandfiltratie van rwzi-effluent zouden de bevindingen toegepast kunnen worden. Aanbevolen wordt om hier, parallel aan Leidsche Rijn, aandacht aan te besteden.

LITERATUUR

Arias C.A., Bubba M. del, Brix H., 2001

Phosphorus removal by sands for use as media in subsurface flow constructed reed beds, 35B, Wat. Res., 1159 – 68

Baker M.J., Blowes D.W., Ptacek C.J., 1998

Laboratory development of permeable reactive mixtures for the removal of phosphorus from onsite wastewater disposal systems, 32, Env. Sci. Technol., 2308 – 16

Blom, J., Vos T., Krooneman, J. Ham A. van der, 2003

Bereiding van Industriewater uit rwzi-effluent, 23 H2O 19-21, 21 nov. 2003,.

Bos, Van den, 1999

Increasing the phosphate adsorption capacity of reed filters by adding an adsorbent. M. Sc. Thesis, 1999, Iwaco report 2102151.030

Brooks A.S., Rozenwald M.N., Geohring L.D., Lion L.W., Steenhuis T.S., 2000

Phosphorus removal by wollastonite: A constructed wetland substrate, 15, Ecol. Engng., 121-32

Drizo A., Frost C.A., Grace J., Smith K.A., 1999

Physico-chemical screening of phosphate-removing substrates for use in constructed wetland systems, 33, Wat. Res., 3595 – 3602

Drizo, A., Comeau, Y., Forget, C., Chapuis, R.P., 2002

Phosphorus Saturation Potential: A parameter for Estimating the Longevity of Constructed Wetland Systems, 36, Environ. Sci. Technol., 4642 – 8.

Gervin L. and Brix, H., 2001,

Lisbeth Gervin and Hans Brix, REMOVAL OF NUTRIENTS FROM COMBINED SEWER OVERFLOWS AND LAKE WATER IN A VERTICAL-FLOW CONSTRUCTED WETLAND SYSTEM, http://www.rootzone.dk/item_28.html

Grüneberg B., Kern J., 2000

Phosphorus retention capacity of iron-ore and blast furnace slag in subsurface flow constructed wetlands, 44, Wat. Sc. & Tech., 69 – 75.

Heide, Ir. B.A en Kampf, ing. R., Fosfaatverwijdering door middel van simultane precipitatie met kalk, H2O (10), 1977, nr 1. p 16-20.

Johansson, L., 1999a

Blast furnace slag as phosphorus sorbents – column studies, 229, The Sci. of the Total Env., 89 – 97.

Johansson L., 1999b

Industrial by-products and natural substrata as phosphorus sorbents, 20, Environ. Technol., 309 – 16

Kampf, 2000, Nabehandeling van RWZI-effluent tot bruikbaar oppervlaktewater in een moerassy-steem 1995-1999, ISBN-nr. 9036953014

Lee S.H., Vigneswaran S., Bajraharya K., 1996

Phosphorus transport in saturated slag columns : experiments and mathematical modelling, 34, Wat. Sci Tech., 153 - 60

Lee S.H., Vigneswaran S., Chung Y., 1997

A detailed investigation of phosphorus removal in soil and slag media, 18, Env. Techol., 699 – 710.

Lee S.H., Vigneswaran S., Moon H., 1998

Phosphorus removal using steel industry by-products under static system, 40, Indian Chem Engr Sec. A, 5-10

Luederitz V., Eckert E., Lange-Weber M., Lange A., Gersberg R.M.

2001, Nutrient removal efficiency and resource economics of vertical flow and horizontal flow constructed wetlands, 18, Ecol. Eng. 2001, 157 – 71.

Maehlum, T. Stalnacke, P., 1999,

Removal efficiency of three cold-climate constructed wetlands treating domestic wastewater: effects of temperature, season, loading rates and input concentrations, 40, Wat. Sci. Tech., 273 – 281

Media selection for sustainable phosphorus removal in subsurface flow constructed wetlands, 44, Wat. Sci. & Tech., 47 – 54.

