

Simultane defosfatering met AVR

1. Inleiding

De overbemesting van het Nederlandse oppervlaktewater als gevolg van menselijke activiteiten ('cultural eutrophication') wordt voornamelijk veroorzaakt door fosfor- en stikstofverbindingen. Meestal geldt, dat fosfaat de limiterende factor in de algengroei is of is geweest. Het terugdringen van de eutrofiëring zal derhalve kunnen geschieden door de fosfaattoevoer naar het Nederlandse oppervlaktewater te verminderen. Ten aanzien van de fosfaatbalans van Nederland en het effect van eventuele maatregelen op de



IR. B. A. HEIDE
Instituut voor Milieuhygiëne en
Gezondheidstechniek TNO,
Delft



ING. R. KAMPF
Instituut voor Milieuhygiëne en
Gezondheidstechniek TNO,
Delft

fosfaatbelasting van het oppervlaktewater wordt verwezen naar lit. [1].

Het is te verwachten dat verdergaande zuiveringsmaatregelen in de komende jaren zullen worden ingevoerd op veel bestaande en nog te bouwen rioolwaterzuiveringsinrichtingen (rwzi's). De huidige zuiveringsmaatregelen zijn gericht op de vermindering van de toevoer van zuurstofonttrekkende verbindingen naar het oppervlaktewater. De kosten die hiermee gepaard gaan worden relatief hoog beschouwd (ca. f 35,— per inwoner per jaar). Aanvullende zuiveringsmaatregelen, zoals defosfatering, verhogen dit bedrag. Er bestaat een toenemende behoefte naar het verkrijgen van meer inzicht in de voor- en nadelen van goede werkwijzen van defosfatering. Bij het IG-TNO wordt onderzoek verricht naar de aerobe en verdergaande zuivering van afvalwater in zeer laag belaste actief-slibinrichtingen. Genoemde rwzi's werken zonder voorbezinking en produceren aeroob gestabiliseerd slib. Als gevolg van de lange verblijftijd van het water en het slib wordt in dit systeem niet alleen volledige nitrificatie bereikt, maar kan ook een hoge graad van denitrificatie plaatsvinden.

Indien defosfatering wordt toegepast bij bestaande zuiveringsinrichtingen van het zeer laag belaste actief-slibtype (oxydatiesloot, Carrousel e.a.) komt als goedkoopste werkwijze de simultane defosfatering in aanmerking. De voordelen van de huidige werk-

wijze, te weten: hoge BOD of COD reductie, nitrificatie - denitrificatie en slibstabilisatie moeten gehandhaafd blijven, wanneer aanvullende defosfateringsmaatregelen worden genomen. Als voornaamste precipitatie-middelen voor fosfaatverwijdering komen Ca-, Al- en Fe-verbindingen in aanmerking. De resultaten van de studie naar simultane defosfatering met kalk zijn weergegeven in een aantal publicaties [2, 3, 4] waarin nitrificatie-denitrificatie, fosfaatverwijdering, slibkarakterisering en slibverwerking worden behandeld. Thans worden de bevindingen gepresenteerd, die opgedaan zijn met simultane defosfatering met AVR in de continue oxydatie-denitrificatie zuiveringsinrichting (500 i.e.) in het tijdvak juli 1976/juni 1977. De resultaten worden vergeleken met de gegevens van het hieraan voorafgaande kalkonderzoek en de parallel bedreven oxydatiesloot van het instituut.

2. Opzet en uitvoering van het onderzoek

Bij fosfaatverwijdering uit afvalwater worden Al-verbindingen veelvuldig toegepast. Zo worden in de VS aluminiumsulfaat en natriumaluminaat ingezet bij voor-, simultane- en naprecipitatie. In Zweden wordt bij veel rwzi's gebruik gemaakt van Boliden AVR-granulaat, dat afkomstig is van de ertsverwerkende industrie. In Nederland wordt AVR thans op enkele plaatsen toegepast. Bij het onderzoek heeft het IG-TNO het produkt AVR gekozen als voorbeeld van Al-bevattende defosfateringschemicaliën. De studie werd niet geïnitieerd of gefinancierd door de leverancier, maar geheel uitgevoerd uit eigen middelen van het instituut [5].

Chemische samenstelling AVR

(volgens opgave leveranciers)
Al ca. 7 gew. %
Fe ca. 3 gew. %
Al/Fe mol. verhouding ca. 4,8
Actief metaal Me 3,2 Mol/kg
Al in de vorm van $Al_2(SO_4)_3 \cdot 16-17 H_2O$
Fe in de vorm van $Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9 H_2O$
De in water onoplosbare delen (ca. 2,5 %) bestaan hoofdzakelijk uit silicaat mineralen.

Influent

Het toegevoerde afvalwater is afkomstig van een woonwijk in Delft met uitsluitend huishoudelijk afvalwater. Het influentdebiet bedraagt 4 m³/h. Het COD gehalte blijkt in de periode van onderzoek gemiddeld 360 mg/l te zijn. De samenstelling van het afvalwater wordt weergegeven door de verhouding van COD : N-Kj : P-tot = 100 : 13,6 : 4,0. Het afvalwater is waarschijnlijk verdund met grondwater. Er zijn aanwijzingen, dat het rioolstelsel lekken heeft.

Continue oxydatie-denitrificatie zuiveringsinrichting

Voor een beschrijving van de 500 i.e. continue oxydatie-denitrificatie zuiveringsinrichting wordt verwezen naar lit. [2].

Belasting

De belasting van de rwzi wordt ingesteld op de gebruikelijke waarde voor oxydatiesloten en analoge zeer laag belaste actief-slibsystemen. De vereiste belasting van 50 g BOD₅/kg slib dag komt overeen met 150 g COD/kg org. stof . dag. De gemiddelde COD-belasting van de parallel bedreven oxydatiesloot bedraagt ca. 135 g COD/kg org. stof . dag.

Resultaten

Voor nadere informatie over de opzet en uitvoering van het onderzoek, de resultaten, de analysemethoden en dergelijke wordt verwezen naar lit. [5].

