

# Simultaan defosfateren met kalk op de rwzi Enter

## 1. Inleiding

Een vergaande verwijdering van fosfaten uit afvalwater wordt gewoonlijk bewerkstelligd door chemicaliën aan het afvalwater toe te voegen.

Afhankelijk van de plaats in het zuiveringsstelsel waar de chemicaliën aan het afvalwater worden toegevoegd spreekt men van vóór-, simultane of naverwijdering. De verschillende methoden zijn uitvoerig beschreven door Karper [10].

De chemicaliën hebben met elkaar gemeen dat ze onoplosbare verbindingen vormen



IR. C. C. M. TRENTELMAN  
DHV Raadgevend Ingenieurs-  
bureau BV, Amersfoort



ING. H. GEURKINK  
Waterschap Regge en Dinkel

met fosfaten. Meestal wordt gebruik gemaakt van ijzerzouten, aluminiumzouten of kalk. Bij gebruik van ijzer- en aluminiumzouten worden naast de metaalionen, die met fosfaten onoplosbare verbindingen vormen, ook chloride- en sulfaationen aan het te zuiveren afvalwater toegevoegd. Uit tabel I blijkt, dat de chloride- of sulfaatconcentratie hierdoor aanzienlijk kan worden verhoogd. Deze concentratieverhoging dient als een onaantrekkelijk neven-effect van fosfaatverwijdering te worden beschouwd.

Bij toepassing van kalk wordt geen sulfaat of chloride aan het afvalwater toegevoegd. Daarbij komt, dat bij defosfateren met kalk surplusslib ontstaat met een aanzienlijk gehalte aan calciumfosfaat en calciumcarbonaat. Dit kan aantrekkelijk zijn bij gebruik van het slib voor bemestingsdoel-einden [1].

Over ervaringen met vóór- en naverwijdering met kalk is in de literatuur in ruime mate aandacht besteed. Daarentegen is over simultaan defosfateren met kalk slechts

TABEL I - Aniondosering bij defosfatering van afvalwater met 20 mg P/l, bij verschillende molaire verhoudingen metaalion/fosfaat (Me/P).

chemicalie dosering anion	FeSO <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l	FeCl <sub>3</sub> Cl <sup>-</sup> mg/l	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> mg/l
Me/P = 1	62	69	93
Me/P = 1,5	93	103	139
Me/P = 2	124	138	186

weinig gepubliceerd. In dit artikel is eerst aandacht besteed aan de theoretische achtergrond van het simultaan defosfateren met kalk, waarna gerapporteerd is over een onderzoek op praktijkschaal naar de mogelijkheden van simultane fosfaatverwijdering met kalk. Dit onderzoek werd uitgevoerd op de rioolwaterzuiveringsinrichting te Enter van het Waterschap Regge en Dinkel en vond plaats in de periode september 1976—januari 1977.

## 2. Literatuur

### 2.1. Reactiemechanisme

Bij simultane fosfaatverwijdering wordt de kalk in de beluchttingsruimte of tussen de beluchttingsruimte en de nabezinktank van een actief-slibinstallatie aan het afvalwater toegevoegd. De verdergaande fosfaatverwijdering wordt verkregen doordat de onoplosbare calciumfosfaatverbindingen, die in het afvalwater worden gevormd, in de nabezinktank samen met het actief-slib van het gezuiverde afvalwater worden gescheiden. Een aantal calciumfosfaatverbindingen die in water kunnen worden gevormd zijn weergegeven in tabel II. Van deze verbindingen zijn de apatieten thermodynamisch het meest stabiel en hebben het laagste activiteitenproduct.

TABEL II - Calciumfosfaatverbindingen en hun activiteitenproduct; P<sub>ka</sub> = negatieve logaritme van het activiteitenproduct.

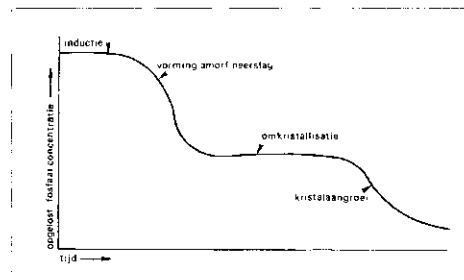
verbinding		P <sub>ka</sub>
Ca HPO <sub>4</sub>	dicalciumfosfaat	6,56
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	tricalciumfosfaat	26,0
Ca <sub>4</sub> H(PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	octacalciumfosfaat	46,9
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH	hydroxyapatiet	57,8
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> F	fluorapatiet	60,4

De oplosbaarheid van apatieten is zeer gering. De concentratie aan orthofosfaat in effluent van een zuiveringsinrichting zou dan ook bijzonder laag zijn, indien het in evenwicht zou zijn met hydroxyapatietkristallen.

Jenkins [9] heeft bijv. berekend, dat het orthofosfaatgehalte in effluent met een pH van 8 en een calciumgehalte van 80 mg/l dan slechts 4 x 10<sup>-3</sup> mg P/l zou bedragen.

In de praktijk blijkt het orthofosfaatgehalte in effluent van rioolwaterzuiveringsinrichtingen echter veel hoger te zijn. Blijkbaar wordt de hiervoor genoemde evenwichtsconcentratie op geen stukken na bereikt. Dit ondanks de aanwezigheid van veel kleine deeltjes in het actief-slib, waardoor heterogene nucleatie van calciumfosfaat en uiteindelijk de vorming van hydroxyapatiet zou kunnen optreden.

Dit verschijnsel kan worden verklaard met behulp van een door Jenkins [9] genoemd model voor de wijze waarop uit een over-



Afb. 1 - Schematische voorstelling van de vorming van kristallijn calciumfosfaat, volgens Jenkins [9].

verzadigde oplossing de vorming van kristallijn calciumfosfaat plaatsvindt. In dit model, dat schematisch is weergegeven in afb. 1 onderscheidt hij vier fasen:

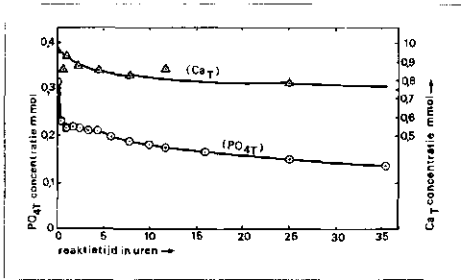
1. inductieperiode, waarin geen onoplosbare verbindingen worden gevormd;
2. periode waarin amorf calciumfosfaat wordt gevormd. Amorf calciumfosfaat heeft een betrekkelijk hoog activiteitenproduct, zodat in deze periode nog geen extreem lage orthofosfaatconcentraties worden bereikt;
3. periode, waarin amorf calciumfosfaat wordt omgezet in kristallijn calciumfosfaat met een veel lager activiteitenproduct;
4. verdere aangroei van de calciumfosfaatkristallen.

Uit laboratoriumproeven met modeloplossingen (CaCl<sub>2</sub>, NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> en NaHCO<sub>3</sub>) werd door Ferguson [7] geconcludeerd, dat de lengte van de inductieperiode, waarin ondanks de grote oververzadiging van de oplossing ten opzichte van bijv. hydroxyapatiet, geen onoplosbare fosfaten worden gevormd, mede wordt bepaald door de pH en de bicarbonaatconcentratie van de oplossing.

