

De invloed van NTA op de metaalbalans in het actief-slibproces

Inleiding

Eutrofiëring van meren en rivieren vormt in sommige landen een probleem; deze toestand wordt gekenmerkt door overvloedige algengroei.

Algemeen wordt aangenomen dat het ontstaan van eutrofiëring wordt begunstigd door een toename van de fosfaatlozingen op het betreffende water ten gevolge van menselijke activiteiten [1, 2, 3].

Experimenten hebben uitgewezen, dat fosfor een van de belangrijkste voedingsstoffen is voor het optreden van algenbloei

daarmee de belangrijkste fosfaatbron in wasmiddelen.

Een typisch wasmiddel voor de witte was kan ca. 13 gewichtsprocent fosfor bevatten [13], terwijl Wernet en Ebert [14] van mening zijn dat NTPP 10 gewichtsprocent (als fosfor) van de wasmiddelen uitmaakt. Men heeft geopperd, dat eutrofiëring zou kunnen worden geremd door een vermindering of totale verwijdering van wasmiddel-fosfaat uit afvalwater. Deze mening heeft het zoeken naar een andere builder gestimuleerd. Onder de beschouwde verbindingen heeft het natriumzout van nitrilotriazijnzuur (NTA) veel aandacht gekregen. Deze stof is op grote schaal beproefd in Canada, Zweden en Finland [15], terwijl andere landen zich tegen het gebruik er van hebben uitgesproken, zolang verdere informatie over de toxiciteit en de milieu-effecten ontbreekt.

De biologische afbreekbaarheid van NTA is uitgebreid onderzocht [16 - 21]. Uit dit onderzoek bleek duidelijk dat NTA biologisch afbreekbaar is. De afbraak begon in het algemeen echter pas na een adaptatieperiode, die varieerde van 7 dagen [22] tot 6 à 8 weken of nog langer [10, 23 - 26].

De adaptatieperiode bleek af te hangen van een aantal factoren, zoals de temperatuur, de NTA-concentratie, de waterhardheid en de belangrijkste metaalcomplex-verbindingen waarin NTA voorkwam. Bacteriën die NTA als hun enige koolstof- en stikstofbron kunnen gebruiken, vertoonden een optimale groei bij 25 °C [27].

Bij temperaturen boven 30 °C werd de groei aanzienlijk vertraagd, terwijl die bij 2 °C zeer gering was. Desondanks waren deze organismen in staat, temperaturen beneden 0 °C te overleven. Tijdens onderzoeken, waarbij de NTA-concentratie in het influent 10 mg/l was, werd bij 25 °C een afbraak van NTA tot 80 à 85 % geconstateerd, terwijl slechts 25 % werd afgebroken bij 5 °C [10]. Overeenkomstige resultaten werden verkregen met een poreuze pot bij 20 °C met influentconcentraties van 5 en 10 mg NTA/l, waarmee 98 resp. 95 % afbraak werd bereikt [28]. Proeven op praktijkschaal in Duitsland, uitgevoerd door Gudernatsch [26], toonden aan, dat in de zomermaanden meer dan 95 % van het NTA werd verwijderd, maar dat 's winters de gemiddelde afbraak daalde tot ongeveer 50 %. Seizoensschommelingen in de temperatuur bleken een uitgesproken effect te hebben op de biologische afbraak in een beluchte lagune in Canada [29]. De NTA-afbraak benaderde 's zomers de 100 %, terwijl het NTA 's winters de lagune praktisch onveranderd verliet.

Er is berekend [3, 30, 31], dat de NTA-concentraties in huishoudelijk afvalwater in de orde van 10 tot 20 mg/l zouden komen

te liggen, als NTPP als voornaamste wasmiddelbuilder geheel door NTA wordt vervangen. Het afbraakpercentage van NTA blijkt afhankelijk te zijn van de influentconcentratie; maar de gepubliceerde resultaten spreken elkaar tegen. Bij een influentconcentratie van 8 mg/l werd in een actief-slibinstallatie 90 % NTA-afbraak bereikt, en slechts 75 % wanneer de concentratie werd verdubbeld [24].

Aangezien NTA sterke complexvormende eigenschappen bezit, ligt het voor de hand te veronderstellen, dat de onvolledige afbraak de verwijdering van zware metalen bij het proces van waterzuivering in negatieve zin zal beïnvloeden. Er is mobilisatie van zware metalen door NTA uit slib van rivieren en meren vastgesteld [32, 33]. Bovendien is een vermindering aangetoond van de binding van zware metalen aan actief slib, wanneer NTA aanwezig was [34].

In de landen waar het water vaak wordt hergebruikt, is het een gelukkige omstandigheid, dat het zuiveringsproces 80 - 90 % van de binnenkomende zware metalen verwijderd [35 - 37]. Was dit niet zo, of zou deze toevallige omstandigheid zich in ongunstige zin wijzigen, dan zou het ontvangende water door de zware metalen in het effluent kunnen worden verontreinigd, waardoor het ongeschikt zou kunnen worden voor de bereiding van drinkwater, wil men de normen voor het zware-metaalgehalte daarin niet overschrijden [38, 39].

Er bestaan weinig gegevens over de invloed van NTA op de mobiliteit van zware metalen in een actief-slibstelsel, hoewel Shannon en Kamp [40] enkele resultaten hebben vermeld van proeven met alternatieve wasmiddelen; deze gegevens zijn echter niet overtuigend.

De onderhavige studie heeft tot doel het verwijderingsrendement van zware metalen te meten in een nabootsing op laboratoriumschaal van een actief-slibstelsel, in aanwezigheid van NTA resp. NTPP.

Werkwijze

NTA-bepaling. De zink-zirkoon methode [41] werd zonder verdere aanpassing gebruikt voor de bepaling van NTA in synthetisch ruw afvalwater en in het effluent, na filtratie van het monster.

Fosfaatbepaling. Orthofosfaat werd colorimetrisch bepaald [42] en het gehalte aan totaal polyfosfaat (pyro en tripoly) na zure hydrolyse tot orthofosfaat [43].

Chemisch zuurstof verbruik. Het chemisch zuurstof verbruik (CZV) van het effluent werd volgens een standaard methode [43] bepaald.