3. Verwijdering van C-verbindingen

Bij naprecipitatie is de biologische zuivering volledig geïsoleerd van de chemische fosfaatverwijdering. De aluminiumzouten die toegepast worden bij voorprecipitatie komen slechts voor een zeer gering deel in de biologische zuivering terecht, het voorbezonden afvalwater bevat lage Al-concentraties (bijv. 0,08 mg Al/l [22]). Bij simultane precipitatie kunnen chemicaliën die toegevoegd worden omwille van defosfatering, in principe verstoring van de biologische processen veroorzaken.

3.1. Literatuur

In de literatuur kan enige informatie gevonden worden over de beïnvloeding van de biochemische activiteit van actief-slib door aanwezigheid van Al- en Fe-verbindingen. Hierbij moet onderscheid gemaakt worden tussen studies op laboratoriumschaal die veelal een korte onderzoeksperiode betreffen en praktijkonderzoek. Het vermogen van slib (microorganismen) om zich te adapteren aan giftige of groeiremmende stoffen is in veel gevallen groot en is zeker moeilijk te voorspellen.

Op basis van een recent literatuuroverzicht [17], een microbiologisch onderzoek [23] en diverse onderzoekingen op praktijkschaal kan worden gesteld dat de BOD- of COD-reductie nauwelijks of niet zal worden beïnvloed door simultane precipitatie met genoemde verbindingen. Er zijn evenwel indicaties, dat soms de biologische activiteit van de microorganismen in nadelige zin wordt beïnvloed. Het is daarbij niet duidelijk of er onderscheid gemaakt wordt tussen BOD- en COD-verwijdering en nitrificatie-denitrificatie. Voor het laatste punt wordt

verwezen naar hoofdstuk 4. Daarnaast kan ook de oxydatie-, stabilisatie- of mineralisatiegraad van het slib worden beïnvloed. In dat geval is het niet noodzakelijk, dat het COD-gehalte van het effluent stijgt, met andere woorden dat de COD-reductie afneemt. Toename van de produktie aan organische stof bij simultane defosfatering met Al-sulfaat zoals in lit. [9 en 15] wordt vermeld, kan betekenen dat een verschuiving in de verhouding van het gedeelte van de toegevoerde COD dat geoxydeerd, resp. gassimileerd wordt, heeft plaatsgevonden. Ook is geconstateerd dat Al-houdend biologisch slib, afkomstig van een installatie die werkt op 0,15 kg BOD/kg org. stof, dag zich minder goed leent voor aerobe stabilisatie [10]. Volgens [28] geeft een dosering van 8,3 mg Al^{3+} /l bij aerobe stabilisatie van actief-slib uit een conventioneel belaste installatie een verbetering van de slibstabilisatie. Dit wordt bevestigd door een verhoogde zuurstofverbruikssnelheid. Bij een dosering van 22,3 mg Al^{3+} /l trad weer enige remming op. Een eenmalige dosering van $Al_2(SO_4)_3$ tot een Al-gehalte van 13 mg/l geeft bij een laboratoriumstudie over aerobe slibstabilisatie bij 28 °C geen significant verschil ten opzichte van een parallel proef zonder Al-dosering [24]. Het beeld is niet duidelijk, zodat eigen onderzoek bij oxydatieslootcondities gewenst is.

3.2. Resultaten

De voornaamste resultaten van de analyses zijn weergegeven in lit. [5]. Het COD-gehalte van het niet-gefiltreerde effluent bedraagt gemiddeld 37 mg COD/l. In vergelijking met het 'dunne' influent (360 mg COD/l) betekent dit een COD-reductie van ongeveer 90%. Het COD-gehalte van het effluent is bij zeer lage slibbelasting nagenoeg onafhankelijk van het COD-gehalte van het influent. Gesteld kan worden dat bij geconcentreerder afvalwater meer dan 90% COD-reductie kan worden bereikt. Het COD-gehalte van het effluent van de oxydatiesloot en van het effluent bij de experimenten met simultane defosfatering met kalk liggen op hetzelfde niveau [2, 3]. Uit de slibproduktie en de analyses van het slib kan worden berekend hoeveel van het toegevoerde COD is geassimileerd in het slib. Per 100 g COD dat wordt toegevoerd wordt gemiddeld 49 g vastgelegd in het slib. Ongeveer 10 g COD verdwijnt met het effluent, indien 90% COD-reductie wordt aangehouden. Het resterende deel, 41 g COD, wordt geoxydeerd. De resultaten van eerder onderzoek en de thans verkregen gegevens zijn samengebracht in tabel I. Het blijkt dat defosfatering met AVR of kalk niet alleen geen invloed heeft op de

TABEL I - Enige gemiddelde resultaten van defosfatering met AVR en kalk.

rwzi's van IG-TNO 500 i.e. periode 1974-1977	Cont. oxyd. denitr. zuiveringsinr. defosfatering met		Oxydatiesloot geen aanvullende defosfate- ring 1974-1977
	AVR 1976-1977	KALK 1974-1976	
COD basis 100 % COD in infl.			
% COD in slib	49	51	48
% COD geoxydeerd	41	42	42
N.Kjeldahl basis 100 % N-Kj in infl.			
% N-Kj in slib	25	26	22
Alkaliteit influent 375 (mg/l) als $CaCO_3$			
effluent (mg/l)	175	365	110
pH influent pH = 7,7			
effluent pH	7,1	8,5	7,1

COD-reductie van het afvalwater, maar dat evenmin sprake is van een verandering in de verhouding assimilatie/oxydatie van de toegevoerde COD. Deze conclusies gelden voor zeer laag belaste actief-slibsystemen.

4. Verwijdering van N-verbindingen

De organische en ammoniakale stikstofverbindingen, die in het afvalwater aanwezig zijn worden voor een deel vastgelegd in het slib. Het overige deel kan bij actief-slibsystemen in afhankelijkheid van slibbelasting en temperatuur worden geoxydeerd tot nitraat. Bij zeer laag belaste actief-slibsystemen kan naast vrijwel volledige nitrificatie tevens denitrificatie worden bewerkstelligd.