De inductieperiode is echter altijd veel langer dan de verblijftijd van het water in de meeste rioolwaterzuiveringsinrichtingen. Het afvalwater heeft de inrichting derhalve reeds verlaten, voordat calciumfosfaat is gevormd.

Er vindt dan ook geen fosfaatverwijdering plaats, althans niet door de vorming van calciumfosfaat.

Uit het door Jenkins opgestelde model blijkt, dat in de vierde periode fosfaatverwijdering door directe kristalaangroei optreedt. Dit betekent, dat de drie daarvoor liggende perioden niet voorkomen als in het water reeds voldoende calciumfosfaatkristallen aanwezig zijn. Van dit verschijnsel kan gebruik worden gemaakt om bij relatief lage pH met kalk simultaan te defosfateren. Voorwaarden voor succesvolle toepassing in de praktijk zijn, dat calciumfosfaatkristallen in het slib kunnen worden gevormd en dat de kristalaangroei voldoende snel verloopt. De vorming van calciumfosfaatkristallen



Afb. 2 - Het verloop van de PO<sub>4</sub> en Ca concentraties in aanwezigheid van apatiet, tijdens batch experimenten.

wordt in gang gezet door de inductieperiode korter te maken dan de verblijftijd van het afvalwater in de inrichting. Dit wordt bereikt door de pH van het afvalwater te verhogen met kalk.

2.2. De kristallatiesnelheid

De snelheid, waarmee orthofosfaat en calciumionen uit een oververzadigde oplossing in aanwezigheid van hydroxyapatietkristallen worden verwijderd, werd onderzocht door Zoltek [16]. De door hem verkregen resultaten zijn weergegeven in afb. 2.

Uit deze resultaten blijkt, dat na een periode van zeer snelle fosfaatverwijdering, die slechts enkele minuten duurt, een periode met een veel tragere kristalgroei volgt.

De kristalaangroeiensnelheid kan worden beschreven met de volgende reactiesnelheidsvergelijking:

$$\frac{dC}{dt} = -k \cdot \frac{A}{V} (C - C_e)^n \quad (1)$$

hierin is:

C = concentratie van de limiterende reactant;

C<sub>e</sub> = evenwichtconcentratie;

A = oppervlak van de groeiende kristallen;

V = vloeistofvolume rond de kristallen;

n = orde van de reactie;

k = reactiesnelheidsconstante.

In de enkele minuten durende eerste periode wordt door Zoltek [16] voor n een waarde van 13 berekend. Na 100 uur is n afgenomen tot ca. 1,8.

Het beeld van een zeer snelle fosfaatverwijdering uit een oververzadigde oplossing in aanwezigheid van calciumfosfaatkristallen werd ook door Heide [8] gevonden. Hij voerde laboratoriumexperimenten uit met actief slib waarin zich calciumfosfaatkristallen bevonden. Indien aan dit slibmengsel calcium- en orthofosfaationen werden toegevoegd bleek een zeer snelle fosfaatverwijdering op te treden. Na enkele minuten leek de eindconcentratie aan fosfaat te zijn bereikt.

Het verband tussen de door Heide gevon-

den eindconcentraties aan orthofosfaat en de pH van de oplossing is weergegeven in afb. 3. De door Zoltek gevonden resultaten zijn eveneens in deze afbeelding weergegeven. Uit deze afbeelding blijkt, dat het niet uitgesloten is, dat Heide geen echte eindconcentraties heeft gemeten. Het lijkt zeer wel mogelijk, dat ook bij zijn experimenten na de periode van snelle fosfaatverwijdering nog gedurende langere tijd een langzamere kristalaangroei plaats kan vinden.

Of er na de snelle periode nog een substantiële verlaging van de concentratie aan orthofosfaat plaatsvindt is van belang, omdat in de in Nederland toegepaste actief-slib-systemen betrekkelijk lange verblijftijden van het afvalwater optreden.

Met name geldt dit voor zeer laagbelaste actief-slibinstallaties.

Uit afb. 3 blijkt dat bij simultaan defosfateren met kalk de pH, waarbij de fosfaten door kristallisatie worden verwijderd, een belangrijke factor is. Dit is mede het gevolg van de invloed van de pH op het evenwicht:

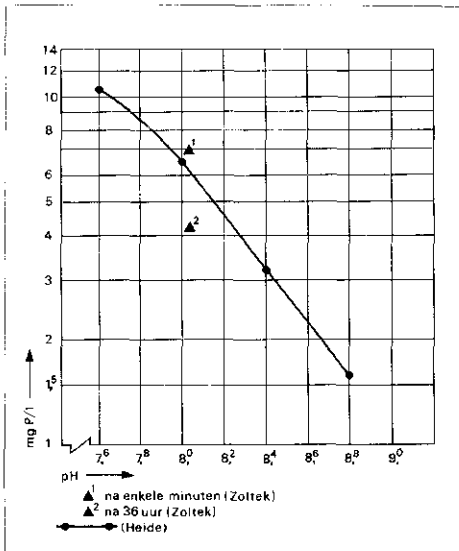


De concentratie aan orthofosfaat wordt hoger bij toenemende pH. De mate van oververzadiging ten opzichte van calciumfosfaat wordt dus groter. Indien orthofosfaat de limiterende reactant is, zal volgens vgl. (1) de kristallatiesnelheid toenemen. Door Ferguson [7] werd nagegaan welke invloed mag worden verwacht van bicarbonaat- en magnesiumionen. Uit de door hem gevonden resultaten blijkt, dat de fosfaatverwijdering negatief wordt beïnvloed door toenemende concentraties van deze ionen.

2.3. Slibproductie

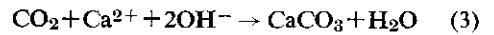
Bij het zuiveren van afvalwater in een

Afb. 3 - De relatie tussen de P-concentratie en de pH bij laboratoriumproeven, volgens Heide [8].



actief-slibinstallatie wordt de pH beïnvloed door chemische en biologische processen die in de beluchtingsruimte optreden. De pH verandering wordt voornamelijk bepaald door het optreden van nitrificatie en denitrificatie en de vorming van koolzuur bij de afbraak van organische koolstofverbindingen door het actief slib. Zonder simultane defosfatering met kalk wordt het overgrote deel van het gevormde koolzuur tijdens het inbrengen van zuurstof door de beluchters uit het afvalwater verdreven.

Indien de pH in de beluchtingsruimte door het toevoegen van kalk verhoogd wordt tot 8-8,5 zal deze koolzuurdesorptie in veel geringere mate optreden en dient rekening te worden gehouden met het gedeeltelijk vastleggen van CO<sub>2</sub> in de vorm van CaCO<sub>3</sub> volgens de reactie:



De extra slibproductie als gevolg van het simultaan defosfateren met kalk bestaat dan ook niet alleen uit calciumfosfaat. Gewoonlijk zal ook rekening moeten worden gehouden met de overigens niet gewenste vorming van calciumcarbonaat. De mate waarin calciumcarbonaat wordt gevormd hangt mede af van de pH en wel in die zin, dat bij toenemende pH meer calciumcarbonaat zal worden gevormd.

