

SUMMARY

Methods to eliminate P- and N-compounds in surface water

After a review of the origin of the P and N compounds in surface water, the methods are discussed to eliminate them by tertiary treatment before disposal at lakes, in rivers etc. Especially chemical coagulation is important for the phosphorus compounds, as for the nitrogen compounds oxidation to nitrates followed by bacterial denitrification is attractive. These procedures have only sense after all the disposed-off water has undergone secondary treatment.

Verwijdering van fosfor- en stikstofverbindingen

Wanneer de concentraties van fosfor- en stikstofverbindingen in oppervlakte water door menselijke activiteiten zodanige waarden hebben bereikt dat eutroficering gaat optreden (dit betekent meer dan 100 γ P en meer dan 0,3 mg N/l.) is het moment gekomen om onder ogen te zien welke maatregelen ter correctie mogelijk zijn. Uiteraard kan het effect van factoren, die altijd al aanwezig zijn geweest, zoals stikstofbinding uit de lucht hier buiten beschouwing worden gelaten.

Allereerst lijkt het nuttig na te gaan waardoor of waarom deze verbindingen in het water worden gebracht. Daarbij kunnen twee bronnen worden aangewezen:

- A. Met *afvalwater* worden grote hoeveelheden meegevoerd afkomstig van:
 1. menselijke excreta
 2. moderne wasmiddelen
 3. de industrie
- B. Voorts kunnen zij ook van meer *natuurlijke origine* zijn:
 1. meststoffen, die door regen weggespoeld worden
 2. nitraten (en soms fosfaten) aangevoerd door de regen zelf
 3. soms ook bevatten wateren van nature meer fosforverbindingen of nitraten dan normaal.

Hierover kan het volgende worden opgemerkt:

Ad. A. In de menselijke excreta wordt van de uitgescheiden hoeveelheid fosfor 50-65% gevonden in de urine en 35-50% in de faeces; in totaal 0,7-3,7 g/inw/dag, hoofdzakelijk als orthofosfaten. Met de moderne wasmiddelen, die vaak 37-48% fosfaten bevatten werd per inwoner in Duitsland in 1962, 1,58 g per dag geloosd als ortho- of polyfosfaten.

Industrieel afvalwater kan zeer laag zijn wat fosforgehalte betreft (vandaar het Magdeburger P proces); aan de andere kant kunnen speciale afvalwatersoorten zoals b.v. het perswater uit de bietsuikerindustrie veel meer (210 mg/l) bevatten.

Aan deze drie bronnen van verontreiniging zou iets gedaan kunnen worden.

Ad. B. Moeilijker wordt de situatie voor de tweede groep. In de run-off van bemeste terreinen wordt vaak

een hoeveelheid van 0,1-0,3 kg per ha afgespoeld per jaar. Voor regenwater is het P gehalte uiteraard zeer laag. Het is echter mogelijk, vooral na onweer, dat het regenwater niet verwaarloosbare hoeveelheden stikstof bevat. In de Bodensee stroomt per jaar 1800 ton P en dit komt niet alleen van ongecontroleerde lozingen, maar in een klassieke zuiveringsinstallatie met volledige behandeling wordt slechts 30-60% van de fosforverbindingen geëlimineerd met het surplus-slib, zodat 3-13 mg P/l overblijft. Hoeveel stikstof er na zuivering geloosd wordt hangt van allerlei omstandigheden af en zal later worden besproken, slechts zij hier vermeld dat met de faeces per inwoner per dag \pm 1,1 g N en met de urine 0,9 g N wordt uitgescheiden.