4.1. Literatuur

Een uitgebreid literatuuroverzicht over de anorganische stikstofmetabolismen van microorganismen wordt gegeven door Painter [21]. De groei van nitrificerende microorganismen wordt door vele factoren bepaald. Als optimale pH wordt het gebied van pH 6,5 - 8 aangegeven. Een aantal metalen geven aanleiding tot aanzienlijke of volledige inhibitie van de zuurstofopname door Nitrosomonas o.a. Ca-8000 mg/l, Fe-560 mg/l en Al-270 mg/l. Nitrificatieprocessen zijn afhankelijk van de temperatuur. Bij zeer laag belaste actief-slibsystemen is dit verschijnsel met name beneden 10 °C geconstateerd [2].

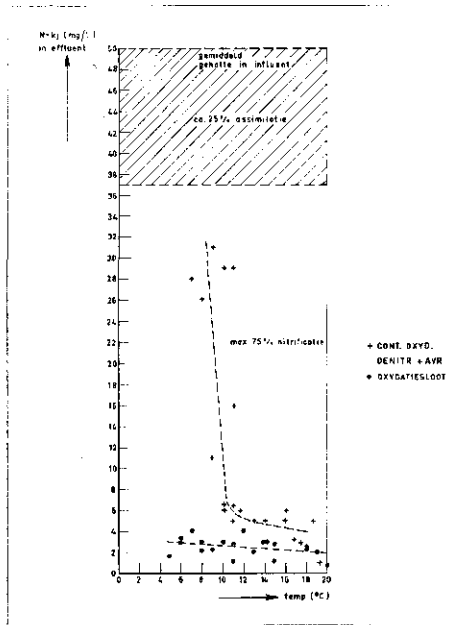
Een beslissende factor bij het al of niet optreden van nitrificatie in een actief-slib-systeem is de slibbelasting. Bij hoog belaste actief-slibsystemen zal bij gematigde temperatuur nauwelijks nitrificatie kunnen optreden. Eventuele remming van nitrificatieprocessen als gevolg van de aanwezigheid van inhibitoren zal dan niet opgemerkt kunnen worden. Wanneer Al-sulfaat wordt toegevoegd aan een actief-slibmengsel met het oog op fosfaatprecipitatie treedt een

daling op van de pH, die afhankelijk is van de buffercapaciteit of samenstelling van het afvalwater. Hierdoor kunnen de nitrificatieprocessen worden beïnvloed. In een aantal literatuurreferenties wordt deze verklaring gehanteerd om de invloed van Al-verbindingen op de nitrificatie te verklaren [9, 23]. Soms wordt wel volstaan met de constatering, dat de nitrificatie terugloopt zonder dat een verklaring wordt of kan worden gegeven [7, 8, 15, 30]. Denitrificatieprocessen verlopen voor een groot deel analoog aan het zuurstofverbruik of respiratie op basis van moleculaire zuurstof. Er is een direct verband gemeten tussen de denitrificatiesnelheid en de endogene ademhaling. Eerder is gesteld en geconstateerd, dat de BOD- of COD-reductie niet wordt beïnvloed door de toevoeging van Al-verbindingen. Bij het onderzoek naar de slibeigenschappen (hoofdstuk 6) is vastgesteld dat ook de endogene ademhaling slechts in geringe mate verandert ten opzichte van actief-slib, dat geen Al-verbindingen bevat. Ook uit het literatuuroverzicht van Painter [21] kan worden ontleend dat denitrificatie in het algemeen minder gevoelig is voor inhibitie door de gebruikelijke defosfateringschemicaliën dan nitrificatie.

4.2. Resultaten

Assimilatie

Uit de slibproduktie en de analyses van het slib kan worden berekend hoeveel van de toegevoerde stikstof wordt vastgelegd in het slib. In tabel I worden gegevens van eerder onderzoek en de thans verkregen resultaten weergegeven. Het blijkt dat defosfatering met AVR of kalk geen of slechts geringe invloed heeft op het percentage N-Kj van het influent, dat in het slib wordt vastgelegd. Deze conclusies zijn ontleend aan langdurige experi-



Afb. 1 - Invloed van de temperatuur op de nitrificatie.

menten bij zeer laag belaste actief-slibsystemen.

Nitrificatie

De invloed van de temperatuur op de oxydatie van N-Kj tot nitraat komt tot uiting in afb. 1, waar het restgehalte aan N-Kj is uitgezet tegen de temperatuur. Het blijkt, dat de gehalten aan N-Kj in het effluent van de continue oxydatie-denitrificatie zuiveringsinrichting (+ AVR) altijd hoger liggen dan in het effluent van de oxydiatesloot. Boven ca. 11 °C bedraagt het verschil enkele mg N-Kj/l. Beneden 10-11 °C valt de nitrificatiesnelheid in aanwezigheid van AVR tot zeer lage waarden terug. De N-Kj gehalten lopen sterk op van ca. 6 mg/l tot boven 30 mg/l. De pH is waarschijnlijk niet de oorzaak van de sterke terugval in nitrificatie. Gedurende de gehele onderzoeksperiode ligt de pH tussen 6,8 en 7,3 terwijl de pH ca. 7,3 bedraagt in het tijdvak van de temperatuur beneden 10 °C ligt. Op basis van gemeten (laboratorium-onderzoek) en berekende (praktijkonderzoek) nitrificatiesnelheden is afb. 2 opgesteld. Hierin zijn de nitrificatiesnelheden als functie van de temperatuur weergegeven voor het AVR-houdende slib en het kalkhoudende slib [2]. Het blijkt dat de nitrificatiesnelheden bij het gebruik van AVR aanzienlijk lager zijn dan bij het gebruik van kalk. De spreiding in de meetpunten wordt ondermeer veroorzaakt door het tijdstip in het jaar waarop de meting wordt verricht. Bij het invallen van de winterperiode is de microorganismenpopulatie bijv. bij 10 °C (nitrificerende microorganismen) verschillend van de populatie bij 10 °C na de winterperiode met temperaturen beneden

10 °C. De afb. 1 en 2 tonen duidelijk aan dat beneden 10 °C de nitrificatiecapaciteit van het AVR-houdende slib bijzonder gering wordt. Boven 10 °C is de nitrificatiesnelheid van het AVR-houdende slib ongeveer 2/3 van de nitrificatiesnelheid van het kalkhoudende slib. In de periode met kalkdosering ligt de pH van het effluent tussen 8,2 - 8,6, terwijl de pH in de bakken 2 en 3 waar de nitrificatie plaatsvindt 7,5 - 7,8 bedraagt. De pH-waarden zijn hoger dan ten tijde van de AVR-dosering (6,8 - 7,3).