2.4. Plaats van de kalkdosering

Bij simultane fosfaatverwijdering kunnen de chemicaliën op verschillende plaatsen in het zuiveringsproces aan het afvalwater worden toegevoegd. Bij toepassing van kalk komen twee plaatsen in aanmerking, te weten:

- in of vlak vóór de beluchtingsruimte;
- tussen de beluchtingsruimte en de nabezinktank.

Welke plaats de voorkeur verdient, kan niet zonder meer worden vastgesteld. De laatstgenoemde methode heeft als voordeel, dat de pH in de beluchtingsruimte er in mindere mate door wordt verhoogd dan bij toepassing van de eerste methode. Een lagere pH betekent, dat een groter deel van het bij de BZV-afbraak gevormde koolzuur uit het afvalwater wordt verwijderd en mede daardoor de vorming van calciumcarbonaat beperkt blijft. Aan de andere kant zal bij dosering in de beluchtingsruimte gerekend mogen worden op een verdergaande fosfaatverwijdering, omdat de reactietijd dan aanzienlijk langer is.

In het onderhavige onderzoek is mede aandacht besteed aan de invloed van de plaats waar de kalk aan het afvalwater wordt toegevoegd. Dit gebeurde door eerst gedurende een bepaalde periode de kalk in de beluchtingsruimte en daarna tussen de

beluchttingsruimte en de nabezinktank te doseren.

### 3. Beschrijving van de installatie

Voor een onderzoek op praktijkschaal naar de mogelijkheden om simultaan te defosfateren met kalk bleek in het gebied van het waterschap Regge en Dinkel de rioolwaterzuiveringsinrichting te Enter het meest in aanmerking te komen.

Een situatieschets van deze installatie is weergegeven in afb. 4.

De belangrijkste ontwerpgegevens zijn de volgende:

type installatie: oxydatiesloot, type Carousel;  
ontwerpcapaciteit: 8000 i.e. (à 54 g BZV<sub>5</sub>);  
aanvoervijzels: 2 stuks, elk 2-toerig 90/180 m<sup>3</sup>/h;  
voorbezinktank: geen;  
inhoud beluchttingscircuit: 2000 m<sup>3</sup>;  
beluchttingsysteem: 2 in hoogte verstelbare puntbeluchters, sturing op zuurstof-elektrode;  
nabezinktank: inhoud 780 m<sup>3</sup>, diameter 23,5 m;  
slibretourvijzel: 3-toerig, capaciteit 44/97/215 m<sup>3</sup>/h.  
Een aantal gegevens met betrekking tot de belasting van de inrichting zijn weergegeven in tabel III.

Voor het doseren van de kalk werd gebruik gemaakt van een regelbare slangenpomp en een voorraadtank met een inhoud van 6 m<sup>3</sup>, die was voorzien van een roerwerk met een vermogen van 1,1 kW.

De kalksuspensievoorraad werd aangevuld door éénmaal per dag de benodigde hoeveelheid water en gebluste kalk in de voorraadtank te brengen. De concentratie van de kalksuspensie bedroeg steeds ongeveer 100 g/l.

### 4. Onderzoek

Het onderzoek op de zuiveringsinrichting te Enter is verdeeld in zes perioden. De belangrijkste gegevens over deze perioden zijn weergegeven in tabel IV.

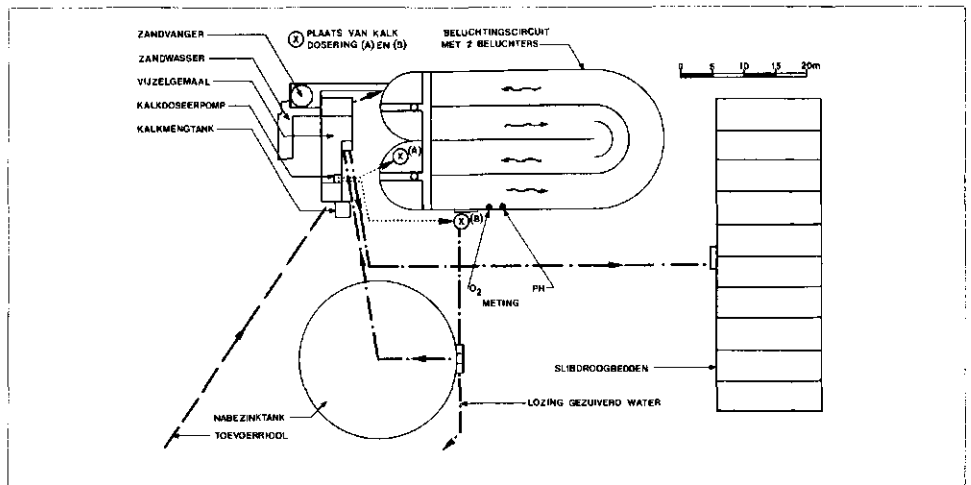
In de periode 2 en 3 is de kalksuspensie rechtstreeks in de beluchttingsruimte gedoseerd, op punt A in afb. 4.

Tijdens periode 4 en 5 is de kalksuspensie in de overlooppuit naar de nabezinktank, punt B in afb. 4, aan het actief slib toegevoegd. Bij alle proeven is de kalkdosering gelijkmatig over 24 uur per etmaal verdeeld. Afb. 5 geeft een indruk van het doseren van de kalksuspensie in de kop van het beluchttingscircuit.

In periode 2 en 3 is kalk van Dijkerhoff Zementwerke AG gebruikt. Deze kalk bevatte veel silicaten en carbonaten en een

TABEL III - De belasting van de zuiveringsinrichting te Enter in de periode 24/8 1976 tot 31/1 1977. De cijfers tussen haakjes geven het aantal metingen aan.

	gehele periode	24/8 - 30/9 1976	okt. 1976	nov. 1976	dec. 1976	jan. 1977
BZV <sub>5</sub> in kg/dag	190 ( 67)	175 (21)	156 (13)	216 (12)	210 (13)	213 (8)
NKj in kg/dag	45,7 ( 59)	46,8 (20)	41,2 (10)	48,9 (11)	45,0 (10)	45,2 (8)
N-NH <sub>3</sub> in kg/dag	31,2 (122)	26,7 (26)	30,7 (31)	33,7 (30)	34,3 (27)	27,8 (8)
P-totaal in kg/dag	13,7 (127)	15,2 (29)	12,3 (31)	13,4 (30)	14,0 (29)	13,3 (8)
influent in m <sup>3</sup> /dag	661 (146)	530 (29)	550 (31)	550 (30)	730 (30)	990 (26)
aantal i.e.'s	3520	3250	2900	4000	3900	3950
NKj in g/i.e. dag	13,0	14,4	16,0	12,2	11,6	11,5
N-NH <sub>3</sub> in g/i.e. dag	8,9	8,2	10,6	8,4	8,8	7,0
P-totaal in g/i.e. dag	3,9	4,7	4,3	3,3	3,6	3,4
slibbelasting in g BZV/g org. st./d	0,036 (46)	0,038 (17)	0,033 (9)	0,039 (6)	0,032 (8)	0,038 (6)



Afb. 4 - Situatieschets van de rioolwaterzuiveringsinrichting te Enter.