Meuleman 1999

Performance of treatment wetlands, PhD Thesis, Universiteit van Utrecht, 1999

Meuleman 1999

De zuiveringsfunctie van moerassen, lezing 4, Werkgroep Water- en Oeverplanten, Themadag: Waterzuivering door waterplanten en helofyten, 18 mei 1999

RIVM, 'Watertypegerichte normstelling voor nutriënten in oppervlaktewater', RIVM rapport 703715005/2002, 26 februari 2002

Roseth R., 2000

Shell sand: a new filter medium for constructed wetlands and wastewater treatment., A35(8), J. Env. Ssci. Health, 1335-55

Schreijer, M., Kampf, R., Verhoeven, J. T. A., and Toet, S. (2000) Nabehandeling van effluent tot bruikbaar oppervlaktewater in een moerassysteem met helofyten en waterplanten, Resultaten van een 4-jarig demonstratieproject op rwzi Eversteekoo, Texel. Hoogheemraadschap Uitwaterende Sluizen en Universiteit Utrecht, ISBN-nr. 9036953014

Stanforth, Robert, Associate professor, National University of Singapore, e-mail message, 3 december 2004

STOWA, 1993. Handboek Chemische P-verwijdering, STOWA-rapport 1993-06

Toet, Sylvia, 2003

A treatment wetland used for polishing tertiary effluent from a sewage treatment plant: performance and processes, 8 september 2003, ISBN 90-393-3414-5

Vigneswaran S., Moon H., 1998

Phosphorus removal by slag: experiments and mathematical modelling, 120, Stud. in Surf. Sci and Cat, 533-69

Zhu T., Jenssen P.D., Maehlum T., Krogstad T., 1997

Phosphorus sorption and chemical characteristics of lightweight aggregates (LWA) – potential filter media in treatment wetlands, 35, Wat. Sci. Tech., 103 – 8.

BIJLAGE 1

LITERATUURONDERZOEK

A.1 ONDERZOEKSOPZET

Het literatuuronderzoek heeft zicht niet alleen toegespitst op helofyten- of rietbedfilters, maar ook de beschikbare informatie m.b.t. kolom en batchproeven.

De volgende catalogi zijn onderzocht: Chemical Abstracts, Science Direct

De volgende keywordcombinaties zijn gebruikt:

- Phosphorus en Sorption
- Phosphorus, Sorption and Sorbent
- Phosphorus, Sorption and Filter media
- Phosphorus, Sorption and Constructed wetland
- Reactive barrier

A.2 RESULTATEN

Arias, Bubba en Brix (2001) hebben de door middel van evenwichtsexperimenten de adsorptiecapaciteit van 13 (Deense) zandsoorten bepaald. De evenwichtsmetingen lieten zien dat het zand een fosforadsorptiecapaciteit, bij een fosforconcentratie van 320 mg per kg in de vloeistof, heeft dat varieert tussen de 272 (quartz-zand) en 3941 (Darup zand) mg fosfor per kg droog materiaal. Uit een statistische analyse van de resultaten is gebleken dat het calciumgehalte van het zand de grootste invloed heeft op de fosforadsorptiecapaciteit. Het ijzer en aluminiumgehalte van het zand bleken van minder belang.

Naast de evenwichtsexperimenten zijn er kolomproeven uitgevoerd met dezelfde zandsoorten gedurende een periode van 12 weken. De fosforconcentratie van het influent was 10 mg/l, de retentietijd in de kolom was ongeveer 12 tot 14 uur. Gedurende de duurproef daalde de fosforverwijderingsgraad voor alle onderzochte zandsoorten. Na 12 weken varieerde de fosforverwijderingsgraad tussen 80% en 20%. Op grond van de adsorptiecapaciteiten mag verwacht worden dat de onderzochte zandsoorten in staat zijn om gedurende enkele maanden tot een jaar dienst te doen als adsorbent in een constructed wetland.

Arias, Bubba en Brix,(2001) hebben deze zandsoorten vergeleken met een aantal andere stoffen. Onderzocht werden calcië, marmer, diatomeeën aarde, LECA (geëxpandeerde klei-korrels) en vermiculite (geëxpandeerde mica). Marmer en calcië bleken een aanmerkelijk hogere fosforadsorptiecapaciteit te hebben dan de zandsoorten. Tijdens de 12 weken durende kolomproeven bleken deze stoffen in staat om 80 resp. 100% van de aangeboden hoeveelheid fosfaat te adsorberen. Diatomeeën aarde, LECA en vermiculite bleken een beduidend lagere fosforadsorptiecapaciteit te bezitten. Ook de, met deze stoffen, behaalde fosforverwijderingsgraad tijdens kolom proeven lag beduidend lager (tussen de 30 en 60%).