Enkele batchmetingen met oxydiateslootslib en slib van een kleine denitrificatie zuiveringsinstallatie zijn uitgevoerd met toevoeging van AVR, Al- en Fe-sulfaat. Hierbij zijn de nitrificatiesnelheden gemeten bij constante pH. Een dosering van 2 g AVR/l (2 g AVR ≈ 140 mg Al en 60 mg Fe) reduceert de nitrificatiesnelheid tot ongeveer 60 % van de uitgangswaarde. Een gelijke conclusie kan worden getrokken uit experimenten met mengsels van 140 mg Al/l en 60 mg Fe/l. Deze bevindingen sluiten aan bij de opmerking over inhibitie door metalen in hoofdstuk 4.

Tot slot wordt hier een Nederlands ervaringsfeit vermeld. Bij de rwzi Hapert (oxydiatesloot) is in de periode 1975-1977 enige keren gedurende een aantal maanden gedefosfateerd met AlCl₃-houdend afvalwater. Dit afvalwater werd via een mengput naar de beluchtingsruimte gevoerd. Ter plaatse van de menging met slib werden lage pH-waarden van ca. 3 gemeten. In de beluchtingsruimte of in het effluent veranderde de pH niet of nauwelijks door de toevoeging van het AlCl₃-houdende afvalwater. De pH is ca. 7 gebleven. Er blijkt een duidelijk negatieve invloed van defosfatering op de nitrificatie hetgeen tot uiting komt door daling in het nitraat-

gehalte van het effluent en stijging van het N-Kj gehalte [25].

Denitrificatie

In de periode van onderzoek bedraagt het gemiddelde nitraatgehalte in het effluent 3,9 mg N-NO₃/l. Uit batchmetingen blijken de denitrificatieprocessen niet nadelig te worden beïnvloed door de defosfatering met AVR. In de winterperiode (nauwelijks nitrificatie) is hiertoe NaNO₃ toegevoegd aan het actief-slibmengsel dat voor de batchmeting is gebruikt.

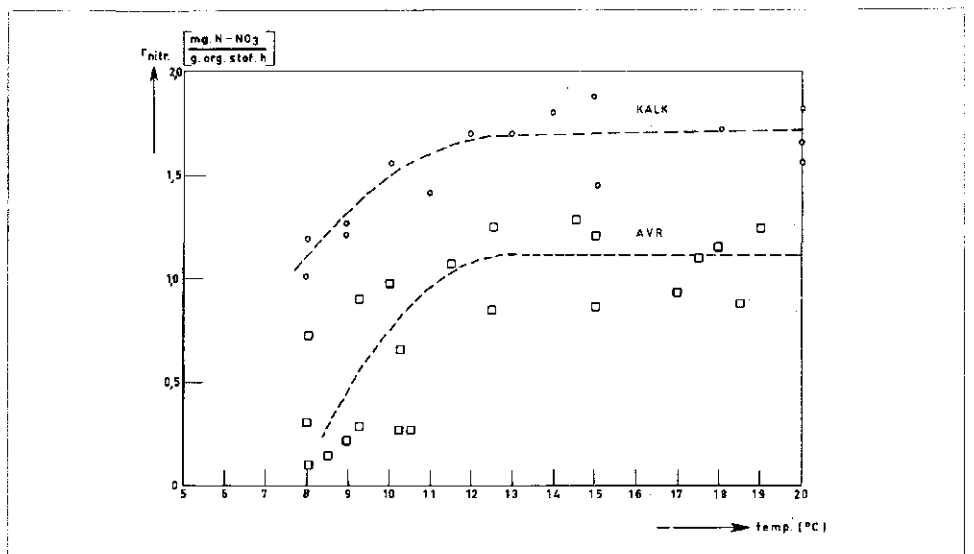
5. Verwijdering van P-verbindingen

Hoewel AVR naast 7 gew. % Al een aanzienlijke hoeveelheid Fe (3 gew. %) bevat kan toch in de eerste plaats worden gesproken van simultane precipitatie met Al-verbindingen. Immers de molaire verhouding van Al en Fe bedraagt 4,8 en beide metalen precipiteren met één mol. fosfaat. In het hoofdstuk over literatuurgegevens wordt derhalve voornamelijk de 'Al-literatuur' besproken.

5.1. Literatuur

De chemie van de precipitatieprocessen die plaatsvinden bij defosfatering met Al-verbindingen is erg complex. De chemische formule van het precipitaat AlPO₄ geeft een Al/P verhouding van 1 aan. Praktische waarden worden gevonden tussen 1,4 - 1,9. Diverse studies houden zich bezig met de mogelijke Al-hydroxyde-fosfaatcomplexen die kunnen worden gevormd. Ferguson [16] gebruikt bij het modelonderzoek van orthofosfaatprecipitatie de empirische formule Al_{1,4}(PO)₄ · (OH)_{1,2}. Hij vindt bij laboratoriumproeven ongeveer stoichiometrische fosfaatverwijdering bij Al/P = 1,4 verhouding tot een orthofosfaatconcentratie van

Afb. 2 - Nitrificatiesnelheden als functie van de temperatuur.