TABEL IV - Proefperioden tijdens de simultane defosfateringsexperimenten te Enter.

periode	data	kalkdosering in kg Ca (OH) <sub>2</sub> /d	plaats van dosering	leverancier kalk
0	jan.—aug. '76	—	—	—
1	24/8—14/9	—	—	—
2	15/9—14/10	385	circuit	Dijkerhoff
3	15/10—6/11	230	circuit	Dijkerhoff
4	25/11—15/12	200	overlooppuit	Nemaki
5	16/12—28/12	300	overlooppuit	Nemaki
6	1/1—31/1	—	—	—

hoeveelheid loog equivalent aan 77 gew. % Ca (OH)<sub>2</sub>.

Tijdens periode 4 en 5 is kalk van Nekami gebruikt dat voor 94-96 % uit Ca(OH)<sub>2</sub> bestond.

Om een goed inzicht te verkrijgen in de werking van de zuiveringsinrichting tijdens de experimenten, is een uitgebreid bemonsteringsprogramma uitgevoerd. Influent en effluent zijn dagelijks continu bemonsterd. De inhoud van het beluchttingscircuit is 3-4 maal per week geanalyseerd.

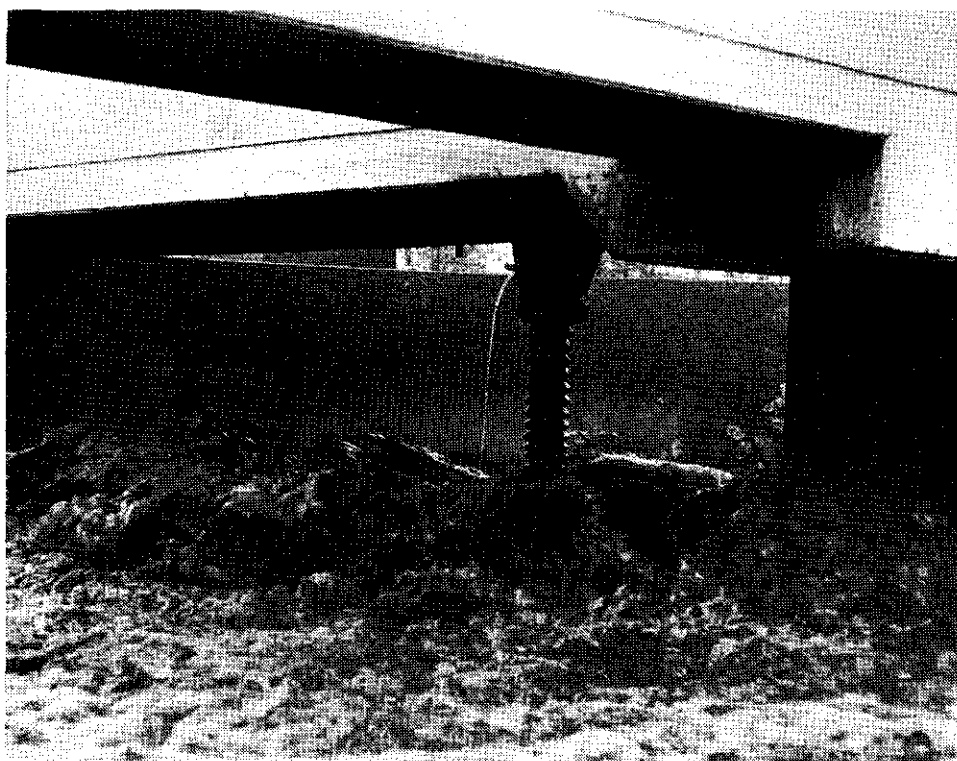
De pH van het beluchttingscircuit werd tijdens de perioden 1, 2, 3 en 6 en die van het effluent in periode 4 en 5 continu gemeten en geregistreerd.

Tijdens de derde periode is met behulp van een proeffilterpers (plaatgrootte 30 x 30

cm<sup>2</sup>) de ontwaterbaarheid van het surplus-slib onderzocht.

### 5. Resultaten

Toevoeging van kalk aan het afvalwater kan naast een verhoogde fosfaatverwijdering ook nog een aantal andere effecten veroorzaken. Daarom werd tijdens het onderzoek niet alleen het effect op de fosfaatverwijdering gemeten, maar werd tevens aandacht besteed aan een aantal andere facetten. Een aantal van deze facetten, zoals pH, bicarbonaat- en calciumconcentraties, houden direct verband met de fosfaatverwijdering. Voor de andere facetten, die ook zijn onderzocht (BZV- en CZV-verwijdering, stikstofhuishouding, slibproductie en slibeigenschappen) is dit wellicht minder het



Afb. 5 - Kalkdosering in de kop van het circuit.

geval, maar ze zijn voor het totale functioneren van de zuiveringsinrichting eveneens van direct belang.

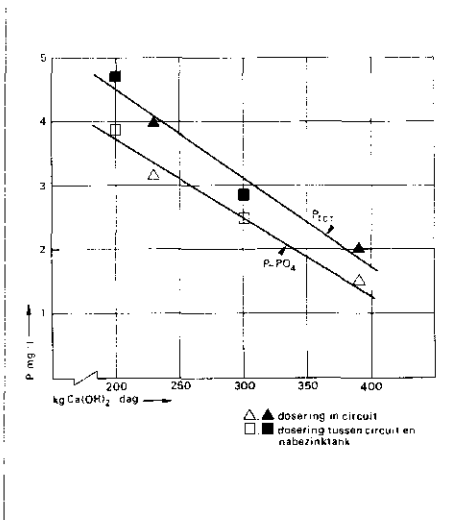
5.1. Fosfaatverwijdering

De resultaten met betrekking tot de fosfaatverwijdering zijn weergegeven in tabel V. Indien geen kalk wordt toegevoegd — perioden 0, 1 en 6 — blijkt slechts 16 - 20 % van de aangevoerde hoeveelheid fosfaat te worden verwijderd.

Door kalk toe te voegen blijkt de fosfaatverwijdering tot meer dan 90 % te kunnen worden verhoogd. Daarbij kan nog worden opgemerkt, dat het fosfaatgehalte in het effluent niet veranderde als het fosfaatgehalte in het influent veranderde. Ook de hoeveelheid water, die werd aangevoerd, bleek nauwelijks van invloed op de fosfaatconcentratie in het effluent.

De constante waarde van de fosfaatconcentratie werd 5 à 10 dagen, nadat met de kalkdosering was begonnen, bereikt.

Afb. 6 - De invloed van de kalkdosering op de fosfaatconcentratie in het effluent.



Het verband tussen de gemiddelde fosfaatconcentratie in het effluent en de toegevoegde hoeveelheid kalk is weergegeven in afb. 6. Uit deze grafiek kan geen significante invloed van de plaats, waar de kalk wordt gedoseerd, op het fosfaatgehalte in het effluent worden afgelezen. Daarbij moet echter wel worden aangetekend, dat de temperatuur van het water in de perioden 2 en 3 aanzienlijk hoger was dan in de perioden 5 en 6.