Voor de verwijdering van de fosfaten komen uit de grote serie van mogelijkheden voor eliminatie van opgeloste verbindingen in het algemeen zoals:

adsorptie met actieve kool, co-precipitatie, destillatie, electrodialyse, scheiding met schuim, eutectisch uitvriezen, ionen wisselaars en omgekeerde osmosis,

eigenlijk alleen in aanmerking de co-precipitatie met andere uitvlokkingsmiddelen. Biologische verwijdering komt niet in aanmerking. Bemesting van visvijvers met 40 kg P_2O_5 resulteert in 100 kg karpers, die slechts 1,2 kg P_2O_5 bevatten. Een groot deel van de fosfor blijft dus in het water. Men zou er ook aan kunnen denken om de gegroeide algen met microscreens te verwijderen. De efficiëntie van zulk een methodiek blijkt echter gering te zijn.

Bovendien moet worden opgemerkt dat het probleem is de eutroficering te voorkomen, *niet* om achteraf correctie maatregelen toe te passen.

Uiteindelijk blijven dan over:

- a. Neerslaan met Fe^{3+}
- b. Neerslaan met Al^{3+}
- c. Neerslaan met Ca^{2+}

In het Instituut van Prof. Jaag te Zürich werd een uitvoerig onderzoek verricht over dit probleem. De resultaten hiervan zijn door Wuhrmann gepubliceerd in het Schweizerische Zeitschrift für Hydrobiologie [1]. Op grond van prijsoverwegingen onderzocht Wuhrmann echter alleen de ijzer en kalk procédés. In andere landen kan een $Al_2(SO_4)_3$ procédé echter zeer goed concurrerend zijn.

Het neerslaan met alleen ijzorzouten is moeilijk, omdat bijvoorbeeld het FePO_4 de neiging heeft colloïdaal in oplossing te gaan ofschoon het oplosbaarheidsproduct 10^{-23} bedraagt. Er moet dan overmaat Fe^{3+} worden gebruikt, zodat dit ijzer weer neergeslagen moet worden (als $\text{Fe}(\text{OH})_3$). De reactie wordt dan zo geregeld dat de pH tussen 7 en 8 ligt. Voor 5 - 6 mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{l}$ zou eigenlijk 9 - 11 mg Fe^{3+} nodig zijn; het wordt in de praktijk, zoals Wuhrmann met Züricher leidingwater vond 10 - 20 mg Fe/l . Voor effluenten kan dit vaak 20 - 30 mg Fe zijn.

Het ijzer kan direct in de beluchtingsbassins toegediend worden hetgeen niet veel extra bouw vereist. Alleen de nabezinking zou wellicht uitgebreid moeten worden met één of meer flocculators.

Het was mogelijk om in het laboratorium met 30 mg Fe^{3+}/l van 6 mg P in het influent van het beluchtingsbassin te dalen tot 0,3 mg/l (waarvan $\pm 0,25$ mg/l orthofosfaat). Het ijzergehalte in het uiteindelijke effluent kan echter een punt van discussie zijn.

Met 10 mg/l was het restgehalte aan Fe/l $5,42 \pm 2,49$
 20 mg/l " " " " $1,67 \pm 1,15$
 30 mg/l " " " " $0,59 \pm 0,57$

Met FeCl_3 als coagulans kon de pH tussen 6,95 en 7,62 gehouden worden. Bij toepassing van kalk ligt dat geheel anders. Het effect is sterk afhankelijk van de pH en de beste resultaten worden verkregen boven de 10! De dosis $\text{Ca}(\text{OH})_2$ blijkt in de praktijk 1,5 maal de karbonaathardheid (als CaCO_3 berekend) te moeten zijn. De pH was daardoor van 7,4 op 11,1 gebracht! Het resultaat was echter zeer goed. Van $6,36 \pm 1,42$ mg/l PO_4 werd een reductie verkregen tot $0,43 \pm 0,14$ mg/l; een reductie derhalve van 93,4% met een eind pH van 10,5. De hoge pH van het effluent vraagt echter om nadere aandacht. Wanneer de hoeveelheid van het ontvangende water slechts gering is, zal een vrij lang traject nodig zijn vóórdat door CO_2 opname uit de lucht de pH tot 7,5 - 8,5 teruggelopen is. Daarbij is te verwachten dat zich een kalkneerslag in de rivier zal vormen. Voor meren is de invloed echter te verwaarlozen. Wordt in de installatie het surplus kalk neergeslagen, dan kan de grote hoeveelheid kalk neerslag dáár moeilijkheden veroorzaken.

