

1. Inleiding

In Nederland wordt ijzersulfaat op grote schaal toegepast voor simultane defosfatering. De invloed van de ijzersulfaatdosering op diverse parameters van het zuiveringsproces is nog niet geheel duidelijk. Om nadere informatie te krijgen over de toepassingsmogelijkheden en neveneffecten van simultane defosfatering is in het kader van het STOWA-programma PN 1992 een aantal onderzoeken verricht.



IR. E. H. VOORS
Witteveen + Bos



IR. P. DE JONG
Witteveen + Bos

Volgens gegevens uit het buitenland zou ijzersulfaat een toxische werking kunnen hebben op de nitrificatie [7]. Uit de Nederlandse praktijk zijn hierover geen eenduidige gegevens bekend [8]. Om hierin inzicht te krijgen is op semi-technische schaal de invloed van ijzersulfaat op de nitrificatie onderzocht.

Bij simultane defosfatering ontstaat chemisch slib, waardoor het aandeel inert materiaal in de actief-slibvlok toeneemt. Het chemisch slib bestaat voor een deel uit ijzerfosfaat, FePO_4 . De rest van het toegevoegde ijzer vormt een ijzeroxyde met gebonden hydraatwater, dat kan worden weergegeven met $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Bij de bepaling van het gloeiverlies van het actief slib ontwijkt dit hydraatwater. De organische slibfractie is daarom kleiner dan het gloeiverlies. Wanneer dit niet wordt gecompenseerd door een grotere slibmassa en het organische droge-stof-gehalte in de actief-slibruimte wordt gebaseerd op het gloeiverlies, kan de nitrificatie gevaar lopen.

Aan de hand van een laboratoriumproef en modelberekeningen is het hydraatwatergehalte van actief slib in een simultaan defosfaterend systeem bepaald.

De proefinstallatie stond opgesteld op het terrein van de rwzi Alkmaar. Beide onderzoeken vonden plaats in opdracht van de STOWA met participatie van het Hoogheemraadschap van de Uitwaterende Sluizen in Kennemerland en West-Friesland. De uitvoering van de proeven

Samenvatting

Volgens gegevens uit het buitenland zou ijzersulfaat, dat in Nederland vaak wordt toegepast bij simultane defosfatering, een remmende werking kunnen hebben op de nitrificatie. Omdat hierover uit de Nederlandse praktijk geen eenduidige gegevens bekend zijn, is op semi-technische schaal de invloed van ijzersulfaat op de nitrificatiecapaciteit onderzocht.

Uit de onderzoekresultaten wordt geconcludeerd, dat er geen sprake is van een remmende werking van ijzersulfaat op de nitrificatiecapaciteit, noch op de korte termijn, noch op de langere termijn. Wel moet rekening worden gehouden met een fractie inert ijzeroxyde met daaraan gebonden hydraatwater in het actief slib. Daarvoor moeten de drogestof- en organische-stofbepalingen gecorrigeerd worden. Het hydraatwatergehalte van het ijzeroxyde verschilt per slibsoort en situatie. Voor het onderhavige onderzoek werd de samenstelling van de ijzeroxydematrix bepaald op $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$. Het organische-drogestofgehalte bedroeg in deze omstandigheden 86% van het gloeiverlies.

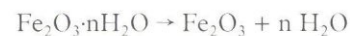
was in handen van Witteveen + Bos, met ondersteuning door het personeel van de rwzi Alkmaar. De resultaten van de onderzoeken zijn recentelijk gerapporteerd [9].