S. STOVELAND
Public Health Engineering
Laboratory,
Imperial College, London



J. N. LESTER
Public Health Engineering
Laboratory,
Imperial College, London



R. PERRY
Public Health Engineering
Laboratory,
Imperial College, London

[4]. Het verband tussen de concentratie aan opgelost fosfaat in een bepaald water en de op grond daarvan te verwachten algengroei is echter moeilijk vast te stellen [5].

Een groot gedeelte van het in oppervlaktewateren geloosde fosfaat komt mee met gezuiverd afvalwater [6], maar ook het van agrarische gronden afspoelende water kan een belangrijke bijdrage leveren. Schattingen voor de fosfaatbijdrage van 'uitspoeling' in de Verenigde Staten komen zelfs op 45 % [7], terwijl in het Verenigd Koninkrijk met een bijdrage uit deze bron van 30 % wordt gerekend [8]. Ook atmosferische neerslag is een van de fosfaatbronnen [9]. Het fosfaat in afvalwater is hoofdzakelijk afkomstig van menselijke uitscheidingsproducten en wasmiddelen. Hoewel de verhouding tussen deze twee bronnen kan variëren, afhankelijk van het verbruik van water en wasmiddelen, wordt algemeen aangenomen dat het aandeel van wasmiddelen aan het fosfaatgehalte in huishoudelijk afvalwater ongeveer 50 % bedraagt [8, 10, 12].

Natriumtripolyfosfaat (NTPP) is de laatste dertig jaar de belangrijkste 'builder' van wasmiddelen, en is volgens Shannon [3]

Zwevende stof. Het gehalte aan zwevende stof werd in de slurry* en in het effluent door filtratie bepaald [43].

Slib volume index. De slib volume index (SVI) werd gemeten met een 100 ml maatcilinder in plaats van met de voorgeschreven 1000 ml cilinder [43], omdat het onttrekken van 1000 ml slurry het biologische systeem in onbalans zou hebben gebracht. Proeven met een serie slurries die in het systeem waren bereid, toonden aan dat de uitkomsten van de proeven in de 100 ml cilinder moesten worden vermenigvuldigd met 1,35 om de resultaten vergelijkbaar te maken met die uit een 1000 ml cilinder.

Metaalanalyses. Een snelle flameless atoomabsorptie spectrofotometer, waarbij het monster vooraf werd gehomogeniseerd, werd gebruikt voor de analyse van alle monsters (slurry, influent, effluent). In vroegere artikelen [44 - 46] is de geschiktheid van deze methode voor dit soort monsters aangetoond.

Toevoeging van NTA. Er is berekend, dat de NTA-concentratie in huishoudelijk afvalwater tussen 10 en 20 mg/l zal komen te liggen, als NTPP geheel door NTA wordt vervangen [3, 30, 31]. Daarom werd NTA stoostgewijze aan het actief-slibstelsysteem toegevoegd om een influent concentratie van 10 mg/l NTA³⁻ te bereiken.

Hiertoe werd een oplossing van 1462 mg/l van NaNTA (N(CH₂CO₂Na)₃ · H₂O, de 'Gold Label' kwaliteit van Aldrich Chemical Company Inc., Milwaukee, USA) met een snelheid van 10 ml/h in de beluchter gepompt door een slangenpomp met constante snelheid. Om de verhoogde concentraties op 'wasdagen' na te bootsen, werd de instromende concentratie verhoogd tot 20 mg NTA³⁻/l door de pompsnelheid op 20 ml/h te brengen.

Toevoeging van NTPP. De oplossing die de toevoeging van wasmiddelfosfaat aan het actief-slibstelsysteem moest imiteren, bevatte ortho-, pyro- en tripolyfosfaat, omdat is geconstateerd, dat NTPP-hydrolyse weliswaar in zuiver water langzaam, in afvalwater daarentegen sneller plaatsvindt [47]. Na bestudering van de publikaties van Lewin [48] werden als influent-concentratie gekozen 2 mg tripolyfosfaat, 2 mg pyro- en 6 mg orthofosfaat per liter, alles in P uitgedrukt. Een oplossing van 2630 mg/l Kaliumfosfaat (KH₂PO₄) van BDH Chemicals Ltd., Poole, UK, 1440 mg/l tetranatrium pyrofosfaat

* Het woord slurry wordt hier steeds gebruikt voor het mengsel van onbehandeld afvalwater en retourslib.

TABEL I - Gekozen influent concentraties van zware metalen; zouten gebruikt voor de bereiding van de moederoplossing, en blanco waarden voor metaalgehalten in het afvalwater.

Metaal	Zout met 'Analar' kwaliteit	Gekozen influent concentratie (mg/l)	Maximale concentratie in het synthetische afvalwater (mg/l)
Cd	Cd (NO ₃) ₂ 4H ₂ O	0,010	< 0,002
Cr	Cr K (SO ₄) ₂ 12H ₂ O	0,10	< 0,003
Cu	Copper metal	0,10	< 0,01 - 0,025
Ni	Ni (NO ₃) ₂ 6H ₂ O	0,10	< 0,003
Pb	Pb (NO ₃) ₂	0,10	< 0,003
Zn	Zn (NO ₃) ₂ 6H ₂ O	0,50	< 0,03

(Na₄P₂O₇ · 10 H₂O), ook van BDH Chemicals, en 790 mg/l 'Empiphos STPP' natriumtripolyfosfaat (Na₅P₃O₁₀) van Albright and Wilson, Ltd., Whitehaven, UK, werd door een slangenpomp met constante snelheid in de beluchter gepompt met een debiet van 10 ml/h of met tweemaal deze snelheid om de concentraties op 'wasdagen' na te bootsen. Voor het begin van de dosering vond geen hydrolyse van polyfosfaat in de oplossing plaats.

Toevoeging van zware metalen. Zes zgn. 'zware metalen' (cadmium, chroom, koper, lood, nikkel en zink) werden aan de actief-slibinstallatie toegevoegd in concentraties die overeenkomen met de waarden genoemd voor stedelijk afvalwater [30, 37, 49, 50, 51]. De zouten die voor het samenstellen van de moederoplossing werden gebruikt, de gekozen influentconcentraties en de maximale metaalconcentraties in de blanco-analyse van het synthetisch afvalwater, zijn vermeld in tabel I. Door de achtergrondverontreiniging via het synthetische afvalwater en variaties in de pompsnelheid, weken de werkelijke influent metaalconcentraties enigszins af van de gekozen waarden; daarom zijn deze concentraties telkens experimenteel bepaald.