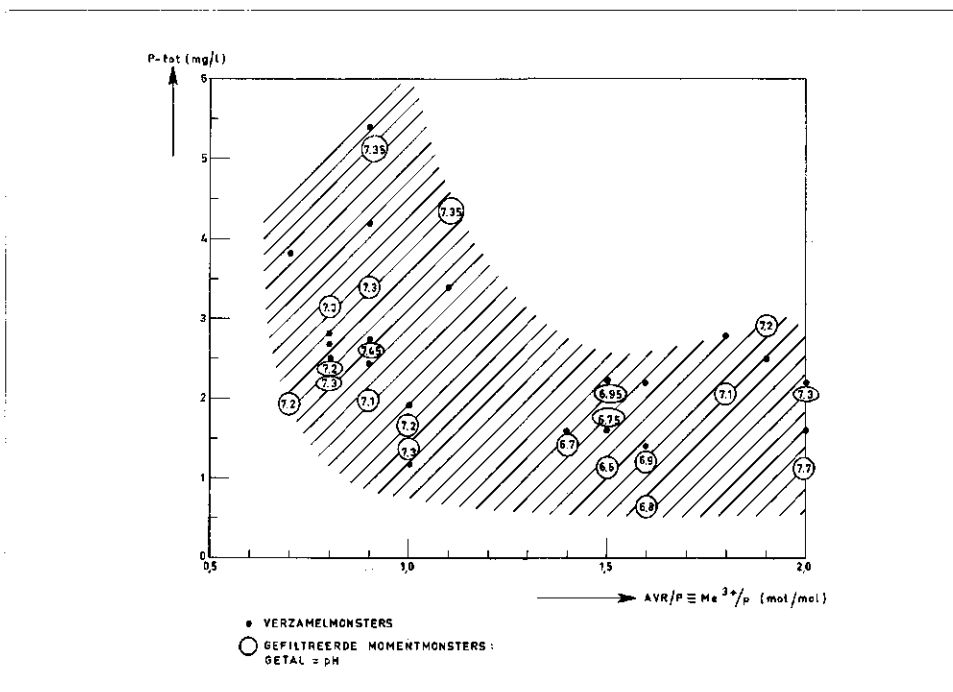
1 mg/l bij een pH tussen 5,3 - 6,9. Voor het bereiken van lagere fosfaatgehalten is de pH van belang en niet de overdosering van Al. Lin en Carlson [12] komen eveneens tot de conclusie dat de pH een belangrijke factor is voor het restfosfaatgehalte in het effluent. Bij gelijke Al/P verhouding blijkt het (zure) Al-sulfaat in hun experimenten effectiever als precipitatie-middel dan het (basische) natriumalumiinaat ($\text{Na Al}(\text{OH})_4$). De interactie van gecondenseerde fosfaten en aluminium is niet uitvoerig bestudeerd, maar het is waarschijnlijk dat adsorptie zowel als precipitatie een belangrijke rol spelen bij mengsels van ortho- en gecondenseerde fosfaten [18]. De dosering van Al-verbindingen vindt meestal plaats aan het einde van het aeratiebassin of in een flocculatiebassin tussen aeratiebassin en nabezinker. Deze plaatsen worden optimaal beschouwd, omdat daar het grootste deel van de fosfaten in ortho-vorm aanwezig is [11, 20]. Voor het bereiken van zeer hoge fosfaatreducties worden thans ook werkwijzen met toevoer van chemicaliën op twee plaatsen gehanteerd. Een deel van de chemicaliën wordt gedoseerd bij de voorbezinking, het andere deel wordt toegevoerd op de eerder genoemde plaatsen [20, 26]. Goede praktische ervaringen in Zwitserland, met deze werkwijze, zowel met Al- als Fe-verbindingen, worden in de literatuur vermeld [6].

In een recente publicatie wordt door Deen [27] ingegaan op theoretische achtergronden van deze werkwijze op basis van Langmuir adsorptiemechanismen. Het optimaal gebruik van chemicaliën kan worden bevorderd door het continu meten van de fosfaatconcentratie in het debiet van de processtromen. Een beschrijving van toegepaste meet- en regelapparatuur bij voorprecipitatie wordt gegeven door Zerres en Wagner [13]. Door middel van de gecontroleerde toevoer aan chemicaliën wordt een besparing van 30 % aan defosfateringsmiddelen vermeld, terwijl tevens de hoeveelheid (chemisch) slib vermindert [11].

5.2. Resultaten

AVR/P, pH en P-concentratie in het effluent

In afb. 3 wordt het fosfaatgehalte van het effluent (P-tot) weergegeven als functie van de gemiddelde chemaliëndosering ten opzichte van de hoeveelheid toegevoerd fosfaat (Me^{3+}/P). De AVR-dosering bedroeg 125-250 mg/l. In deze afbeelding zijn ook de P-gehalten van gefiltreerde momentmonsters opgenomen. Deze gehalten liggen gemiddeld 0,5 mg P/l lager dan de niet-gefiltreerde verzamelmonsters. Het blijkt, dat bij simultane precipitatie met AVR bij de gevolgde werkwijze en het beschikbare



Afb. 3 - Bedrijfsresultaten defosfatering met AVR.

afvalwater, fosfaatgehalten in het effluent van ongeveer 1 - 5 mg P. tot/l optreden bij een Me^{3+}/P verhouding van ca. 0,7 - 1,1.

Bij een hogere Me^{3+}/P verhouding (1,5) overeenkomend met 15 g AVR per g P varieert de P-concentratie tussen 1 - 2,5 mg P/l. Nog hogere Me^{3+}/P verhoudingen leiden niet tot lagere fosfaatgehalten. De invloed van de pH op de fosfaat-reductie kan in het traject dat tijdens de onderzoekperiode is opgetreden (6,6 - 7,3) niet duidelijk worden vastgesteld. Beneden $\text{pH} \approx 7,0$ worden P-gehalten van 0,5 - 2,5 mg/l gevonden, boven $\text{pH} \approx 7,0$ varieert het P-gehalte tussen 0,5 en 5 mg/l.

Alkaliteit, Al- en Fe-concentratie

Bij simultane precipitatie wordt de pH van het actief-slibmengsel en van het effluent bepaald door de chemische samenstelling van het influent (alkaliteit), de werkwijze van de biologische zuivering (nitrificatiedenitrificatie) en de aard en de hoeveelheid van het defosfateringsmiddel. Bij Al-precipitatie wordt het gebied rondom $\text{pH} = 6$ als optimaal aangegeven. Ook uit de in dit onderzoek gevonden resultaten blijkt dat de pH van het actief-slibmengsel of van het effluent bij voorkeur niet boven $\text{pH} = 7$ moet liggen. In de literatuur wordt de suggestie gedaan om zure (afval) chemicaliën te gebruiken om in het geval van afvalwater met hoge alkaliteit het toegevoegde Al-precipitaat zo effectief mogelijk te gebruiken.