Gervin et al. (2001) geven een overzicht van de prestaties van een constructed wetland toegepast op grotere schaal (8500 m²). Het Vertical-flow constructed wetland is geplaatst nabij lake Utterslev (Denemarken), en wordt gebruikt om fosfaat te verwijderen uit zowel riool- als oppervlaktewater. Het filter bestaat uit een sandwichconstructie van een laag vermorzeld marmer ingebed in twee lagen gravel. Het filter wordt intermitterend beladen. Een overzicht van de (goede) prestaties van dit filter is geven in Tabel A.1.

TABEL A.1

Verblijftijd [dagen]	Water	Periode	Inlaat conc. P [mg/l]	Effluent conc. P [mg/l]	Efficiëntie [%]
3,5 en 7	Meer	Winter	0,15 ± 0,10	0,048 ± 0,020	65 ± 8
		Zomer	0,53 ± 0,18	0,032 ± 0,006	92 ± 6
	Riolering	Winter	1,27 ± 0,13	0,029 ± 0,005	98 ± 1
		Zomer	1,79 ± 0,83	0,041 ± 0,013	97 ± 1

De mogelijke toepasbaarheid van industriële bijproducten (staalovenslak) voor de verwijdering van fosfaat uit water is onderzocht door een Australische onderzoeksgroep. (Lee, Vigneswaran en Bajraharya (1996), Lee, Vigneswaran en Chung (1997), Lee, Vigneswaran en Moon (1998) en Vigneswaran en Moon (1998)). Onderzochte materialen zijn het zogenaamde convertor slag (stof) en het zogenaamde blast furnace slag. Zowel het convertor slag als het blast furnace bleken een zeer hoge fosforadsorptiecapaciteit te hebben (15000 mg kg⁻¹ resp 9000 mg kg⁻¹). De oorzaak voor de hoge fosforadsorptiecapaciteit ligt waarschijnlijk in het hoge Fe and Ca gehalte van de slakken. Ook kan de hoge capaciteit (mede)verklaard worden door de aanwezigheid van het basische calciumhydroxide in de slak. Dit wordt gevormd door de hydratatie van calciumoxide, dat ontstaat bij de hoge temperaturen tijdens het staalproductieproces. Naast evenwichtsproeven zijn ook kolomproeven uitgevoerd. De kolommen hadden een hoogte van slechts 3 cm, en werden met een relatief hoge vloeistofsnelheid (variërend tussen 10 en 305 cm dag⁻¹) en hoge fosfaatconcentratie (variërend tussen 10 en 30 ml dm⁻³) beladen. De tijd die nodig is om de kolom zover te beladen dat er doorbraak van fosfor optreedt, is dan ook niet hoog (70 uur tot maximaal 70 dagen). De verkregen gegevens zijn gebruikt om de prestaties van de kolom te simuleren.

Noot: Door de relatief korte duur van de experimenten (gemiddeld ongeveer 200 uur, met 1 uitzondering van 70 dagen) kan een vertekend beeld optreden. De hoge affiniteit die slakken hebben voor fosfaat kan worden veroorzaakt door de reactiviteit van calciumhydroxide. Bij gebruik van slakmateriaal in een wetland zal dit hydroxide ook reactief zijn t.o.v. andere stoffen die in het water aanwezig zijn. Het is dan niet meer beschikbaar om met het fosfaat te reageren.

De toepasbaarheid van ijzer- en aluminium oxides in een kalksteen/zandmengsel als fosforadsorbent is ook onderzocht door Baker et al. (1998) door middel van evenwichtsexperimenten en kolomexperimenten. Onderzocht zijn een aantal synthetische ijzeroxides en aluminiumoxides en een aantal staalfabricagebijproducten (slakken). De ijzeroxides dienden als metaaloxide dat geschikt is om fosfaat te adsorberen. De andere componenten van het mengsel, kalksteen en quartz zand, dienen als lange termijn calciumbron, pH regeling en als reactief oppervlak voor calciumfosfaat precipitatie. De evenwichtsexperimenten met de mengsels met staalfabricagebijproducten en de mengsels met aluminiumoxides leverden beduidend betere resultaten dan de evenwichtsexperimenten met de synthetische ijzeroxides. Met de eerstgenoemde twee mengsels zijn vervolgens kolomproeven uitgevoerd.