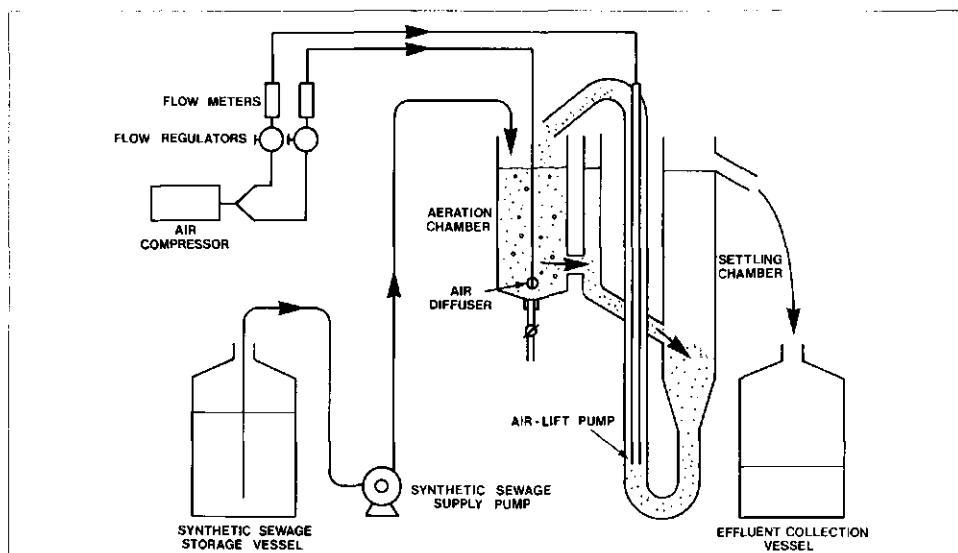
Nabootsing van het actief-slibproces. De gebruikte apparatuur leek sterk op de 'Officiële Duitse Apparatuur' voor de bepaling van de biologische afbreekbaarheid van wasmiddelen [52]. Het oorspronkelijke ontwerp van Husmann [53] werd enigszins gewijzigd voor de proeven (afb. 1). De 31 reactor en het 2,1 l bezinkvat waren gemaakt uit boorsilicaatglas om verontreiniging door lood te vermijden. De proeven werden uitgevoerd bij 18 ± 2 °C.

Synthetisch afvalwater. De samenstelling van het synthetisch afvalwater is weergegeven in tabel II. Dit medium lijkt op wat wordt gebruikt bij de bestudering van de biologische afbreekbaarheid van oppervlakte-actieve stoffen [52].

TABEL II - Samenstelling van het gebruikte synthetische afvalwater.

Samenstellende bestanddelen	concentratie (mg/l)
Oxoid Neutralised Bacteriological peptone (L34, Oxoid Ltd)	156
Oxoid 'Lab Lemco' powder (L29, Oxoid Ltd)	234
Sodium chloride (GPR) NaCl	9,5
Calcium chloride (GPR) CaCl ₂	4,8
Magnesium sulphate (GPR) MgSO ₄ 7H ₂ O	1,5
Ammonium chloride (GPR) NH ₄ Cl	72,0

Afb. 1 - Aangepaste versie van een officieel Duits laboratoriumtoestel voor de bepaling van biologische afbreekbaarheid van wasmiddelen.



Bemonstering. Tenminste tweemaal daags werden influent, effluent en slurry bemonsterd voor de analyse van zware metalen. De monsters werden bewaard in boorsilicaat glaswerk, na aanzuring met 1 volume procent 'aristar' salpeterzuur. Al het glaswerk voor verzameling, bewaring en bewerking van de monsters voor de analyse van zware metalen, werd gereinigd volgens de onlangs voorgestelde methode [54].

Resultaten en discussie

Hydrolyse van NTPP. De oplossing, die diende om toevoeging van wasmiddelfosfaat aan het actief-slibstelsysteem na te bootsen, bevatte ortho-, pyro- en tripolyfosfaat, aangezien al deze vormen door Lewin [48] waren aangetroffen in voorbezonden afvalwater; als ingangconcentraties werden gekozen voor achtereenvolgens 2 mg/l tripoly-, 2 mg/l pyro- en 6 mg/l ortho-fosfaat (alles uitgedrukt in P). Hoewel de waterige oplossing van NTPP en tetranatriumpyrofosfaat stabiel was, bleek de hydrolysesnelheid van deze gecondenseerde fosfaten in de slurry zo hoog te zijn, dat ze niet meer in het effluent konden worden aangetoond; ook niet als de ingangconcentraties werden verdubbeld tot 4 mg/l NTPP en 4 mg/l pyrofosfaat (uitgedrukt in P). Deze bevinding stemt overeen met die van Heinke en Norman [55], die een verrassende stijging aantoonde in de hydrolysesnelheid van NTPP als daarbij actief slib aanwezig was. Zij vonden, dat minder dan 5 % van het oorspronkelijk aanwezige NTPP was overgebleven na 4 tot 5 uur bij 22 °C. Evenzo vonden Finstein en Hunter [56], dat het fosfaat in het effluent van een biologische zuiveringsinstallatie voor 91 - 100 % uit orthofosfaat bestond, terwijl het overeenkomstige cijfer voor het influent varieerde tussen 42 en 91 %; dit wijst op een hoge mate van hydrolyse van de gecondenseerde fosfaten.

Biologische afbraak van NTA. Wanneer zich een stabiele biologische situatie in het systeem had ingesteld, d.w.z. wanneer het gehalte aan zwevende stof in de slurry en in het effluent, en het COD-gehalte, op te voren vastgestelde waarden konden worden gehandhaafd, werd NTA toegevoegd tot een concentratie van 10 mg/l in de slurry. Dan volgde een adaptatieperiode, die varieerde van 16 tot 31 dagen — met een gemiddelde over drie experimenten van 23 dagen — waarbij de effluentconcentratie meer dan 95 % van die in het influent bedroeg. Na deze adaptatieperiode zette de biologische degradatie in, en in de loop van 6 tot 9 dagen daalde de effluentconcentratie tot waarden tussen 0 en 1,7 mg NTA/l,

waarmee de afbraak van NTA op 83 tot 100 % was gekomen.