In het overzicht van tabel I zijn gemiddelde alkaliteiten opgenomen van het influent en

de effluenten van de oxydatiesloot en de ODN-installatie.

De Al- en Fe-concentraties zijn in het effluent van de ODN-installatie zeer laag. Een momentanalyse levert op: Al- 0,14 mg/l en Fe- 0,3 mg/l in gefiltreerd effluent.

Nagenoeg alle aluminium en ijzer-ionen zijn in het slib vastgelegd als hydroxyde/fosfaat-precipitaten. Deze bevindingen worden ook elders vermeld, bijv. effluent Al: 0,23 mg/l [9] en Fe: < 0,5 mg/l [6].

P-balans

Zonder aanvullende defosfateringmaatregelen wordt ongeveer 30 % van het toegevoerde fosfaat vastgelegd in het slib als gevolg van assimilatie, precipitatie en adsorptieprocessen. Wordt het verwijderingspercentage opgevoerd tot 85 % met behulp van de AVR dan kan het P-gehalte in het slib worden berekend op basis van $\text{Me}^{3+}/\text{P} = 1,5$ verhouding (ca. 15 g AVR/g P). Per 100 g COD wordt 4 g P toegevoerd (zie hoofdstuk 2), waarvan 85 % terecht komt in het slib. Per 100 g COD wordt 56 g chemisch-biologisch slib geproduceerd, zodat

$$\text{het P-gehalte} = \frac{0,85 \times 4}{56} \times 100 \% \approx 6 \% \text{ zal bedragen. Gemeten werd een gemiddelde van } 5,6 \%.$$

Het is duidelijk dat een goede werking van de nabezinktank van belang is. Een gehalte aan zwevende stof in het effluent van 10 mg/l komt overeen met 0,56 mg P/l. Voor aluminium- en ijzerionen geldt hetzelfde; bij fosfaatverwijdering met AVR: 0,67 mg Al/l en 0,32 Fe/l in het effluent als

gevolg van de aanwezigheid van gesuspendeerd materiaal.

Het verwijderingspercentage is bij een constante Me³⁺/P verhouding afhankelijk van de concentratie aan fosfaat in het influent, omdat het fosfaatgehalte in het effluent min of meer vastligt tussen 1 - 2,5 mg P/l.

Tot slot enkele algemene opmerkingen over het vergelijken van de resultaten die door diverse onderzoekers op laboratorium- en praktijkschaal zijn vermeld. De Al/P verhouding wordt vrijwel altijd gebaseerd op de toegevoerde hoeveelheid P. Als nu van het toegevoerde fosfaat 30 % wordt vastgelegd in het slib wordt de voor de chemische precipitatie effectieve Al/P verhouding afhankelijk van de samenstelling van het influent. Het kan veel uitmaken of het P-gehalte in het influent 10 mg/l (USA) of 20 mg/l bedraagt. Ook ontstaan complicaties wanneer laboratoriumonderzoekingen met een proefduur van enkele uren, met of zonder slib, worden vergeleken met bedrijfsresultaten. Hoeveel P wordt vastgelegd in slib bij laboratoriumonderzoekingen met actief-slib zonder chemicaliëndosering? Wat is het verschil in gedrag tussen influent en chemicaliën als Na₂HPO₄ bij precipitatieproeven? Bij laboratoriumonderzoek zonder actief-slib is het duidelijk, dat de toegepaste Al/P verhouding niet zonder meer vergeleken kan worden met bedrijfsresultaten van simultane defosfatering. Over de gevolgen van verschillen in pH tijdens de precipitatie is reeds eerder gesproken. Bovenstaande punten dragen er toe bij, dat zoals gerapporteerd in de literatuur, een vrij grote spreiding in de resultaten van defosfatering optreedt.

6. Slibverwerking

Voor informatie over de eigenschappen van het AVR-houdende slib, slibproductie, slibstabilisatie, slibbezinking en ontwatering wordt verwezen naar lit. [5] (op aanvraag verkrijgbaar bij het IG-TNO te Delft). In deze publicatie is daarover volstaan met datgene wat in de conclusies (hoofdstuk 7) is opgenomen.

7. Conclusies

Het onderzoek in zeer laag belaste actief-slibsystemen heeft geleid tot de volgende conclusies:

— Defosfatering met AVR heeft geen merkbare invloed op de reeds zeer hoge COD-reductie van zeer laag belaste actief-slibsystemen, terwijl evenmin sprake is van een verandering in de verhouding assimilatie/oxydatie van de met afvalwater toegevoerde COD.

— De assimilatie van stikstofverbindingen in het slib wordt door defosfatering met

AVR niet of nauwelijks beïnvloed in vergelijking tot defosfatering met kalk of geen aanvullende defosfatering. Van het toegevoerde stikstof (N-Kjeldahl) wordt ongeveer 25 % vastgelegd in het slib.

— Het gebruik van AVR leidt tot een sterke remming van de nitrificatiesnelheden (afname tot ca. 60 % van de snelheid bij defosfatering met kalk). Beneden 10 - 11 °C valt de snelheid van nitrificatie zelfs tot zeer lage waarden terug. Bij een langdurige periode bij deze temperatuur of lager is de nitrificatie te verwaarlozen. Zowel uit de metingen op praktijkschaal als laboratoriumonderzoekingen blijkt de denitrificatie niet beïnvloed te worden door de AVR-dosering. Bij denitrificatie op basis van endogene ademhaling, waarbij in de ODN installatie met een lange verblijftijd (vijf uur) onder anaerobe omstandigheden wordt gewerkt, wordt N-Kj uit het slib vrijgemaakt en vindt toename van het N-Kj gehalte in het water plaats. Dit verschijnsel treedt nauwelijks of niet op bij de toepassing van kalk.

— Bij de AVR-dosering van Me³⁺/P = 1,5 (mol/mol) ofwel 15 g AVR per g P, wordt in het effluent een P-gehalte van 1 - 2,5 mg P-tot/l gevonden. Hogere doseringen leiden bij het gebruikte afvalwater niet tot betere resultaten.