2. Bepaling van het hydraatwatergehalte van de ijzeroxydematrix

2.1. Theorie

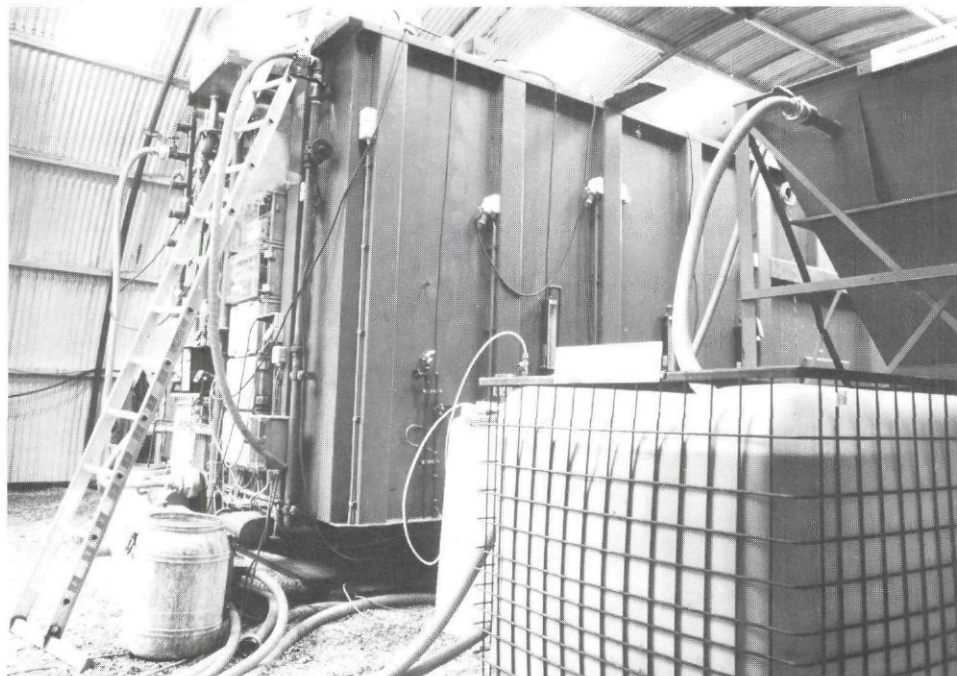
Het gehalte droge stof en anorganisch materiaal in actief slib wordt doorgaans conform de NEN-norm bepaald als de filtratierest na droging bij 105 °C (droogrest) en bij 600 °C (gloeirest) [4, 6]. Het verschil tussen droogrest en gloeirest wordt gloeiverlies genoemd, wat meestal gelijk wordt gesteld aan organische droge stof. In het temperatuurtraject 105 °C-600 °C kunnen echter behalve organische drogestof ook andere componenten ontwijken, waarvan hydraatwater de

belangrijkste is. In principe ontwijkt daarnaast CO_2 bij temperaturen boven 585 °C. Vooral nog wordt dit effect verwaarloosd en wordt in eerste instantie rekening gehouden met hydraatwater. Het ontwijken van hydraatwater kan worden weergegeven met de volgende reactie:



Thermodynamisch gezien ligt het evenwicht van deze reactie geheel rechts, dat wil zeggen in de evenwichtstoestand is al het hydraatwater afgesplitst. Het bereiken van de evenwichtstoestand wordt bevorderd door een hoge temperatuur en een hoge ionensterkte (zoutgehalte) in de slib suspensie. Bij de bepaling van het gloeiverlies volgens de NEN-norm kan er vanuit worden gegaan dat al het hydraatwater als gloeiverlies wordt bepaald [4, 6].

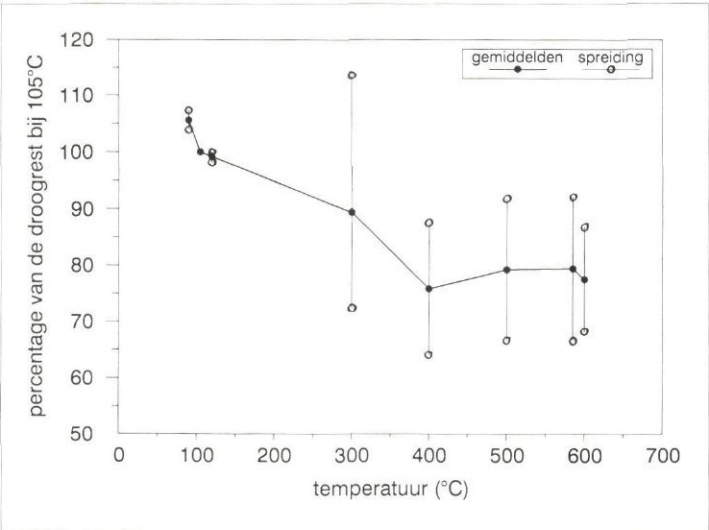
Een proefinstallatie in bedrijf.