Na een hierop volgende periode van 35 dagen, waarin de effluent NTA concentratie schommelde tussen 0 en 1,7 mg/l, werd de inkomende concentratie verhoogd tot 20 mg/l, om de omstandigheden van een 'wasdag' te imiteren.

De NTA-concentratie in het effluent steeg hierdoor tot een gemiddelde waarde (over 3 proeven) van 4 mg/l, variërend van 3,6 tot 4,4 mg/l; de afbraak daalde dus tot ca. 80 %. Na 10 dagen daalde de effluentconcentratie tot waarden vergelijkbaar met die voordat de influentgehalten werden verhoogd; gemiddeld werd nu 95 % van het inkomende NTA afgebroken.

Afb. 2 geeft de variatie van de effluentconcentratie als functie van de tijd voor een representatieve proef weer. Het is algemeen bekend, dat de toevoer van NTA in een waterzuiveringssysteem dat daarvoor NTA-vrij was, tot gevolg heeft, dat er een bepaalde tijd verloopt voordat de biodegradatie begint [22, 24, 25].

Na het aanlopen van het afbraakproces kan een groot gedeelte van het inkomende NTA worden afgebroken. Bij een constante NTA-belasting wordt in de hier vermelde proeven 83 tot 100 % biologisch afgebroken. Het blijkt echter, dat de afbraak deze hoge waarden niet haalt als de NTA-belasting varieert. Dan kunnen aanzienlijke hoeveelheden NTA onaangetaast blijven. Als de inkomende concentratie steeg van 10 tot 20 mg NTA/l, steeg die in het effluent van tussen 0 en 1,7 tot tussen 3,4 tot 4,4 mg/l. Bovendien duurde het 7 tot 10 dagen voordat de biologische afbraak percentageel dezelfde waarden bereikte als die voor de verhoging van de NTA concentratie in het influent. Deze resultaten stemmen overeen met vroegere experimenten [3, 18, 40].

Invloed van NTPP en NTA op de verwijdering van metalen in een synthetisch afvalwater bij constante belasting

Uit tabel III kan worden afgeleid wat de invloed is van NTA en NTPP op de concentratie van zware metalen in de slurries. De metalen werden aan het systeem toegevoegd nadat dit aan de betreffende builder was geadapteerd. In het geval van NTPP was dat direct, bij NTA werd aangenomen dat de adaptatie volledig was bij een effluentconcentratie van 0 tot 1,7 mg NTA/l.

Zoals eerder vermeld, waren 16 tot 31 dagen nodig om een afbraak hoger dan 80 % te bereiken; nog eens minstens 7 dagen daarna werd pas begonnen met de toevoer van de metalen. Het blijkt, dat het verwijderingsrendement van alle metalen, uitgezonderd

TABEL III - Gemiddelde zware-metaalconcentraties in het influent (I), het effluent (E) en de slurry (ML) van een actief-slibstelsysteem, waaraan synthetisch afvalwater met nitrilotriazijnzuur (NTA) of natrium tripolyfosfaat (NTPP) werd toegevoerd.

metaal	monster	Zware-metaalconcentratie (mg/l)	
		NTA	STPP
Cd	I	0,0120	0,0100
	E	0,0080	0,0045
	ML	0,13	> 0,12 >
Cr	I	0,120	0,090
	E	0,021	0,008
	ML	3,0	> 1,7 >
Cu	I	0,150	0,100
	E	0,140	0,082
	ML	1,7	0,35
Ni	I	0,15	0,11
	E	0,14	0,10
	ML	0,48	0,34
Pb	I	0,100	0,050
	E	0,044	0,004
	ML	5,0	> 0,5 >
Zn	I	0,54	0,60
	E	0,44	0,09
	ML	4,9	> 6,0 >
Gemiddelde dagelijkse slibafvoer (ml)		6,35	7,37

koper en wellicht nikkel, hoger is in de oplossing van gecondenseerde fosfaten dan in die van NTA. De verwijdering van nikkel is in beide gevallen erg gering en men mag aannemen dat dit metaal in geen enkel zuiveringssysteem tot hoge percentages wordt verwijderd; dit is in overeenstemming met wat gevonden is in de praktijk [35]. Aan de hand van de gegevens van tabel III werd het verwijderingsrendement voor alle metalen bij de verschillende proefomstandigheden op twee manieren berekend. Eerst, door de zware-metaalconcentratie in het effluent af te trekken van die in het influent en het verschil uit te drukken als percentage van de influentconcentratie (methode A).

Omdat de concentratie-spreiding van sommige metalen in de slurry de berekening van de lagere verwijderingspercentages volgens deze methode minder nauwkeurig maakt, zijn de verwijderingspercentages ook berekend aan de hand van een massabalans (methode B). De resultaten (tabel IV) geven duidelijk aan, dat de aanwezigheid van sporen NTA in een actief-slibstelsysteem, dat deze stof naar behoren afbreekt, de verwijdering van cadmium, lood en zink uit het effluent in negatieve zin beïnvloedt. Het vermogen van NTA tot de vorming van metaal-chelaten is bekend. Pollard [13] stelde

TABEL IV - Gemiddelde waarden voor het verwijderingsrendement van zware metalen in een actief-slibstelsysteem, waaraan synthetisch afvalwater met NTA of met NTPP werd toegevoerd.