— In de periode met AVR-dosering is de alkaliteit van het effluent gemiddeld 175 mg/l als CaCO₃. Bij defosfatering met kalk bedraagt de alkaliteit 365 mg/l, zonder defosfatering en denitrificatie is bij de oxydatiesloot gemiddeld 110 mg/l gemeten. Bij het gebruikte afvalwater en de toege-

paste AVR-doseringen ligt de pH tussen 6,8 en 7,3.

— Het gehalte aan Al- en Fe-ionen in het effluent is gering (0,5 - 1 mg/l).

— Als gevolg van defosfatering met AVR neemt de slibproductie toe met 15 à 20 g per 100 g COD van het influent. Ten opzichte van de slibproductie van de oxydatiesloot komt dit neer op een verhoging van 40 - 50 %. Dezelfde conclusie is getrokken uit de resultaten van het kalk-onderzoek.

— De slibstabilisatie of mineralisatie is goed. De invloed van AVR op de aerobe stabilisatie is niet groot.

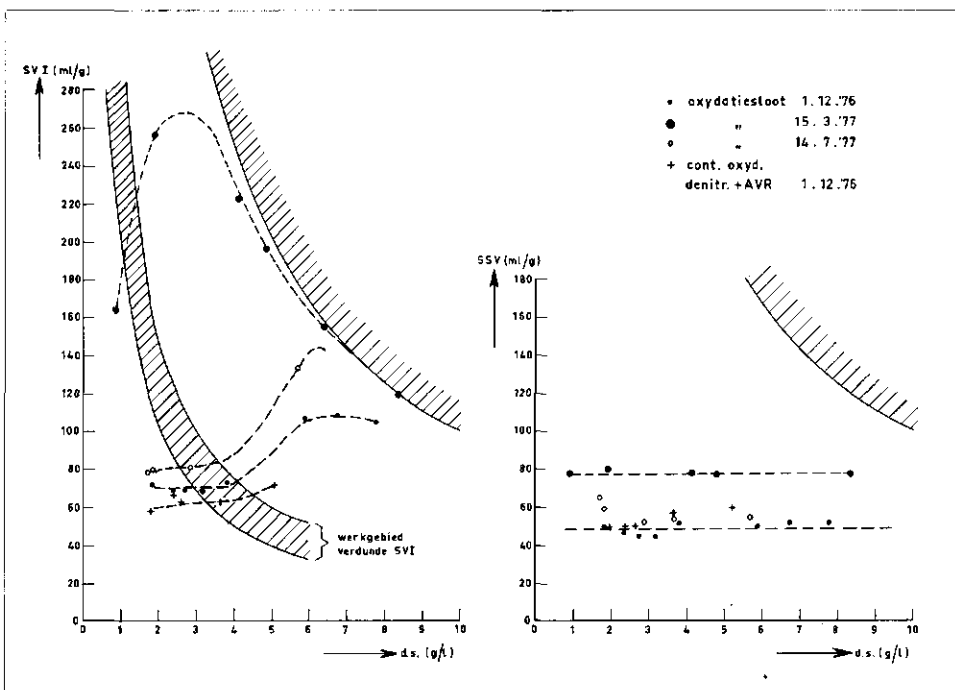
— In de onderzoeksperiode blijkt het AVR-houdende slib goed bezinkbaar. De slibindex bedraagt 60 - 80 ml/g bij een asgehalte van 34 - 40 %, terwijl nauwelijks of geen draadvormige microorganismen aanwezig zijn. De geroerde slibindex (SSV) is aanzienlijk minder gevoelig voor de invloed van het droge stofgehalte dan de SVI of, in sommige gevallen, dan de verdunde index (afb. 4).

— De in de vorige onderzoekingen gevonden relaties tussen de onwateringskenmerken, afzuigtijd, CST en specifieke weerstand worden voor het AVR-slib bevestigd.

— Bij enkele ontwateringsexperimenten op een droogbed is slechte drainage en langzame droging van het AVR-slib vastgesteld.

— De resultaten van het overige slibverwerkingsonderzoek doen vermoeden dat mechanische ontwatering van AVR-slib niet op bijzondere problemen zal stuiten.

Afb. 4 - Slibindex-SVI geroerde slibindex-SSV.