Het hydraatwater als fractie van het gloei-verlies is voor ieder slib verschillend. In de praktijk, bijvoorbeeld bij de berekening van chemisch-slibproducties in simultaan defosfaterende actief-slibsystemen, wordt meestal aangenomen dat er ijzerfosfaat en ijzerhydroxyde ontstaan, FePO_4 en $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Zoals in het voorgaande aan-gegeven is deze weergave van de ijzer-oxymatrix onjuist. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ komt immers overeen met $\frac{1}{2} \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, waarbij het hydraatwatergetal n een vaste waarde heeft. In werkelijkheid is deze waarde afhankelijk van de situatie. Ook de molverhouding ijzerfosfaat:ijzeroxyde heeft geen vaste waarde, maar hangt af van de ijzer- en fosfaatbalans over het desbetreffende actief-slibstelsel. De chemie van de fosfaatprecipitatie in actief-slibsystemen is complex en nu nog niet volledig bekend. Naast neerslag-vorming spelen in ieder geval adsorptie-processen een belangrijke rol. Sommige onderzoekers concluderen dat het belang-rijkste neerslag een ijzer-hydroxy-fosfaat is [2]. Navolgend wordt eenvoudigheds-halve uitgegaan van ijzerfosfaat en ijzer-oxye als aparte neerslagen.

2.2. Proefopzet

De hoeveelheid hydraatwater in ijzer-oxye/fosfaat-slib is in een laboratorium-proef bepaald door een watermonster zonder organische bestanddelen te flocculeren met ijzerchloride en het gloei-verlies te bepalen van het gevormde slib. Uit het gloeiverlies in relatie tot het ijzer-gehalte werd de verhouding hydraatwater per gram ijzer berekend. Vervolgens werd met deze verhouding het aandeel hydraat-water in het actief slib van de proef-installatie afgeleid via het gemeten ijzer-gehalte van het actief slib (zie § 3.2 voor een beschrijving van de proefinstallatie).



2.3. Onderzoekresultaten

In afbeelding 1 zijn de uitkomsten van de laboratoriumproef met het chemisch slib weergegeven. Uit afbeelding 1 blijkt het gloeiverlies van het chemisch slib te variëren van 10%-25% van de droogrest bij 105°C. Overigens blijkt in afbeelding 1 een eventueel ontwijken van CO_2 tussen 585°C en 600°C nauwelijks op te treden. Op basis van deze gegevens is als gemiddelde 20% hydraatwater ten opzichte van de ijzeroxymatrix aan-gehouden voor de berekening van het hydraatwater in het actief slib van de onderzoekstraat. Hieruit werd berekend dat het organische droge-stofgehalte 86% van het gloeiverlies bedroeg. Uit een ijzer-en fosfaatbalans over de onderzoek-straat werd afgeleid dat de ijzeroxyde-matrix in het onderhavige onderzoek kon worden weergegeven met $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2,7\text{H}_2\text{O}$. Dit correspondeert met 0,43 g hydraat-water per g Fe. Voor details van de berekeningen wordt verwezen naar het onderzoeksrapport [9]. In afbeelding 2 is de globale samenstelling van het actief slib in de onderzoekstraat gevisualiseerd.