Metaal	Wijze van berekening *	Verwijderingspercentage	
		NTA	STPP
Cd	A	33	55
	B	37	57
Cr	A	83	91
	B	82	89
Cu	A	5	18
	B	37	16
Ni	A	7	11
	B	11	14
Pb	A	74	92
	B	81	77
Zn	A	19	85
	B	29	81
Periode waarover percentage B werd berekend (dagen)		8	3

* Het verwijderingspercentage is op twee manieren berekend:

$$A. \text{ Verwijderd percentage} = \frac{(I_c - E_c) \times 100}{I_c}$$

$$B. \text{ Verwijderd percentage} = \frac{(MLc \times SASvol)n + (dMLc \times Va)}{(I_c \times Q \times 24 \times n)} \times 100.$$

I_c = gemiddelde influentconcentratie.
 E_c = gemiddelde effluentconcentratie.
 MLc = slurryconcentratie gemiddeld over n dagen.
 SASvol = gemiddelde hoeveelheid (volume) dagelijks afgevoerd actief slib.
 dMLc = concentratieverandering in de slurry over n dagen.
 Q = debiet influent (l/h).
 Va = volume beluchttingsreactor.
 n = aantal dagen waarover de balans werd samengesteld.

vast, dat NTA in dit opzicht tweemaal zo effectief is als EDTA. Een aanzienlijke mate van mobilisatie van cadmium en koper uit rivierslib in aanwezigheid van NTA kon worden vastgesteld [32]. Zink en nikkel werden ook gemobiliseerd, maar in mindere mate. De auteurs konden geen chroom-mobilisatie vaststellen, wat klopt met de resultaten van de onderhavige studie. Er is ook melding gemaakt [31, 33] van mobilisatie van zware metalen uit slib door lage NTA concentraties. De mate waarin zware metalen uit slib vrijkwamen bleek evenredig te zijn met de NTA-concentratie (Chau en Shiomi, [57]). Er is melding gemaakt [58] van een toename in oplosbaarheid van cadmium, koper en nikkel in bezonken afvalwater, wanneer NTA werd toegevoegd. Zo'n verhoging in de oplosbaarheid vermindert de affiniteit van de metalen ten opzichte van de vaste stoffen in het slib en daarmee het verwijderingspercentage in biologische zuiveringsinstallaties. Geconstateerd is [34] dat de

opname van koper en nikkel door actief slib werd verminderd door de aanwezigheid van NTA.

Invloed van de toename van NTA en NTPP concentraties in het influent op de metaalbalans in een nagebootst actief-slibstelsysteem

Tabel V geeft de invloed van de twee builders bij verhoogde ingangconcentraties op de zware-metalen-concentratie in een geadapteerd actief-slibstelsysteem weer. Een aan NTA geadapteerd actief-slibstelsysteem, waarin de biologische afbraak normaal plaatsvond zoals in afb. 2, werd onderworpen aan een stijging in de influent NTA-concentratie van 10 tot 20 mg/l. Deze toename moest het effect van de 'wasdag' nabootsen. De NTA-concentratie in ruw afvalwater zal afhangen van het tijdstip van wassen; bekend is dat dit tijdstip niet uniform over de week is gespreid, maar dat het wassen bij voorkeur op bepaalde dagen (maandag in het Verenigd Koninkrijk) plaatsvindt. Doordat het aan NTA geadapteerde actief-slibstelsysteem niet in staat was alle extra NTA af te breken, ontstond een mobilisatie van zware metalen. Lood bleek daarin het gevoeligst: de effluentconcentratie steeg in 45 uur van 0,04 tot 0,30 mg/l, waarbij de concentratie in de slurry daalde van 3 naar 1,2 mg/l.

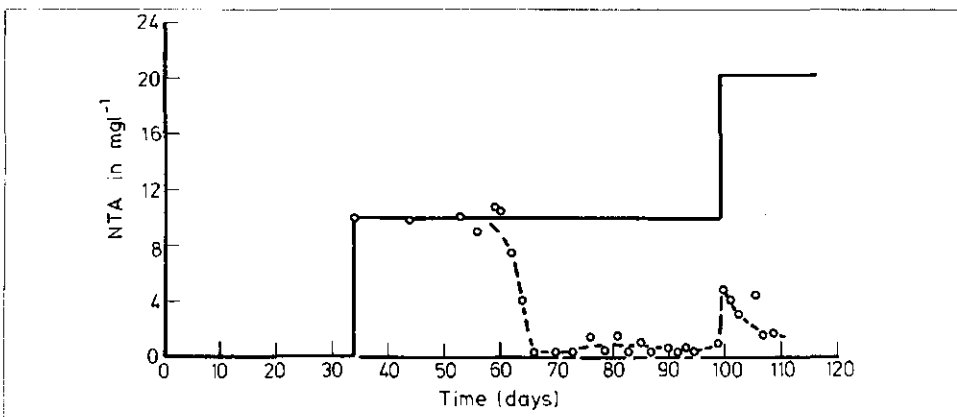
De cadmiumconcentratie in het effluent steeg van 0,009 tot 0,021 mg/l; die van zink van 0,60 tot 1,0 mg/l. Ook voor chroom, koper en nikkel werd een, zij het kleinere, stijging waargenomen van resp. 0,03 tot 0,04, 0,13 en 0,17 en 0,13 tot 0,17 mg/l. In alle gevallen ging deze toename gepaard met een afname van de concentratie in de slurry. Bij verdubbeling van de inkomende fosfaatconcentratie traden slechts zeer geringe veranderingen op in de concentratie van alle onderzochte metalen in slurry en effluent. Chroom, koper, lood en zink werden in het

TABEL V - De gemiddelde zware-metaalconcentraties in het binnenkomende synthetische afvalwater (I), de slurry (ML), het effluent (E_A) en piekwaarden in de effluentconcentraties (E_p) van een actief-slibstelsysteem, waarvan het influent in concentratie van NTPP resp. NTA werd verhoogd.

Metaal	Monster	Metaalconcentratie in aanwezigheid van	
		NTA	NTPP
Cd	I	0,012	0,009
	ML	0,10	0,12
	E _A	0,009	0,004
	E _p	0,021	0,006
Cr	I	0,12	0,09
	ML	3,5	2,5
	E _A	0,030	0,008
	E _p	0,040	0,008
Cu	I	0,15	0,09
	ML	0,90	0,40
	E _A	0,130	0,076
	E _p	0,170	0,080
Ni	I	0,130	0,110
	ML	0,45	0,35
	E _A	0,130	0,12
	E _p	0,170	0,10
Pb	I	0,10	0,050
	ML	2,6	1,0
	E _A	0,040	0,004
	E _p	0,300	0,15
Zn	I	0,54	0,60
	ML	4,5	10,0
	E _A	0,60	0,10
	E _p	1,0	0,12

geheel niet beïnvloed. De verwijdering van cadmium kan gedurende een korte periode negatief zijn beïnvloed. Dit kon echter moeilijk worden gemeten, omdat de verandering erg klein was en dicht in de buurt lag van de nauwkeurigheid van de proef. Op langere duur werd de cadmiumverwijdering verhoogd. De verwijdering van nikkel werd begunstigd door de verhoging van het gehalte aan gecondenseerde fosfaten. Lagere effluentconcentraties hadden hogere concentraties in de slurry tot gevolg.