5.2. De zuurgraad

Tijdens de perioden 1, 2, 3 en 6 werd de pH van het effluent van het beluchtingscircuit continu gemeten en geregistreerd en werd de pH van het effluent in monsters op het laboratorium bepaald. De meetresultaten zijn weergegeven in tabel VI.

Het verschil tussen het doseren van kalk in het circuit — periode 5, 2, 3 — of in de overloopput van het circuit is minder significant dan in eerste instantie zou kunnen worden verondersteld. Bij toevoeging in de overloopput wordt namelijk een deel van de kalkgift met het retourslib toch in het beluchtingscircuit gebracht. Dit deel kan zeer aanzienlijk zijn, omdat de kalkgift over 24 uur worden verdeeld en het slibretourdebiet (minimaal 1100 m<sup>3</sup>/d) tijdens dwa veel groter is dan de aangevoerde hoeveelheid afvalwater (ca. 500 m<sup>3</sup>/d).

De pH van de circuitinhoud is bij dosering van kalk in de overloopput dan ook aanzienlijk hoger dan zonder kalkdosering. Aan de andere kant kan echter ook worden geconstateerd dat de pH verschillen tussen circuitinhoud en effluent bij dosering in het circuit significant kleiner zijn dan bij dosering in de overloopput.

5.3. Bicarbonaat en calcium

De gemiddelde bicarbonaat- en calciumconcentraties in influent en effluent zijn weergegeven in tabel VI.

Zoals mocht worden verwacht, werd bij dosering van kalk zowel het bicarbonaat-

TABEL V - De gemiddelde fosfaatconcentraties in in- en effluent tijdens defosfateringsproeven te Enter. De getallen tussen haakjes geven de uiterste waarden aan. De resultaten tijdens het niet goed functioneren van de kalkdosering zijn niet meegerekend.

periode	data	plaats van kalkdosering	Ca(OH) <sub>2</sub> dosering in kg/dag	influent Ptot in mg/l	effluent			rendement P-totaal	temperatuur circuit °C
					Ptot mg/l	P-PO <sub>4</sub> mg/l			
0	jan.—aug. 1976	—	—	22,5 (48,3—12,6)	18,9 (30,1— 5,5)		16	—	
1	24/ 8—14/ 9 1976	—	—	32,5 (57,6—14,6)	26,2 (38,7—14,7)	21,8 (26,4—14,3)	19,4	18	
2	15/ 9—14/10 1976	circuit	385	24,9 (70,5— 8,4)	2,0* ( 3,8— 1,4)	1,5* ( 2,0— 0,6)	92	16	
3	15/10— 6/11 1976	circuit	230	27,4 (45,9—12,0)	4,0 ( 5,5— 3,1)	3,2 ( 5,1— 0,9)	88	11	
4	25/11—15/12 1976	overloopput	200	20,8 (32,9— 9,6)	4,8** ( 5,9— 4,0)	3,9** ( 4,6— 3,5)	77	7	
5	16/12—28/12 1976	overloopput	300	22,4 (37,2—13,7)	2,9*** ( 4,2— 1,8)	2,6*** ( 3,4— 1,3)	87	5	
6	1/ 1—31/ 1 1977	—	—	19,6 (28,8— 8,3)	15,7 (22,5— 8,5)	15,6 (22,5— 7,2)	20	—	

\* vanaf 23/9

\*\* vanaf 2/12

\*\*\* vanaf 17/12

TABEL VI - De gemiddelde pH,  $\text{HCO}_3^-$  en  $\text{Ca}^{2+}$  concentraties tijdens defosfateringsproeven te Enter. Alleen de gegevens na de inwerkperiode zijn verwerkt.

periode	$\text{Ca}(\text{OH})_2$ in kg/d		pH		$\text{HCO}_3^-$ in mg/l		$\text{Ca}^{2+}$ in mg/l	
	beluchtingstank	effluent	influent	effluent	influent	effluent	influent	effluent
0	—	—	7,3	—	—	—	—	—
1	—	6,1	7,0	623	84	—	53	—
2	385 <sup>1</sup>	8,45	8,5	644	652	—	124	—
3	230 <sup>1</sup>	8,1	8,3	637	679	—	61	—
4	200 <sup>2</sup>	7,7	8,55	438	367	77	131	—
5	300 <sup>2</sup>	8,1	8,6	461	293	48	126	—
6	—	8,1—6,6	8,3—7,4	456	293	81	87	—

<sup>1</sup> Dosering in beluchtingscircuit.

<sup>2</sup> Dosering in overlooppot naar de nabezinktank.

TABEL VII - De gemiddelde BZV- en CZV-concentraties in in- en effluent tijdens defosfateringsproeven te Enter.

periode	BZV atu			CZV		
	influent mg/l	effluent mg/l	rendement %	influent mg/l	effluent mg/l	rendement %
0	269	7,6	97,2	520	65	87,5
1	313	4,5	98,5	682	54	92,0
2	297	4,4	98,5	609	38	93,7
3	340	3,5	99,0	659	34	94,8
4	266	7,3	97,3	556	38	93,2
5	330	3,8	98,8	614	47	92,3
6	311	8,6	97,2	589	52	91,2

als het calciumgehalte in het effluent verhoogd.

Belangrijk is, dat de bicarbonaatconcentratie in het effluent bij dosering in de overlooppot aanzienlijk lager is dan bij dosering in het circuit. Dit kan worden toegeschreven aan een hogere koolzuurdésorptie als gevolg van een lagere pH.

#### 5.4. BZV en CZV

De gemiddelde BZV- en CZV-concentraties in influent en effluent en de BZV- en CZV-zuiveringsrendementen zijn weergegeven in tabel VII. Hierin zijn tevens de gemiddelde BZV- en CZV-concentraties opgenomen van 28 steekmonsters in de periode van januari-augustus 1976 (periode 0).

Uit deze resultaten blijkt dat het toevoegen van kalk aan het afvalwater in ieder geval geen nadelige invloed heeft op de BZV- en CZV-verwijdering. Eerder lijkt sprake van een geringe verhoging van de verwijderingsrendementen.

#### 5.5. Stikstofhuishouding

Tijdens het onderzoek werd geen specifieke aandacht besteed aan de invloed van de toevoeging van kalk op de nitrificatie- en denitrificatiecapaciteit van het slib.

Wel werd geconstateerd dat ook bij toevoeging van kalk 90 - 95 % van de aangevoerde kjeldahlstikstof werd geëlimineerd. Bij een juiste afstelling van het zuurstofinbrengend vermogen van de beluchters bleek bovendien een vergaande denitrificatie op te treden. Het  $\text{N-NO}_3$ -gehalte bedroeg dan minder dan 2 mg/l.