2.4. Discussie

Bij aanwezigheid van hydraatwater is het gloeiverlies geen juiste maat voor het organisch droge-stofgehalte van actief slib. Dit geldt vooral voor zuiveringssystemen met hoge Fe-doseringen en bij de ver-

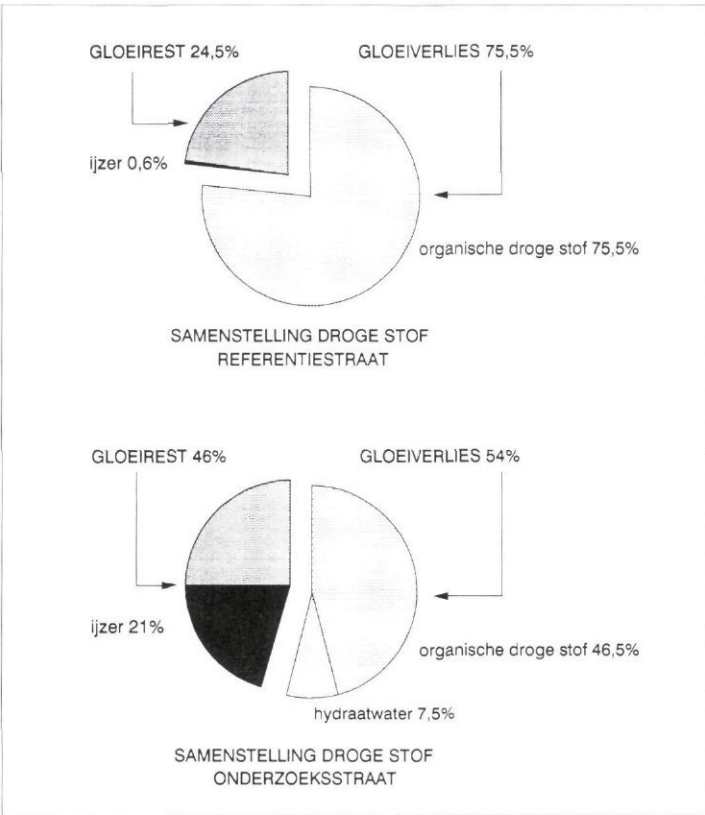
werking van ijzerhoudend slib. In dergelijke gevallen moeten de organische droge-stofbepalingen worden gecorrigeerd voor het aandeel hydraatwater.

Opgemerkt wordt dat de correctie voor het hydraatwatergehalte een zuiver analytische kwestie is. Van negatieve invloeden van het hydraatwater op de zuiveringsprocessen is geen sprake. Wel is van belang om bij de bepaling van slibleeftijden, slibbelastingen en dergelijke het juiste totale en organische droge-stof-gehalte te hanteren.

Er zijn op dit moment geen analyse-technieken beschikbaar die zijn afgestemd op de bepaling van het hydraatwater-gehalte in ijzerhoudend actief slib. Door de complexe samenstelling van slib is het moeilijk de diverse fracties van het gloei-verlies kwantitatief te bepalen. Het hydraatwatergehalte van actief slib hangt onder andere af van de Me/P-verhouding, de spuislib-productie en het gehalte hydraatwater van het chemisch slib. Aangezien deze factoren per situatie verschillen, moet in principe voor iedere situatie apart het hydraatwatergehalte worden bepaald of ingeschat. De waarden uit het onderhavige onderzoek mogen daarbij niet zonder meer worden over-genomen gelet op de bijzondere omstan-digheden van het onderzoek (proef-installatie, zeer hoge Me/P-verhouding).

Afb. 2 - Samenstelling van het actief slib in de proefinstallatie.

Afb. 1 - Gloeiverlies van het chemisch slib uit de laboratoriumproef, als functie van de temperatuur.



Om een indicatie te krijgen van de betekenis van hydraatwater in actief slib wordt in afbeelding 3 de globaal berekende samenstelling van actief slib als functie de Me/P-verhouding gepresenteerd. Uit afbeelding 3 blijkt dat het hydraatwatergehalte van actief slib stijgt bij toenemende Me/P-verhouding. Bij een gangbare Me/P-verhouding van 2,0 mol/mol bedraagt het hydraatwatergehalte circa 3,9% van de totale droge stof, ofwel circa 6,5% van het gloeiverlies. Bij een (hoge) Me/P-verhouding van 4,0 mol/mol bedraagt het hydraatwatergehalte circa 7,4% van de totale droge stof. De waarden uit afbeelding 2 (situatie in de proefinstallatie) zijn hiermee in overeenstemming.