Afb. 2 - De schommeling in de influent (—) en effluent (- o - - o -) concentratie van NTA in een actief-slibstelsysteem met hard water.



TABEL VI - Percentage mobilisatie (—) of absorptie (+) van zware metalen naar resp. uit de slurry in aanwezigheid van verhoogde hoeveelheden NTA of NTPP, bij een nabooising van een actief-slibstelsysteem.

Metaal	NTA verdubbelde influent conc.	NTPP verdubbelde influent conc.
Cd	0 %	+ 30 %
Cr	+ 12,5 %	+ 13 %
Cu	— 10 %	0 %
Ni	— 25 %	+ 20 %
Pb	— 60 %	+ 40 %
Zn	— 31 %	+ 39 %

Tabel V geeft aan de hand van gemiddelden en piekwaarden in de effluentconcentraties een beeld van de effecten die van NTA mogen worden verwacht; de cijfers in tabel VI geven voor elk metaal het percentage aan, dat wordt gemobiliseerd uit de slurry in de 50 uur nadat de builder is toegevoegd of in concentratie is verhoogd. Het is duidelijk dat de verdubbeling van de ingangconcentratie van NTA een verslechtering veroorzaakte in de verwijdering van alle metalen met uitzondering van chroom. Toevoeging van de fosfaatoplossing bracht een verbetering teweeg in de verwijderingspercentages van alle metalen, uitgezonderd koper. Het is ook duidelijk, dat de gecondenseerde fosfaten praktisch geen toename veroorzaakten in de metaalconcentraties van het effluent, waarschijnlijk als gevolg van hun hydrolyse tot orthofosfaat. Metaalconcentraties in het effluent van een actief-slibstelsysteem, waaraan een oplossing van gecondenseerde fosfaten werd toegevoegd, waren vergelijkbaar met die in het effluent van verscheidene zuiveringsinstallaties [35, 50, 51, 59-63].

Conclusie

NTA zou in aanzienlijke mate biologisch afgebroken worden bij een constante NTA-belasting van het zuiveringsstelsysteem, zodat zware metalen door de vaste stoffen in de slurry zouden kunnen worden vastgelegd. Het is echter onvermijdelijk dat schommelingen in de inkomende NTA-concentraties zouden optreden tengevolge van het onregelmatige gebruik van NTA-houdende produkten; daardoor zou een afname in de biodegradatie van NTA optreden. Onder deze omstandigheden zouden de metalen die waren opgenomen door de vaste stoffen in de slurry worden gemobiliseerd en in het effluent terecht komen. Wanneer het niet lukt zware metalen te verwijderen met het slib dat in de zuiveringsinstallatie ontstaat, en het ontvangende water door metalen zou worden verontreinigd, zou dit een aantal consequenties kunnen hebben, afhankelijk van de zware-

metaalconcentratie in het influent van de zuiveringsinstallatie, de mate van verdunning van het effluent door het ontvangende water en het doel waarvoor het ontvangende water dient. In gebieden waar het water wordt hergebruikt zou de verontreiniging met metalen de normen van drinkwater kunnen overschrijden [38, 39] zodat het water ongeschikt wordt voor de bereiding van drinkwater. Ook de normen voor irrigatiewater zouden kunnen worden overschreden [64].

Als de metallische verontreiniging zwaar was, zouden flora en fauna van het ontvangende water kunnen worden bedreigd en het zelfreinigend vermogen er van worden aangetast. Het blijkt duidelijk uit de onderhavige studie, dat fosfaten in afvalwater niet alleen de metalen uit de slurry niet kunnen mobiliseren, maar daarentegen de verwijdering er van juist bevorderen. De verwijdering van zware metalen uit afvalwater garandeert, dat de geringst mogelijke hoeveelheden zware metalen met het effluent terechtkomen in het ontvangende water, waardoor dit geschikt blijft voor een groot aantal functies.

Dankbetuiging

De auteurs willen hun erkentelijkheid betuigen voor de financiële ondersteuning van dit werk door het Centre européen d'Etudes des Polyphosphates e.V.

Literatuur

1. Beeton, A. M. (1965). *Eutrophication of the St. Lawrence Great Lakes*. Limnol. Oceanogr., 10, 240-254.
2. Dobson, H. F. H., Gilbertson, M. and Sly, P. G. (1974). *A summary and comparison of nutrients and related water quality in Lakes Erie, Ontario, Huron en Superior*. J. Fish. Res. Board Can., 31, 731-738.
3. Shannon, E. E. (1975). *Effects of detergent formulation on wastewater characteristics and treatment*. J. Wat. Pollut. Contr. Fed., 47, 2371-2383.
4. Vollenweider, R. A. (1968). *The scientific basis of lake and stream eutrophication, with particular reference to the phosphorous and nitrogen as eutrophication factors*. Tech., Rep. OECD. Paris. DAS/CSI/68, 27 1968.
5. Jenkins, D., Kaufman, W. J., McGauhey, P. H., Horne, A. J. and Gasser, J. (1973). *Environmental impact of detergent builders in California water*. Wat. Res., 7, 265-281.
6. Holtan, H. (1976). *Forurensingssituasjonene i Mjøsa*. Norks institutt for vannforskning, aarbok for 1976. Oslo, 1977, p. 11-16.
7. Engelbrecht, R. S. and Morgan, J. J. (1959). *Studies on the occurrence and degradation of condensed phosphate in surface water*. Sewage Industr. Wastes, 31, 458-478.
8. Owens, M. and Wood, G. (1968). *Some aspects of the eutrophication of water*. Wat. Res., 2, 151-159.
9. Coughlin, F. J. (1967). *Pollution and Eutrophication*. APHA Engineering and Sanitation

Section, San Francisco, California, November 1966. (Public Report).