#### 5.6. Slibsamenvorming en eigenschappen

Toevoeging van kalk heeft als gevolg,

dat de samenstelling en ook de eigenschappen van het geproduceerde slib veranderen. Tijdens het onderzoek werden de gloeirest, het calcium- en fosfaatgehalte van het slib en de slibindex onverdund regelmatig gemeten. De gemiddelde resultaten van deze metingen voor de verschillende perioden zijn weergegeven in tabel VIII.

TABEL VIII - De gemiddelde slibindex en slib-samenstelling tijdens de defosfateringsproeven te Enter. Alleen de gegevens na de inwerkperioden zijn verwerkt.

periode	slibindex (onverdund)	$\text{Ca}^{2+}$ in gew. %	P in gew. %	gloeirest in gew. %
	ml/g			
1	90	3,8	2,35	24,8
2	52	11,7	2,8	47
3	56	12,7	3,5	49
4	130	15,4	3,4	41
5	133	18,2	3,9	44
6	133—213	18,2—7,8	3,9—2,7	44—27

Opmerkelijk is, dat de toename van het calciumgehalte aanzienlijk hoger is dan de toename van het fosforgehalte. Dit doet vermoeden, dat er naast calciumfosfaat ook een aanzienlijke hoeveelheid calciumcarbonaat wordt gevormd.

Het effect van kalkdosering op de slibindex kan niet éénduidig op grond van de verkregen meetresultaten worden vastgesteld. Met name de zeer lage slibindex in de perioden 2 en 3 mag niet zonder meer worden uitgelegd als een voordeel van dosering in het beluchtingscircuit ten opzichte van dosering in de overlooppot, omdat de slibindex in periode 1 aanzienlijk lager was dan in periode 6. Uiteraard

bestaat de neiging om de slibindices van de perioden 2 en 3 en de perioden 4 en 5 te relateren aan de in periode 1 resp. periode 6 gevonden waarden. Op grond daarvan zou dan de conclusie kunnen worden getrokken, dat door toevoeging van kalk de slibindex met ca. 40 % wordt verlaagd. Vooralsnog is echter niet duidelijk door welke oorzaak de slibindex tijdens de onderzoeksperiode werd verhoogd, zodat het trekken van conclusies met betrekking tot de te verwachten invloed op de slibindex niet verantwoord lijkt.

Het surplusslib wordt op de zuiveringsinrichting in Enter via het retourslibgemaal aan het zuiveringsstelsel onttrokken. Het wordt ingedikt in een slibbuffertank waaruit het bovenstaande en eventueel onderliggende water kan worden afgelaten. Indien geen fosfaatverwijdering wordt toegepast dikt het slib binnen enkele dagen in tot een drogestofgehalte van 3 - 4 %. De gloeirest bedraagt dan ca. 25 %.

Door toevoeging van kalk ontstond een surplusslib, dat indikte tot een drogestofgehalte van 6 - 8,5 %. De gloeirest bedroeg dan 40 - 50 %.

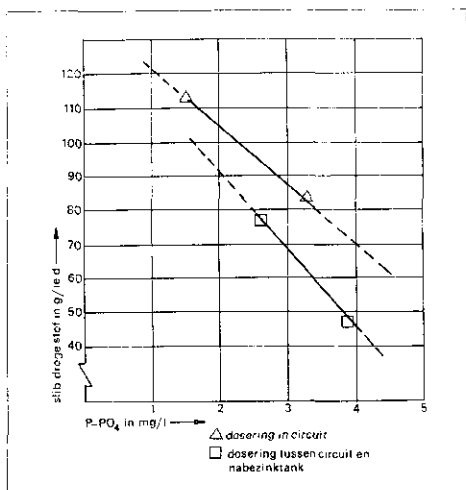
Aan het eind van periode 3 werden een aantal experimenten gedaan om een indruk te verkrijgen van de ontwaterbaarheid van het ingedikte surplusslib. De proeven werden uitgevoerd met een kleine filterpers met plaatafmetingen van 30 bij 30 cm. Het ingedikte surplusslib werd geconditioneerd met ferrichloride en kalk.

Indien op basis van slibdrogestof 5 gewichtsprocenten ferrichloride en 18 gewichtsprocenten kalk werd toegevoegd bleek de filtratiesnelheid ongeveer 50 l filtraat/m<sup>2</sup>. h te bedragen bij een persdruk van 7 ato. Bij deze druk werd een slibkoek met een drogestofgehalte van 33,5 % verkregen. Op grond van deze resultaten mag worden gesteld dat het surplusslib goed kan worden ontwaterd.

#### 5.7. De surplusslibproductie

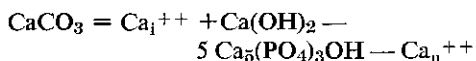
Bij simultane fosfaatverwijdering ontstaat naast het biologische slib een hoeveelheid chemisch slib. De grootte van deze hoeveelheid extra slib kan worden bepaald uit een calciumbalans over het zuiveringsproces of door directe surplusslibmetingen. Bij de opstelling van de calciumbalans werd er vanuit gegaan dat het chemische slib bestaat uit calciumcarbonaat en calciumfosfaat en dat de bruto samenstelling van het calciumfosfaat overeenkomt met die van hydroxyapatiet. De calciumfosfaatproductie werd berekend uit de hoeveelheid fosfor, die werd verwijderd. Daarbij werd aangenomen, dat 19 % van de aangevoerde fosfor in het biologische slib werd opgenomen.

De calciumcarbonaatproductie kan dan



Afb. 7 - Chemisch (extra) slibproductie als functie van de P-PO<sub>4</sub> concentratie in het effluent.

worden berekend uit de calciumbalans, die luidt als volgt:



Hierin is:

- CaCO<sub>3</sub> = calciumcarbonaatproductie (mol/dag)
- Ca<sub>i</sub><sup>++</sup> = calciumaanvoer in het influent (mol/dag)
- Ca(OH)<sub>2</sub> = kalkdosering (mol/dag)
- Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH = calciumfosfaatproductie (mol/dag)
- Ca<sub>u</sub><sup>++</sup> = calciumafvoer in het effluent (mol/dag)

De op deze wijze berekende producties aan calciumcarbonaat en calciumfosfaat voor de perioden 2, 3, 4 en 5 zijn weergegeven in tabel IX. Bij de in deze tabel gegeven waarden dient nog te worden opgemerkt, dat in de perioden 2 en 3 een kwaliteit kalk werd gebruikt, waarin zich aanzienlijke hoeveelheden calciumcarbonaat en calciumsilicaten (CaO)<sub>x</sub>SiO<sub>2</sub> bevonden. Hiervoor werd gecorrigeerd door aan te nemen dat de silicaten volledig werden opgelost en met het effluent afgevoerd en dat 10% van de toegevoegde kalk als inert materiaal — calciumcarbonaat — werd toegevoegd en als zodanig de slibproductie heeft verhoogd. In afb. 7 zijn de op de hiervoor aangegeven wijze berekende extra slibproducties weergegeven als functie van het fosforgehalte in het effluent. Uit deze afbeelding blijkt, dat in de perioden 2 en 3 meer slib werd gevormd dan in

TABEL IX - De extra slibproductie als gevolg van het simultaan defosfateren met kalk.

periode	2	3	4	5
Ca <sub>5</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> OH, kg/d	55	42	59	55
CaCO <sub>3</sub> , kg/d	342	253	109	212
totaal, kg/d	397	295	168	267
chemisch slib, g/i.e./d (3500 i.e.)	113	84	48	76

de perioden 4 en 5. Dit mocht overigens ook worden verwacht op grond van de reeds eerder geconstateerde lagere pH en de hogere kooldioxide-désorptie in de perioden 4 en 5.