3. Invloed van ijzersulfaat op de nitrificatiecapaciteit

3.1. Theorie

Ijzersulfaat kan de nitrificatie op diverse manieren beïnvloeden:

- De zure reactie van het ijzerion verlaagt de alkaliteit. Bij te lage alkaliteit kan de pH binnen in de slibvlok dalen tot waarden beneden het optimale gebied voor nitrificatie.
- Door de chemische slibproductie stijgt het aandeel inert materiaal in het slib en dreigt een verkorting van de slibleeftijd op te treden.
- Er zou volgens bepaalde onderzoeken een toxische werking van ijzersulfaat op de nitrificatie kunnen optreden. Buitenlandse onderzoekers vermelden 10%-35% remming van de nitrificatie bij ijzersulfaatdosering. Over het mechanisme

van deze remming worden geen uitspraken gedaan. In Nederland is tot voor kort hiernaar geen gericht onderzoek uitgevoerd [8].

3.2. Proefopzet

De eventuele toxische invloed van ijzersulfaat op de nitrificatiecapaciteit van een actief-slibstelsel is onderzocht in een proefinstallatie met een actief-slibvolume van totaal 23 m³ (capaciteit 74 i.e. à 54 g BZV/d). De proefinstallatie stond opgesteld op de rwzi Alkmaar en werd gevoed met het voorbezonden influent van de zuiveringsinrichting. De installatie bestond uit twee straten, te weten de onderzoekstraat en de referentiestraat. De stikstofverwijdering was in beide straten uitgevoerd als voordennitrificatie met een recirculatie van 8 maal het influentdebiet. In de onderzoekstraat werd ijzersulfaat gedoseerd met een Me/P-verhouding van 4,2 mol Fe/mol P, betrokken op P-totaal in het influent van de proefinstallatie. In de referentiestraat vond geen ijzersulfaatdosering plaats. De alkaliteit is in beide straten op voldoende hoge waarde gehouden. De slibbelasting bedroeg in beide straten 0,067 kg BZV/kg gloeiverlies.d. Dit gaf droge-stofgehalten van gemiddeld 4,1 kg ds/m³ in de referentiestraat en 5,8 kg ds/m³ in de onderzoekstraat. De nitrificatiecapaciteit van het retourslib uit beide straten werd bepaald volgens de NEN-norm 6511 [5]. Daartoe werd aan een monster belucht retourslib een standaardhoeveelheid ammonium-chloride-oplossing toegevoegd, waarna de