10. Bouveng, H. O., Davisson, G. and Steinberg, E. (1968). *NTA in sewage treatment*, Vatten, 4, 348-359.
11. Bunch, R. L. and Ettinger, M. B. (1967). *Biodegradability of potential organic substitutes for phosphates*. Proc. 22nd. Waste Conf., 393-396.
12. Enfors, S. O. and Molin, N. (1973). *Biodegradation of Nitrilotriacetate (NTA) by bacteria 1. Isolation of bacteria able to grow anaerobically with NTA as a sole carbon source*. Wat. Res., 7, 881-888.
13. Pollard, R. R. (1966). *Amino acid chelating agents in detergent applications*. Soap Chem. Special, 42, 58-62 and 130-135.
14. Wernet, von J. and Ebert, J. (1977). *Über die Relevanz von Tripoltriphosphat als Komplexbildner im Abwasser und Oberflächenwasser*. Z.f. Wasser- und Abwasser-Forschung, 1, 24-30.
15. Allen, H. E. and Boonlayangoo, C. (1977). *Mobilization of metals from sediment by NTA*. International Limnological Congress, Copenhagen, Denmark, August 7-14, 1977.
16. Focht, D. D. and Joseph, H. A. (1971). *Bacterial degradation of nitrilotriacetic acid (NTA)*. Can. J. Microbiol., 17, 1553-1556.
17. Warren, C. B., and Malec, E. J. (1972). *Biodegradation of Nitrilotriacetic acid and related imino and amino acids in river water*. Science, 176, 277-279.
18. Renn, C. E. (1974). *Biodegradation of NTA detergents in a wastewater treatment system*. J. Wat. Pollut. Contr., 46, 2363-2371.
19. Thompson, J. E. and Duthie, J. R. (1968). *The biodegradability and treatability of NTA*. J. Wat. Pollut. Contr. Fed., 40, 306-319.
20. Tredge, J. M., Mason, B. B., Warren, C. B. and Malec, E. J. (1973). *Metabolism of Nitrilotriacetate by cells of Pseudomonas species*. Appl. Microbiol., 25, 811-818.
21. Wong, P. T. S., Lui, D. and Dukta, B. J. (1972). *Rapid biodegradation of NTA by a novel bacterial mutant*. Wat. Res., 6, 1577-1584.
22. Pfeil, B. H. and Lee, G. F. (1968). *Biodegradation of nitrilotriacetic acid in aerobic systems*. Envir. Sci. Tech., 2, 543-546.
23. Gudernatsch, von H. (1970). *Verhalten von Nitrilotriessigsäure im Klarprozess und im Abwasser*. Gwf/abwasser, 111, 511-516.
24. Shumate, K. S., Thompson, J. E., Bookhart, J. D. and Dean, C. L. (1970). *NTA removal by activated sludge - field study*. J. Wat. Pollut. Contr. Fed., 42, 631-640.
25. Swisher, R. D., Crutchfield, M. M. and Caldwell, D. W. (1967). *Biodegradation of nitrilotriacetate in activated sludge*. Envir. Sci. Tech., 1, 820-827.
26. Gudernatsch, H. (1974). *Biologischer Abbau von Nitrilotriessigsäure*. Gwf-wasser/abwasser, 115, 418-421.
27. Forsberg, C. and Linquist, G. (1967). *Experimental studies on bacterial degradation of nitriloacetate*. Vatten, 4, 265-277.
28. Eden, G. E., Culley, G. E. and Rootham, R. C. (1972). *Effect of temperature on the removal of NTA (Nitrilotriacetic acid) during sewage treatment*. Wat. Res. 6, 872-883.
29. Rudd, J. W., Townsend, B. E. and Hamilton, R. D. (1973). *Discharge of nitrilotriacetate (NTA) from two sewage treatment facilities located in a midcontinental climate*. J. Fish. Res. Board. Can., 30, 1026-1030.
30. Swisher, R. D., Taulli, T. A., and Malec, E. J.

• *vervolg van pagina 350*

De invloed van NTA op de metaalbalans in het actief-slibproces

(1973). *Biodegradation of NTA metal chelates in river water, in Trace metals and metalorganic interactions in natural waters*. Singer P.C. Ed. Ann Arbor Sci. Publi. Inc., Ann Arbor, Mich. p 237-263.

31. Zitko, V. and Carson, W. V. (1972). *Release of heavy metals from sediments*. Chemosphere, 3, 113-118.

32. Banat, K., Förstner, U., and Müller, G. (1974). *Experimental mobilization of metals from aquatic sediments by nitrilotriacetic acid*. Chem. Geo., 14, 199-207.

33. Gregor, C. D. (1972). *Solubilization of lead in lake and reservoir sediments by NTA*. Environ Sci. Tech., 6, 278-279.

34. Cheng, M. H., Patterson, J. W., and Minear, R. A. (1975). *Heavy metal uptake by activated sludge*. J. Wat. Pollut. Contr. Fed., 47, 262-276.

35. Oliver, B. G. and Cosgrove, E. G. (1974). *The efficiency of heavy metal removal by conventional activated sludge treatment plant*. Wat. Res., 8, 869-874.

36. Roberts, P., Hegi, H. R., Webber, A. and Krähenbühl, H. R. (1977). *Metals in municipal wastewater and their elimination in sewage treatment*. Prog. Wat. Tech., 8, 301-306.

37. Davies, J. A., and Jacknow, J. (1975). *Heavy metals in wastewater in three urban areas*. J. Wat. Pollut. Contr. Fed., 47, 2292-2297.

38. World Health Organisation, International Standards for drinking water, Geneva, 1971.

39. World Health Organisation, European standards for drinking water, 2nd Edn., Geneva, 1970.

40. Shannon, E. E. and Kamp, L. J. (1973). *Detergent substitution studies at C.F.S. Gloucester*. Environmental Protection Service. Environment Canada, Report No. EPS4-WP-73-3.

41. Longman, G. F., Stiff, M. J. and Gardiner, D. K. (1971). *The determination of Nitrilotriacetic acid in sewage and sewage effluent*. Wat. Res., 5, 1171-1175.