Een kolom met 50 % (w/w) silicaand, 45 % (w/w) kalksteen en 5 % (w/w) staalslak (BOF oxide) verwijdert gemiddeld meer dan 90 % P gedurende 4 jaar (gedurende die tijd zijn ongeveer 1450 porievolumes aan vloeistof door de kolom gestroomd) bij een ingaande fosfaatconcentratie van 3,3 mg P/l en een pH van 5,3 – 5,6. De gemiddelde verblijftijd was 0,9 dagen. De effluent pH daalt geleidelijk van 9,8 (na 134 porievolumes) naar 8,5 – 9,3 bij het einde van het experiment. Het ijzergehalte in het effluent bleef beneden de detectiegrens van 0,01 mg/l.

Een tweede kolom gevuld met 50 % (w/w) silicazand, 40 % (w/w) kalksteen en 10 % (w/w) geactiveerd synthetisch aluminiumoxide verwijdert meer dan 99 % P gedurende een periode van 2 jaar (ongeveer 413 porievolumes). De gemiddelde verblijftijd was hier 1,7 dagen. De effluent pH stijgt geleidelijk van 7,5 tot boven 9,0 bij het einde van het experiment. Noot: synthetisch aluminiumoxide zoals gebruikt tijdens deze experimenten is een vrij duur materiaal.

Andere stoffen die onderzocht zijn als mogelijk fosfaatadsorbens zijn wollastoniet (een calcium metasilicaat) (Brooks et al., 2000), dat gedurende een periode van 100 dagen in staat was om meer dan 80% van het aangeboden fosfaat te verwijderen (bij een verblijftijd van meer dan 40 uur) uit de afvalstroom van een zuivelfabriek (PO₄ gehalte varieert tussen 2 en 10 mg dm⁻³).

Drizo et al (1999) hebben 7 substraten (bauxiet, schalie -een leisteensoort- “burnt oil schalie”, kalksteen, zeoliet, LECA en vlieggas) onderzocht d.m.v. zowel evenwichtsproeven als kolomproeven. Evenwichtsproeven zijn uitgevoerd met een startconcentratie aan P variërend van 2,5 tot 40 mg P/l. De resultaten van de evenwichtsproeven zijn gefit op een langmuir adsorptie-isotherm en weergegeven in Tabel A.2.

TABEL A.2

Substraat	Binding affiniteit	P adsorptie maximum [g/kg]
Bauxiet	0,26	0,61
Schalie	0,61	0,65
BOS	0,06	0,58
Kalksteen	0,10	0,68
Zeoliet	0,03	0,46
LECA	0,10	0,42
Vliegass	0,07	0,86

Uit deze resultaten blijkt dat de maximale fosforadsorptiecapaciteit van de onderzochte materialen varieert tussen 0,42 en 0,86 g per kg. Vliegass en schalie bleken de hoogste de fosforadsorptiecapaciteit te hebben.

Vervolgens zijn kolomproeven uitgevoerd met vliegass, schalie, LECA en bauxiet. De flow en de inlaat P concentratie waren eerst 40 dagen lang 3 l/d en 35 tot 42 mg P/l. Vervolgens zijn deze voor de kolommen gevuld met bauxiet en schalie gedurende 45 dagen verhoogd naar 6 l/d en 70 – 90 mg P/l. Deze langere termijn kolomproeven met schalie en bauxiet gaven een maximale P opname van respectievelijk 730 en 355 mg P/kg.

In een andere publicatie van Drizo (2002) wordt verslag gedaan van een kolomtest (een duurproef van in totaal 278 dagen) uitgevoerd met Electric Arc Furnace slag (EAF), een bijproduct uit de staalproducerende industrie) als vulling. Na een bepaalde periode bleek de kolom verzadigd met fosfor. De fosforopnamecapaciteit bleek toen 1,35 g P/kg. Vervolgens is de kolom blootgesteld aan lucht. Na een periode van 4 weken is de kolom opnieuw gevoed met een fosforhoudende oplossing. De vulling bleek opnieuw in om fosfor aan zich te binden. De totale adsorptiecapaciteit bleek gestegen tot 2,35 g P/kg.