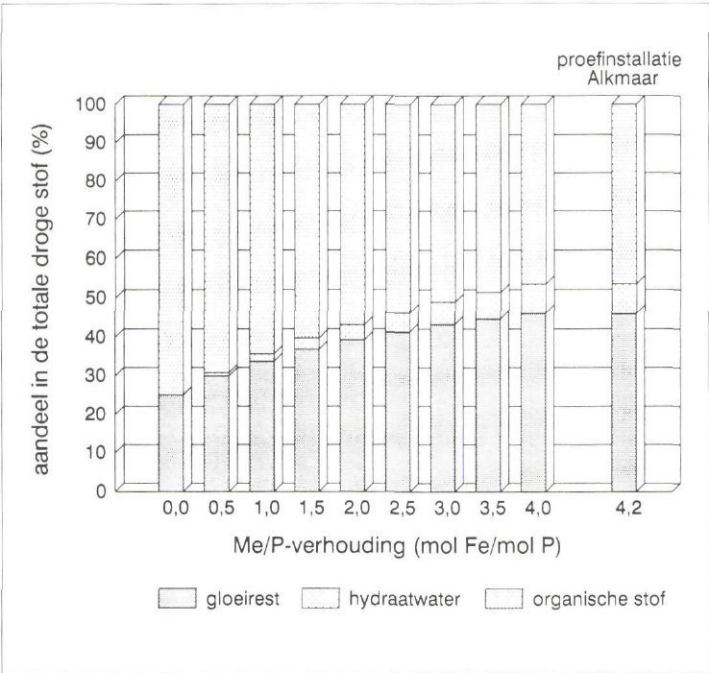
afname van de ammoniumconcentratie werd gemeten. Er werd gebufferd op pH = 7,2-8,0 met een natriumbicarbonaat-oplossing. De proeven werden uitgevoerd in bekeerglazen bij 20 °C. De nitrificatiecapaciteit werd berekend als de ammonium-omzetting gedeeld door het totale droge-stofgehalte (mg NH₄-N/g ds.h). Om de nitrificatiecapaciteiten van het slib uit de referentiestraat te vergelijken met die van het slib uit de onderzoekstraat werd de totale droge stof omgerekend naar gloeiverlies en organische stof. In afbeelding 4 is een voorbeeld gegeven van de resultaten van een capaciteitsmeting. Daarnaast werd de denitrificatiecapaciteit van het retourslib uit beide straten bepaald. Dit geschiedde op analoge wijze als bij de nitrificatiecapaciteit, aan de hand van de nitraatverwijdering uit een kalium-nitraat-oplossing met natriumacetaat als substraat.

De acute toxische werking van ijzersulfaat op de nitrificatiecapaciteit is onderzocht door een concentratiereeks ijzerchloride met 0, 19, 39 en 58 mg Fe/l te doseren bij vier monsters retourslib. Van deze vier monsters werd de nitrificatiecapaciteit bepaald zoals hiervoor beschreven.

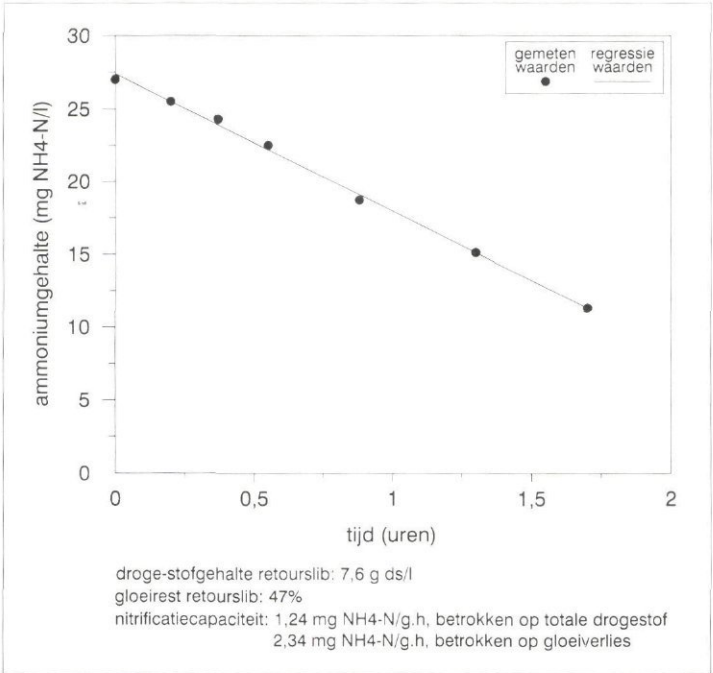
In hoofdstuk 2 is berekend dat in het onderhavige onderzoek de voor hydraatwater gecorrigeerde hoeveelheid organische droge stof 86% van het gloeiverlies bedraagt. Op basis hiervan zijn de

• *Vervolg op pagina 787.*

Afb. 3 - Indicatieve samenstelling van actief slib als functie van de Me/P-verhouding.



Afb. 4 - Voorbeeld van een nitrificatiecapaciteitsmeting.