42. Murphy, J., and Riley, J. P. (1962). *A modified single solution method for the determination of phosphate in natural waters*. Anal. Chim. Acta, 27, 31-36.

43. Government of Great Britain (1972). *Department of Environment, Analyses of Raw, Potable and Waste Waters*, HMSO, London.

44. Lester, J. N., Harrison, R. M. and Perry, R. (1977). *Rapid flameless atomic absorption analysis of the metallic content of sewage sludge I. Lead, cadmium and copper*. Sci. Tot. Environ., 8, 153-158.

45. Stoveland, S., Astruc, M., Perry, R. and Lester, J. N. (1978a). *Rapid flameless atomic absorption analysis of the metallic content of sewage sludge II. Chromium, nickel and zinc*. Sci. Tot. Environ., 9, 263-269.

46. Carrondo, M. J. T., Perry, R. and Lester, J. N. (1978). *Comparison of a rapid flameless atomic absorption procedure for the analysis of the metallic content of sewages and sewage effluents with flame atomic absorption methods*. Sci. Tot. Environ., in press.

47. Sawyer, C. N., and McCarthy, P. L. (1967). *Chemistry for sanitary engineers*. McGraw-Hill Book Company, International Student Edition, Kogakusha Company, Ltd., Tokyo, p. 465-472.

48. Lewin, V. H. (1973). *Phosphates in sewage and sewage treatment*. Wat. Res., 7, 55-67.

49. Funke, J. W. (1975). *Metals in urban drainage systems and their effect on the potential reuse of purified sewage*. Water SA, 1, 36-44.

50. Perry, R., Lester, J. N., Harrison, R. M. and Lewin, V. (1975). *The balance of heavy metals through a sewage treatment process*. Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment, Toronto, Canada, 453-461.

51. Lester, J. N., Harrison, R. M. and Perry, R. (1978). *The balance of heavy metals through a sewage treatment works*. Sci. Tot. Environ., in press.

52. German Government (1962). *Ordinance on the degradability of detergents in washing and cleaning agents*. Bundesgesetzblatt., (Bonn), 49, 698-707.

53. Husmann, W. (1962). *Problems of biodegradation of industrial detergents and means of degradability testing*. J. Soc. Cosmetic Chemists., 13, 416-425.

54. Henriksen, A. and Balmer, K. (1977). *Sampling, preservation and storage of water samples for analysis of metals*. Vatten, 1, 33-38.

55. Heinke, G. W. and Norman, J. D. (1969). *Hydrolysis of condensed phosphates in waste water*. Proc. 24th Ind. Waste Conf., Purdue Univ. W. Lafayette, Ind. Ext. Ser. 135, 644-654.

56. Feinstein, M. S. and Hunter, J. V. (1967). *Hydrolysis of condensed phosphates during aerobic biological sewage treatment*. Wat. Res., 1, 247-254.

57. Chau, Y. K. and Shiomi, M. T. (1972). *Complexing properties of nitrilotriacetic acid in the Lake environment*. Water, Air and Soil Pollut., 1, 149-164.

58. Björndal, H., Bouveng, H. O., Solyom, P. and Werner, J. (1972). *NTA in sewage treatment. Part. 3. Biochemical stability of some metal chelates*. Vatten, 1, 5-16.

59. Stones, T. (1955). *The fate of chromium during the treatment of sewage*. Instit. Sew. Purifi., 345-347.

60. Stones, T. (1958). *The fate of copper during the treatment of sewage*. Instit. Sew. Purifi, 82-83.

61. Stones, T. (1959a). *The fate of nickel during the treatment of sewage*. Instit. Sew. Purifi, 252-254.

62. Stones, T. (1959b). *The fate of zinc during the treatment of sewage*. Instit. Sew. Purifi, 254-257.

63. Stones, T. (1960). *The fate of lead during the treatment of sewage*. Instit. Sew. Purifi, 221-223.

64. Federal Water Control Administration (1968). *Water Quality Criteria*. Washington, US Government Printing Office.

● ● ●

• *vervolg van pagina 354*

Planning, waarom en hoe?

de resultaten zullen niet verabsoluteerd mogen worden.

Toekomstverwachtingen

De hier behandelde onderzoeken verouderen snel. Hoe langer de bijstellingsperiode, des te meer werk de actualisatie meebrengt. Om op de feiten vooruit te kunnen blijven lopen moeten verrassende, zich aankondigende ontwikkelingen tijdig verwacht kunnen worden. Wij gaan er daarom van uit dat in de toekomst bijstelling van prognoses en Raamplan cyclisch zullen

verlopen, waarbij een volledige cyclus 2 à 3 jaar beslaat.

Bij het bijstellen van de prognose kunnen de ervaren die zijn opgedaan en de uitgebreide basisinformatie die nu aanwezig is, leiden tot een meer gestructureerde aanpak, ook van de mondelinge enquête (zie H₂O (11) 1978, nr. 24), waardoor verwerking van de gegevens via de computer binnen bereik komt.

Bij het Raamplan zal een deel van de informatie die nu moeizaam verwerkt is, in de toekomst opgeslagen worden in de computer, waardoor de snelheid van werken opgevoerd kan worden en bijstelling van de gegevens eenvoudig wordt.

Mede door het Raamplan zijn een aantal activiteiten gestart c.q. verbeterd, waardoor in de toekomst meer en betere informatie beschikbaar komt. Hierbij wordt bijv. gedacht aan de nakalkulaties van werken en het verzamelen van gegevens over levensduur, storingsfrequenties, reparatietijd en levertijd van onderdelen met behulp van de machinearkthotheek.

Wij hopen voorts in de toekomst een optimalisatie model te bouwen dat niet alleen optimaliseert op laagste kosten maar ook rekening houdt met leveringszekerheidskriteria. De opzet van dit model zal echter nog veel inventiviteit en tijd vergen.



... risico's die bij het nemen van beslissingen genomen moeten worden.

Wij menen, dat de door ons ontwikkelde planningsinstrumenten een nuttig hulpmiddel zijn om de risico's die bij het nemen van beslissingen genomen moeten worden, goed in te schatten zodat de bedrijfsleiding beschikt over een instrument op diverse gebieden en met name op het gebied van investeringsplanning om een gefundeerd meerjarenbeleid te kunnen voeren.

● ● ●