Grüneberg en Kern (2000) hebben de invloed van het al of niet aëroob zijn van het adsorbent op de adsorptiecapaciteit van dat adsorbent onderzocht. Als adsorbentia zijn “Blast

Furnace Slag” (een bijproduct uit de staalproducerende industrie) en ijzer-erts gebruikt. De experimenten (kolomproeven) zijn uitgevoerd in emmers, met riet beplant. Een deel van de emmers wordt aëroob gehouden door beluchting. De emmers, welke niet belucht worden, worden na een paar dagen anaëroob. De emmers worden gedurende 11 weken driemaal per week beladen met water. Het gemiddelde influent fosforgehalte ligt tussen de 35 en 45 mg/l. De effluent concentraties bij “Blast furnace slag” kwamen niet boven de 5 mg/l en 1 mg/l voor respectievelijk TP en PO₄. De systemen met beluchting vertonen algemeen een hogere fosfor verwijdering en dus lagere effluent concentraties voor PO₄ en TP. Gedurende de experimenten is aan elke emmer 1,83 g P toegevoegd. Bekend is dat blast furnace slag vooral in de eerste weken in contact met water grote hoeveelheden Ca²⁺, Mg²⁺ en OH⁻ ionen afgeven. Het lijkt zo dat de opname capaciteit van slag sterk wordt beïnvloed door de pH. Een afnemende pH resulteert in het afgeven van P door slag. Daarom kan op basis van (korte) laboratorium-experimenten geen uitspraak gedaan worden over de lange termijn adsorptie capaciteit van deze media in geconstrueerde wetlands. IJzererts in zijn oorspronkelijke vorm bestaat uit kristallijne ijzeroxides. Onder aërobe condities blijft het materiaal ongewijzigd waardoor de P sorptie capaciteit laag blijft. Onder anaërobe condities reduceert ijzererts waardoor amorfe ijzerhydroxides worden gevormd, welke zeer efficiënt P binden. De toepassing van ijzererts is vooral veelbelovend onder alternerende aërobische en anaërobische condities, waarbij amorfe ijzerhydroxides continue worden gevormd.

Zhu et al. (1997) hebben aangetoond dat in Noorwegen gemaakt LWA Filtralite (een soort LECA) een hoge affiniteit voor fosfor heeft. De hoge P sorptie capaciteit van LWA wordt verklaard met 2 mechanismen; Ca-precipitatie en adsorptie aan Fe- en Al-oxides. Er zijn alleen evenwichtstesten uitgevoerd, geen kolomproeven. Het gebruik van deze LECA is vervolgens onderzocht in een aantal helofytenfilters met een elk een verschillende configuratie (Maehlum, 1999). Systeem 1; driestaps systeem bestaande uit een Pre-treatment Vertical Flow filter (PVF) en twee constructed wetlands met respectievelijk zand en filtralite. Systemen 2 en 3; zijn tweetraps systemen bestaande uit een PVF en een constructed wetland. De PVF 's worden in alle gevallen intermitterend beladen. Voor de karakteristieken van deze helofyten-filters zie Tabel A.3

TABEL A.3

Nr.		Opp [m ²]	Medium	Debiet [m ³ /d]	Oppervlakte-belasting [cm/d]	Verblijftijd [d]
1	PVF	6	LWA	0,6	6,0	4,5
	HSF	60	NIRS	0,6	1,0	24
	HSF	40	LWA	0,6	1,6	27
2	PVF	25	LWA	0,8	3,2	8,4
	HSF	110	LWA	0,8	2,0	5,6
	PVF	25	LWA	0,8	3,2	8,4
3	HSF	110	NIRS	0,8	0,7	43

Met systeem 1, in bedrijf van 1992 t/m 1997, zijn zeer goede fosfor verwijderingsrendementen behaald (97 – 98 %). De totale fosforconcentratie aan de inlaat is ongeveer 10 mg/l, de effluent fosforconcentratie ongeveer 0,2 mg/l. Ook met systeem 2, in bedrijf van 1993 t/m 1997 zijn uitstekende resultaten behaald. Het gemiddelde fosforverwijderingsrendement lag boven de 95 %. Overigens is systeem 2 tijdens bedrijf gemodificeerd. Systeem 3 is het kortst in bedrijf geweest, namelijk van (1995 t/m 1997). Het fosforverwijderingsrendement van systeem 3 ligt ook hoog, rond de 95%.