Ijzersulfaatdosering
• Slot van pagina 771.

omzettingscapaciteiten betrokken op het gloeiverlies door vermenigvuldiging met 1/0,86 gecorrigeerd tot omzettingscapaciteiten betrokken op organische droge stof.

3.3. Onderzoekresultaten
De nitrificatiecapaciteit vertoonde in de stabiele onderzoeksperiode een aanzienlijke spreiding. De gemiddelde nitrificatiecapaciteiten zijn weergegeven in tabel I.

TABEL I – Nitrificatiecapaciteiten van het actief slib in beide straten.

Straat	Capaciteit betrokken op	Capaciteit	Standaardafwijking	
referentie	gloeiverlies (= organisch stof)	3,2	1,1	mg NH ₄ -N/g·h
onderzoek	gloeiverlies	2,3	1,0	mg NH ₄ -N/g·h
onderzoek	organische stof	2,8	1,1	mg NH ₄ -N/g·h

De nitrificatiecapaciteit van het slib uit de referentiestraat is 39% hoger dan die van het slib uit de onderzoekstraat, als de capaciteit (zoals gebruikelijk) wordt betrokken op het gloeiverlies. Wanneer echter de capaciteit wordt betrokken op het voor hydraatwater gecorrigeerde organische stofgehalte, bedraagt het verschil nog slechts 14%. In relatie tot de spreiding van de meetresultaten is dit verschil tussen de beide straten niet significant.

De denitrificatiecapaciteit vertoonde eenzelfde beeld. Ook het verschil in denitrificatiecapaciteit van het slib in de onderzoek- en de referentiestraat viel binnen de onnauwkeurigheid van de metingen, als de capaciteit in de chemische straat wordt betrokken op de gecorrigeerde organische stof.

In het onderzoek naar de acute toxische werking werd geen effect van het ijzersulfaatgehalte op de nitrificatiecapaciteit waargenomen. Er is dus geen sprake van acuut toxische werking van ijzersulfaat.

4. Discussie en conclusies

De nitrificatie- en denitrificatiecapaciteiten, betrokken op het gloeiverlies, waren in de onderzoekstraat circa 39% lager dan in de referentiestraat. Het verschil op basis van de gecorrigeerde organische stof bedraagt circa 14%, wat binnen de meetfout valt. Dit betekent dat een verschil in nitrificatiecapaciteit en denitrificatiecapaciteit tussen het slib van beide straten, betrokken op de organische droge stof, niet is aangetoond, c.q. niet aanwezig is. Uit de toxiciteitsmetingen kan geen

toxische werking van ijzersulfaat op de nitrificatiecapaciteit worden afgeleid. Uit de onderzoekresultaten wordt geconcludeerd dat er geen sprake is van een remmende werking van ijzersulfaat op de nitrificatie- en denitrificatiecapaciteit, noch op de korte termijn, noch op de langere termijn. Wel moet rekening worden gehouden met een fractie inert ijzeroxyde in het actief slib. Daarbij moeten de droge stof- en organische droge-stofbepalingen worden gecorrigeerd voor het aandeel hydraatwater. Een aanzet hiervoor is gegeven in

de vorm van een indicatieve berekening van de fracties ijzer en hydraatwater, in relatie tot de Me/P-verhouding.

Verantwoording

Graag bedanken wij het personeel van de rwzi Alkmaar voor diens inzet en ondersteuning tijdens de proeven.