De totale slibproductie, d.w.z. biologisch plus chemisch slib, tijdens de gehele onderzoeksperiode werd bepaald op grond van een slibbalans. Daartoe werd de hoeveelheid slib in het systeem vóór en na de onderzoeksperiode berekend uit de gemeten slibconcentratie en werd de hoeveelheid slib, die tijdens de onderzoeksperiode aan het systeem werd onttrokken, gemeten. Bij de berekening van de hoeveelheid chemisch slib werd aangenomen, dat de biologische slibproductie 35 g/i.e. dag bedroeg.

De op deze wijze berekende hoeveelheid chemisch slib bleek aanzienlijk lager te zijn dan de hoeveelheid, die op grond van de calciumbalans werd berekend. Over de gehele onderzoeksperiode bedroeg het verschil ongeveer 17.000 kg.

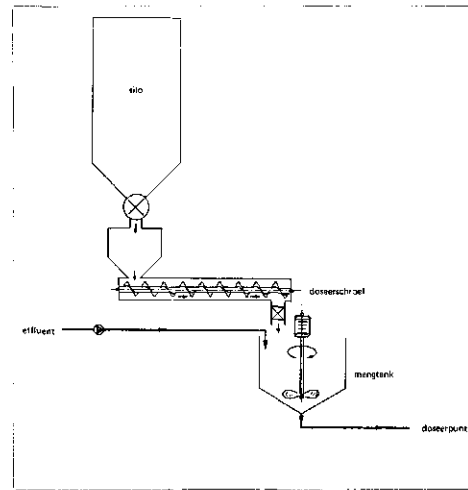
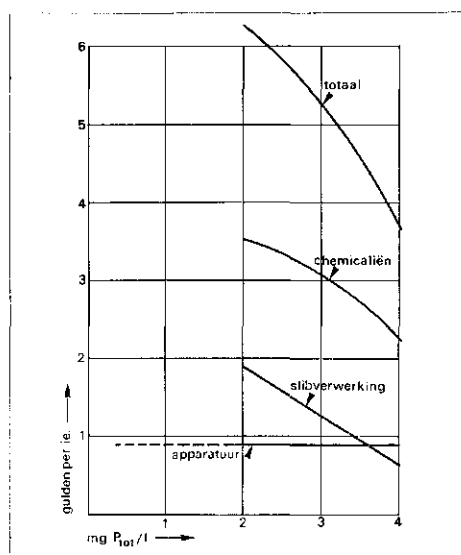
Dit verschil is inderdaad erg groot ten opzichte van de totale slibproductie, die volgens de calciumbalans ongeveer 40.000 kg moest bedragen en kan dan ook niet zonder meer worden toegeschreven aan onnauwkeurigheden in de metingen en aannamen.

Bovendien bleek bij nader onderzoek, dat op sommige plaatsen in het beluchtingscircuit slib was bezonken. Het bodemslib had een drogestof gehalte van 15 % en de gloeirest bedroeg 80 %.

Het volume van 17.000 kg slib met deze samenstelling bedraagt ongeveer 100 m<sup>3</sup>. Dit komt overeen met 5 % van de totale inhoud van het circuit.

De bezinking van slib in het circuit was mede het gevolg van een lage stroomsnelheid. Vanwege de geringe belasting van de

Afb. 8 - Jaarkosten in relatie tot de fosfaatconcentratie in het effluent.



Afb. 9 - Kalkaanmaak- en doseerinstallatie.

installatie — 3.500 i.e. bij een ontwerp-capaciteit van 8.000 i.e. — werd slechts één beluchter in bedrijf gehouden. Het is echter ook niet uitgesloten, dat het chemische slib 'zwaarder' is dan het biologische slib. Uit de hoge gloeirest zou namelijk een zekere mate van selectieve bezinking kunnen worden geconcludeerd.

## 6. Kosten

Voor een beschouwing over de kosten van het defosfateren van afvalwater is ervan uitgegaan dat naast de kosten voor chemicaliën en aanmaak- en doseerapparatuur ook de kosten welke de verwerking van het extra surplusslib met zich meebrengen, worden meegerekend.

In afb. 8 zijn de jaarlijkse kosten voor simultane defosfatering met ongebluste kalk voor een zuiveringsinrichting van 40.000 i.e.'s weergegeven. Tevens zijn in afb. 8 de kosten voor chemicaliën, kalkaanmaak- en doseerinstallatie en de verwerking van het extra surplusslib afzonderlijk aangegeven. De uitgangspunten die aan afb. 8 ten grondslag liggen zijn hieronder beschreven.

### 6.1. Chemicaliën

De grootte van de kalkdosering in relatie tot de gewenste fosfaatconcentratie in het effluent van de zuiveringsinrichting is bepaald uit afb. 6. De jaarkosten in afb. 8 zijn gebaseerd op het doseren van ongebluste kalk (f 120,—/ton) gedurende 365 dagen per jaar.

### 6.2. Kalkaanmaak- en doseerinstallatie

Voor het doseren van kalk kan gebruik worden gemaakt van een automatische kalkaanmaak- en doseerinstallatie, welke in afb. 9 is weergegeven. De belangrijkste onderdelen zijn een voorraadsilo, een kalkdoseerinrichting en een kalkaanmaak-tank. De investeringskosten van deze

inrichting, inclusief bouwkundige fundatie, leidingen, appendages en elektrische installatie bedragen ca. f 200.000,—, prijspeil januari 1979.

De jaarkosten zijn berekend op basis van annuïteiten (9 % rente over 10 jaar) en onderhoud ter grootte van 2 % van de investeringen. Per i.e. bedragen de jaarkosten dan f 0,88.

### 6.3. Slibverwerking

Voor het bepalen van de verwerkingskosten van het extra surplusslib is ervan uitgegaan dat in geval van simultane defosfatering met kalk, evenals in de huidige situatie zonder defosfatering, het ingedikte slib in de landbouw kan worden afgezet. De extra surplusslibproductie is bepaald uit afb. 7, voor het geval dat kalk tussen beluchttingsruimte en nabezinktank wordt gedoseerd.

Wordt het surplusslib zonder defosfateren tot 3,5 % d.s. ingedikt, met defosfatering is uitgegaan van gemiddeld 7 % d.s. Gerekend is met afvoerkosten van f 6,—/m<sup>3</sup> ingedikt slib.