Johansson (1997) heeft ook de toepasbaarheid van LECA onderzocht. Deze studie toont aan dat in Zweden geproduceerde (pure) LECA geen hoge P sorptie capaciteit bezit. De in Noorwegen geproduceerde LECA is qua samenstelling anders, op het oppervlak is CaCO_3 aangetoond, wat invloed kan hebben op de sorptie capaciteit.

Johansson (Johansson, 1999a en 1999b) heeft de toepasbaarheid van “Blast Furnace Slag” / zand mengsels als fosfor sorbent onderzocht door middel van batch (1999b) en kolomproeven (1999a). Onderzocht zijn 2 types van dit slak, een amorf slak, geproduceerd door snelle afkoeling van het vloeibare slak in water, en een kristallijn slak, dat ontstaat bij langzame afkoeling van het vloeibare slak aan lucht. De kolommen zijn intermitterende beladen. Het bleek dat het mogelijk was om gedurende de duur van de experimenten (56 weken) een goede tot zeer goede fosforverwijderingsgraad te behalen.

De mogelijkheden voor het gebruik van schelpenzand in een helofytenfilter is onderzocht door Roseth (2000) middels kolom en evenwichtsexperimenten. Mede door de hoge hydraulische belasting en de hoge hoeveelheid aangeboden fosfor werd, na een initieel hogere verwijderingsgraad, een min of meer constante hoeveel van ongeveer 25% van de aangeboden fosfor wordt verwijderd. Ondanks deze lage verwijderingsgraad is de hoeveelheid fosfor die is opgenomen door het filtermateriaal zeer hoog (ongeveer 3000-4000 mg per kg filtermateriaal). Dit lijkt in overeenstemming met het fosforverwijderingsmechanisme door calciumhoudende filtermaterialen zoals gepubliceerd door Heide en Kampf (1977), die laten zien dat precipitatie van fosfor door calcium een relatief traag proces is.

Een verslag van de werking van een viertal horizontale en verticale flow filters voor rioolwater wordt gedaan door Luederitz et al. (2001). Een overzicht van de verkregen resultaten is vermeld in Tabel A.4

TABEL A.4

Locatie	Type	In bedrijf	Materiaal	Verblijftijd [dagen]	Tot. P influent [mg/l]	Tot P Effluent [mg/l]	Rendement [Conc. %]
Loburg	HFW	1992 – 1999		18	15,50	0,70	95,5
Schlanstedt	HFW 3%	1998 – 1999	Ijzerkrullen	?	12,00	0,50	95,8
Einsdorf	VFW	1996 – 1999	Zand/gravel	22	15,50	6,10	60,5
Wolfsberg	VFW	1996 – 1999	Gravel (Ca-rijk)	17	4,20	0,40	90,5

Het systeem te Loburg toont aan dat het fosfor verwijderingsrendement van constructed wetlands stabiel (en hoog) kan zijn gedurende 7 jaren. Niet gepubliceerde resultaten suggereren dat het rendement van VFW's na ongeveer 5 jaar gaat afnemen. Dit kan worden verklaard doordat alleen initieel een deel van de aangeboden hoeveelheid fosfor wordt verwijderd door de rietplanten.

De hydraulische belasting van deze constructed wetlands liggen typisch in de range van 0,025 en 0,05 $\text{m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{dag}$. Een toename van de hydraulische belasting binnen deze range resulteert in een afname in P verwijderingsrendement. Het helofytenfilter zoals dit aangelegd gaat worden in Leidsche Rijn heeft een veel hogere hydraulische belasting (0,15 $\text{m}^3 / \text{m}^2 \cdot \text{d}$). De fosforbelasting verschilt echter veel minder doordat de fosforconcentratie van het influent een stuk lager is dan de hoeveelheid fosfor die per dag aan een m^2 filteroppervlak wordt aangeboden.

BIJLAGE 2

MEERLAAGS ADSORPTIE VAN FOSFAAT AAN GOETHIET

Bron: Stanforth, Robert, Associate professor, National University of Singapore,
e-mail message, 3 december 2004