Literatuur

1. APHA, AWWA and WPCF (1985). 'Standard methods for the determination of water and wastewater-16th edition'. APHA, AWWA en WPCF, Washington, p. 93.
2. Luedecke, C., Hermanowicz, S. W. and Jenkins, D. (1989). 'Precipitation of ferric phosphate in activated sludge: a chemical model and its verification'. Wat. Sci. Tech., 21, 325-337
3. NNI (1992). 'NEN 5754 Bodem. Bepaling van het gehalte aan organische stof in grond volgens de gloeiverliesmethode'. Nederlands Normalisatie-instituut, Delft.
4. NNI (1982). 'NEN 6484 Water. Bepaling van het gehalte aan onopgeloste bestanddelen en de gloeirest ervan'. Nederlands Normalisatie-instituut, Delft.
5. NNI (1984). 'NEN 6511 Water. Bepaling van de acute toxiciteit ten aanzien van nitrificerend slib door meting van de ammoniakafbraak'. Nederlands Normalisatie-instituut, Delft.
6. NNI (1986). 'NEN 6620 Afvalwater en slib. Bepaling van de indamprest en de gloeirest. Gravimetrische methode'. Nederlands Normalisatie-instituut, Delft.
7. Nyhuis, G. (1985). 'Beitrag zu den Möglichkeiten der Abwasserbehandlung der Abwässern mit erhöhten Stickstoffkonzentrationen'. Institutes für Siedlungswasserwirtschaft und Abfalltechnik der Universität Hannover, Heft 61, Hannover.
8. STORA (1991). 'Werking en neveneffecten van simultane defosfatering in actief-slibsystemen'. STORA, Den Haag.
9. STOWA (1992). 'De invloed van ijzersulfaatdosering op de nitrificatiecapaciteit van actief slib bij simultane defosfatering'. STOWA, Den Haag.

Bestrijdingsmiddelen
• Slot van pagina 784.

Filtration and Disinfection Requirements for Public Water Systems using Surface Water Sources, (1990) Washington. Uitgave van AWWA, 1991.
Farhataziz and Ross, A. B. (1977). 'Selected specific rates of reactions of transients from water in aqueous solution, III. Hydroxyl radical and perhydroxyl radical and their radical ions, natl. stand. ref. data ser. (US natl. bur. stand.) No 59.
Ferguson, D. W., McGuire, M. J., Koch, B., Wolfe, R. L. and Aieta, E. M. (1990). 'Comparing peroxone and ozone for controlling taste and odor compounds, disinfection by-products and microorganisms'. J. AWWA, 82, 181-191
Hoigné, J. (1988). 'The chemistry of ozone in water, Process technologies for water treatment, Samuel Stucki (ed.). Plenum publishing corporation, 121-143
Hopman, R., Beek, C. G. E. M. van, Janssen, H. M. J. en Puijker, L. M. (1990). 'Bestrijdingsmiddelen en drinkwatervoorziening in Nederland. KIWA-mededeling 113.
Kruithof, J. C., Leer R. Chr. v. d., Schippers, J. C., Kooij, D. v. d. (1990). 'Vooronderzoek raamplan DWL Rotterdam. KIWA-rapport SW 90.261
Lykins, B. W. Jr., Goodrich, J. A. and Hoff, J. C. (1990). 'Concerns with using chlorine dioxide-disinfection in the USA. J. Water SRT- Aqua 39, 6, 376-386.
Meijers, R. T. en Kruithof, J. C. (1992). 'Verwijdering van bestrijdingsmiddelen door ozon en waterstofperoxyde. H₂O, 25, 6, 136-141.
Philipps, F. (1990). 'Atrazine removal by advanced (O₃/H₂O₂) oxidation in a full scale drinking water plant, KIWA/VWN-Colloquium Verwijdering Bestrijdingsmiddelen. 5 oktober 1990.
Puijker, L. M., Genderen, J. van (1991). 'KIWA-rapport SW 91.285. Organische microverontreinigingen in de Rijn en de Maas in 1990: bestrijdingsmiddelen en mutageniteit. RIWA-jaarverslag 1991 (1992, in voorbereiding).

• • •

PHLO-cursus

De Stichting Post-Hoger Landbouwonderwijs organiseert een cursus 'Automatische verzameling en verwerking van gegevens voor het waterbeheer'. De cursus vindt plaats op 9, 10 en 11 maart 1994 in Wageningen. Nadere inlichtingen: Bureau PHLO, Postbus 8130, 6700 EW Wageningen, telefoon 08370 - 8 40 93/8 40 92

• • •