### 7. Samenvatting en conclusies

Op de zuiveringsinrichting te Enter is het afvalwater simultaan gedefosfateerd met kalk. Zonder kalkdosering vond ca. 20 % fosfaatverwijdering plaats door het inbouwen van fosfor in het biologisch surplusslib. Door het doseren van kalk aan het actief-slib kon meer dan 90 % van de aangevoerde fosfaten worden verwijderd. Er is een negatieve relatie gevonden tussen de grootte van de kalkdosering en de fosfaatconcentratie in het effluent, met dien verstande, dat bij toenemende kalkdosering het fosfaatgehalte in het effluent afnam. Bij de hoogste in Enter toegepaste kalkdosering was de gemiddelde fosfaatconcentratie in het effluent 1,5 mg P-PO<sub>4</sub>/l en 2,0 mg Ptot/l.

Een gunstig verschijnsel is dat het fosfaatgehalte in het effluent niet varieerde als het fosfaatgehalte in het influent veranderde. Ook bij regenaanvoer bleef de fosfaatconcentratie in het effluent nagenoeg onveranderd.

Naast het effect op de fosfaatverwijdering is aandacht besteed aan de invloed van de kalkdosering op de BZV- en CZV-verwijdering en de surplusslib productie en eigenschappen.

Voor wat betreft de BZV- en CZV-verwijdering geldt dat deze door de kalkdosering zeker niet nadelig beïnvloed werden. Eerder lijkt sprake van een geringe verbetering van de verwijderingsrendementen. De extra surplusslibproductie als gevolg van de kalkdosering bestaat voornamelijk uit calciumfosfaat en calciumcarbonaat.

Voor de grootte van de calciumcarbonaatproductie, waardoor de extra surplusslibproductie grotendeels wordt bepaald, is de plaats waar de kalk aan het afvalwater wordt toegevoegd een belangrijke factor. Tijdens de proeven is dan ook veel aandacht aan dit aspect besteed.

In principe doen zich twee mogelijkheden voor:

1. dosering in het beluchttingscircuit;
2. dosering tussen beluchttingscircuit en nabezinktank.

De fosfaatconcentratie in het effluent bleek alleen afhankelijk te zijn van de grootte van de kalkdosering en niet van de plaats waar de kalk aan het afvalwater werd toegevoegd. Geheel anders ligt dit ten aanzien van de surplusslibproductie.

Als een belangrijk voordeel van de tweede methode ten opzichte van de eerste is, dat de pH in het beluchttingscircuit lager was. De calciumcarbonaatproductie en daarmee ook de totale surplusslibproductie zal kleiner zijn naarmate de pH in het circuit lager is.

Afhankelijk van het gewenste fosfaatgehalte in het effluent zal bij het doseren van kalk tussen beluchttingscircuit en nabezinktank rekening moeten worden gehouden met 40 - 80 g extra slib per i.e. per dag.

Omdat bij alle experimenten te Enter de kalkgift over 24 uur verdeeld werd, werd ook bij dosering van kalk tussen beluchttingscircuit en nabezinktank, vooral ten tijde van weinig afvalwateraanvoer een aanzienlijk deel van de kalk door de slibretour-vijzel in het beluchttingscircuit gebracht.

Een kalkdoserwijze waarbij dit kalktransport naar het beluchttingscircuit zou worden beperkt zou de surplusslib productie doen afnemen.

Het surplusslib dat tijdens de defosfateringsproeven werd gevormd heeft goede indik- en ontwateringseigenschappen. Dit slib dikte in de slibbuffertank (Enter heeft geen aparte indikker) in enkele dagen in tot 6 - 8 % droge stof.

Het volume af te voeren slib neemt bij 80 g extra surplusslib met slechts 50 % toe.

Door de sterke onderbelasting van de zuiveringsinrichting Enter is meestal slechts een van de twee beluchters in bedrijf geweest. Hiermee kon het slib in het beluchttingscircuit niet volledig in suspensie worden gehouden.

Of ook bij hogere stroomsnelheden in het beluchttingscircuit rekening moet worden gehouden met slibbezinking is niet bekend. De jaarkosten van het simultaan defosfateren met ongebluste kalk zijn voor een installatie van 40.000 i.e. en voor verschillende fosfaatconcentraties in het

effluent berekend. Deze jaarkosten bestaan uit kosten voor chemicaliën, aanmaak- en doseerapparatuur en het nat afvoeren van het extra surplusslib. Bij 2 mg Ptot/l effluent bedragen de kosten ca. f 6,50/i.e. per jaar.

### 8. Dankbetuiging

Veel dank is verschuldigd aan de klaar-meesters van de rioolwaterzuiveringsinrichting Enter, de heren C. Vros en G. Leppink, de stagaire G. J. M. Welhuis en de medewerkers van het laboratorium van Regge en Dinkel voor het vele werk dat tijdens de experimenten is verricht.

### Literatuur

1. Adams, C. E. *Disposal and recovery of sludges from physical-chemical processes* (1972).
2. Clark, J. S. *Solubility criteria for the existence of hydroxyapatite*. Can. Journ. of Chem. vol 33, (1955), pag. 1696 e.v.
3. Corsaro, G. e.a. *Formation and behaviour of hydroxyapatite*. Journ. AWWA maart 1964, blz. 347 e.v.
4. DeBoice, J. N. e.a. *Chemical treatment for phosphate control*. Journ. WPCF vol 47 (1975) pag. 2246 e.v.
5. Eanes, E. D. e.a. *A note on the crystal growth of hydroxyapatite precipitated from aqueous solutions*. Mat. Res. Bull. vol 5 pag., 377-384, 1970.
6. Eanes, E. D. e.a. *Intermediate states in the precipitation of hydroxyapatite*. Nature oct, 23, 1965, pag. 365 e.v.
7. Ferguson, J. F.; Jenkins, D.; Stumm, W. *Calcium phosphate precipitation in wastewater treatment*; chemical engineering progress symposium series 1970, 279 e.v.
8. Heide, B. A.; Kampf, R. *Fosfaatverwijdering door middel van simultane precipitatie met kalk*. H<sub>2</sub>O (10) 1977, pag. 16-23.
9. Jenkins, D.; Menar, A. B.; Ferguson, J. F. *Recent studies of calcium phosphate precipitation in wastewaters*; Applications of new concepts of physical-chemical wastewater treatment, sep. 18-22, 1972.
10. Karper, R. *Fosfaatverwijdering uit afvalwater*. H<sub>2</sub>O (7) 1974 nr. 12, pag. 227-233.
11. Lyklema, L. *Factors affecting pH change in alkaline wastewater treatment I*. Water Res. (GB) 1969, vol 3 pag. 913-930.
12. Lyklema, L. *Factors affecting pH change in alkaline wastewater treatment II, carbon dioxide production*. Water Res. (GB) 1971, vol 5 pag. 123-142.
13. Lyklema, L. *Factors affecting pH change in alkaline wastewater treatment III. A Dynamic simulation*. Water Res. (GB) 1972, vol 6, pag. 165-182.
14. Minton, G. R. e.a. *Effects of lime addition on the treatment plant operation*. Journ. WPCF, vol 48, 1976, pag. 1697 e.v.
15. Zoltek, J. jr. *Identification of orthophosphate solids formed by lime precipitation*. JWPCF vol 48, 1976 nr. 1, pag. 179 e.v.
16. Zoltek, J. jr. *Phosphorus removal by orthophosphate nucleation*. JWPCF vol 46, 1976, pag. 2498 e.v.