Literatuur

1. Stuurgroep Fosfaten van de KNCV. *Fosfaten in het Nederlandse oppervlaktewater*. Den Haag, Sigma Chemie 1976.
2. Heide, B. A. *Biologische denitrificatie in zeer laag belaste actief-slibsystemen*. *H₂O 10* (1977) 3, p. 62-69.
3. Heide, B. A. en Kampf, R. *Fosfaatverwijdering door middel van simultane precipitatie met kalk*. *H₂O 10* (1977) 1, p. 16-23.
4. Heide, B. A., Kampf, R. en Bloot, F. *Eigenschappen en verwerking van oxydatieslootslib met en zonder simultane precipitatie met kalk*. *H₂O 10* (1977) 19, p. 448-456.
5. Heide, B. A. en Kampf, R. (1977). *Aerobe en verdergaande zuivering van afvalwater in zeer laag belaste actief-slibstelsystemen. Stikstof en fosfaatverwijdering bij simultane precipitatie met AVR. Slibeigenschappen en verwerking*. IG-TNO rapport A 88.
6. Böhnke, B., Bernhardt, H. *Die weitergehende Abwasserreinigung unter besonderer Berücksichtigung der Erfahrungen mit der Phosphor- und Stickstoffeliminierung im technischen Masstab*. Gewässerschutz-Wasser-Abwasser, Band 17. Aken, 1975.
7. Boyko, B. I., Rukpke, J. W. G. *Phosphorus removal within existing wastewater treatment facilities*. Environmental Protection Service, Canada. Research Report no. 44, 1976.
8. Schuster, G., Heine, A. *Das Verfahren der chemische Fällung zur Elimination der Phosphorverbindungen aus häuslichem Abwasser*. Mitteilungen des Institutes für Wasserwirtschaft. Heft 38. Berlin-DDR 1973.
9. Long, D. A., Nesbitt, J. B., Rupert Kountz, R. *Soluble phosphate removal in the activated sludge process. A two year plant scale study*. 26th Ind. Waste Conference 1971, part two. Purdue University.
10. Bailod, C. R., Cressey, G. M., Beaupre, R. T. *Influence of phosphorus removal on solid budget*. *JWPCF 49* (1977) p. 131-145.
11. Gleisberg, D. *Technische und wirtschaftliche Erfahrungen bei der Phosphateliminierung im Abwasserklärprozess unter Einsatz chemischer Fällmittel in der BRD*. Korrespondenz Abwasser 23 (1976) 8, p. 237-239.
12. Lin, S. S., Carlson, D. A. *Phosphorus removal by the addition of aluminium (III) to the activated sludge process*. *JWPCF 47* (1975), p. 1978-1986.
13. Zerres, H. R., Wagner, R. *Die phosphatfracht-abhängige Fällmitteldosierung bei der Phosphor-Elimination aus kommunalen Abwasser*. *Chem. Ing.-Techn.* 47 (1975) 13, p. 562-565.
14. Gray, A. C., Gerber, H. B., Paul, P. E. *Activated sludge process with alum addition and heat treatment*. *JWPCF 48* (1976), p. 163-178.
15. Kienzle, K. H. *Phosphatfällung in Belebungsanlagen mit Schlammstabilisation und Denitrifikationsstufe*. *Vom Wasser* 42 (1974), p. 329-369.
16. Ferguson, J. F., King, T. *A model for a aluminiumphosphate precipitation*. *JWPCF 49* (1977), p. 646-658.
17. *OECD Wastewater treatment processes for phosphorus and nitrogen removal*. Environment Directorate. Paris, 1974.
18. Jenkins, D., Ferguson, J. F., Menar, A. B. *Chemical processes for phosphate removal*. *Water Research* 5 (1971), p. 369-389.
19. Barth, E. F., Brenner, R. C., Lewis, R. F. *Chemical-biological control of nitrogen and phosphorus in wastewater effluent*. *JWPCF 40* (1968), p. 2040-2054.
20. U.S. Environmental Protection Agency. *Process design manual for phosphorus removal*. EPA 625/1-76-001 a, 1976.
21. Painter, H. A. *A review of literature on inorganic nitrogen metabolism in micro-organisms*. *Water Research* 4 (1970), p. 393-450.
22. Merkenich, K. *Erfahrungen mit der chemischen Fällungsreinigung in Kläranlagen in Deutschland*. Symposium chemische zuivering van huishoudelijk afvalwater (Hoechst) Utrecht, 1973.
23. Unz, R. F., Davis, J. A. *Microbiology of combined chemical-biological treatment*, *JWPCF 47* (1975) 1, p. 185-194.
24. Mitchell, G. F., Seyfarth, R. H., Wilson, F. R. *Effect of alum addition on aerobic digestion of activated sludge*. *Water & Sewage Works* (1977) (July), p. 58-62.
25. Kwasnicka, O. P., Straaten, J. C. H. van de. *Mondelinge informatie*. Waterschap de Dommel (1977).
26. Hsu, Pa Ho. *Two-step phosphate removal from solution using aluminium salts*. *Environmental Letters* 10 (1975) 4, p. 311-317.
27. Deen, W. *Efficienter defosfateren van afvalwater*. *H₂O 9* (1976) 25, p. 524-526.
28. Ganczarczyk, J., Hamoda, M., Jakubiec, H. *Influence of inorganic phosphorus precipitates on aerobic digestion of activated sludge*. 30th Ind. Waste conference, 1975, p. 973-980. Purdue Univ.
29. Environment Canada. *Phosphorus removal design seminar conference*. Proc. No. 1. May 28-29. 1973. Toronto.
30. Ministry of Construction Japanese Government. *Studies on advanced waste treatment*. Fourth US/ Japan Conference on sewage treatment. Technology paper no. 3 (1975).



Kwaliteit en kwaliteitsbeheersing van PVC-waterleidingbuis

(vervolg van pagina 421)

duur eigenschappen als het geleernivo de vereiste waarde heeft. De dichloor-methaan test kan eveneens een nuttige functie in het controle-systeem vervullen. De proef wordt uitgevoerd op de volledige omtrek van de buis, d.w.z. over een verhoudingsgewijs grote oppervlakte. Onvolkomenheden in het extrusieproces, die resulteren in een plaatselijk ondergegeleerd materiaal, bijv., door een defect verwarmings-element, worden dan vastgesteld zoals is weergegeven in afb. 14.

7. Conclusies

Toepassing van een totaal kwaliteitscontrole systeem, waarin het geleernivo een belangrijke rol speelt, geeft de fabrikant van PVC waterleiding buis de mogelijkheid om buizen te produceren, die in kwaliteit boven de gespecificeerde eisen liggen. De fluctuaties in kwaliteit kunnen eveneens binnen de grenzen worden gehouden, die vooral door de buisfabrikanten zijn vastgesteld. Dit kan resulteren in een zgn. 'extra productieveiligheidscoëfficiënt' ten opzichte van de officiële veiligheidsfactor. De officiële veiligheids-factor is daardoor volledig beschikbaar voor onvoorziene factoren, die kunnen optreden bij de toepassing van de buis in de praktijk.

Dankbetuiging

De auteur dankt zijn collega's van Polva-Nederland BV voor de medewerking die zij hebben gegeven bij het opstellen van deze publicatie. Met name wil hij Solvic SA, Neder over Heenbeek en BASF, Ludwigs-haven danken voor de verleende medewerking aan een deel van de beproevingen.

Literatuur

1. Shinagawa, Y. *Plast. Ind. News*, mei, (1973) 65.
2. Faulkner, P. G. *J. Macromol. Sci-Phys. Bii* (2), (1975) 251.
3. Menges, G., Berndtsen, N. *Kunststoffe*, 66, (1976) 11, 735.
4. Berends, A. R., Folt, V. L. *Trans. Soc. Rheol.* 11, (1976) 95.
5. Hattori, T., Tanaka, K., Matsuo, M. *Pol. Eng. Sci.* 12, (1972) 199.
6. Gonze, A. *Chimie et Ind. Genie Chim.* 104, (1971) 1.
7. Lamberty, M. *Plast. Mod. et Elast.* 26, (1974) 82.
8. Gray, A. *Conference 'PVC processing'* April 1978 *Plastics and Rubber Inst.*