Tenslotte moge hier nog vermeld worden een combinatie techniek waarbij zowel Fe^{3+} als Ca^{2+} wordt toegevoegd. Er wordt dan gewerkt bij een eind pH van 8,8. De afvoer had gemiddeld een totaal P-gehalte van 0,5 mg/l. Een kosten vergelijk wat betreft de vereiste chemicaliën wordt door Wuhrmann voor de Zwitserse omstandigheden tenslotte ook gegeven:

	Zw.fr. per 1000 m ³
1. 30 mg Fe^{3+} als FeCl_3	34,5
2. 25 mg Fe^{3+} als FeCl_3 + 50 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$	28,75
3. 280 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$ + 1 à 2 mg FeCl_3	35,30
4. 10 mg Fe^{3+} als FeCl_3 + 120 mg $\text{Ca}(\text{OH})_2$	25,90

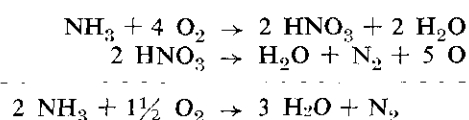
35 Zw.fr./1000 m³ komt ongeveer overeen met 1 Hfl./l/j.

Is uit het bovenstaande duidelijk geworden dat voor de verwijdering van fosforverbindingen uit effluenten of biologisch te zuiveren vloeistoffen praktisch alleen anorganische, chemische methoden in aanmerking komen, zo liggen de omstandigheden voor de stikstofverbindingen geheel anders. Daar hebben we in het proces der denitrificatie een bijna ideale mogelijkheid om de stikstofverbindingen uit het afvalwater via nitrificatie en

daarop volgende denitrificatie als gasvormige stikstof naar de atmosfeer af te voeren.

Een allereerste voorwaarde voor deze werkwijze is echter dat er in de zuiveringsinstallatie inderdaad nitrificatie optreedt.

Men zou kunnen menen dat daarmee grote hoeveelheden zuurstof zijn gemoeid, doch er moet niet worden vergeten dat $\frac{5}{8}$ ste deel van die zuurstof weer gebruikt kan worden om organische verbindingen te mineraliseren.



Het nitraat kan bij de denitrificatie dienst doen als waterstof acceptor. Pas wanneer de concentratie van de vrije zuurstof beneden 1 mg/l gedaald is neemt de denitrificatie enige omvang aan. Er dient evenwel bedacht te worden dat de mixed liquor in een beluchtingsbassin een zeer onhomogeen milieu is: een waterige vloeistof met daarin opgeloste verbindingen en gesuspendeerde vlokken. In die vlokken heerst een intensief biologisch leven. De zuurstof donors of wel de waterstof acceptoren worden evenals de organische verbindingen binnen het bereik van de bacteriën gebracht en het zal er van afhangen of in de vlok aerobie of anaerobie overheerst. Zelfs zonder speciale maatregelen zien wij vaak een belangrijk kleinere hoeveelheid N-verbindingen uit de installatie gaan dan erin komt [2]. Wuhrmann en Mechsner wijzen op de invloed, welke ook de pH van het milieu op het proces der denitrificatie kan hebben.

In principe kunnen na de aerobe zuivering één of meer extra bassins, waar niet belucht wordt, worden ingeschakeld zodat het zuurstof gehalte snel daalt en daarna de denitrificatie start. Het is mogelijk dat een drijfslaag ontstaat, daar de N_2 belletjes de vlok gemakkelijk mee kunnen nemen. Wanneer echter in deze tanks een geschikt duikschot wordt aangebracht kan naar de eigenlijke nabezinking een heldere vloeistof worden afgevoerd. Men zou kunnen denken aan de wenselijkheid om voor deze denitrificatie nog wat organische stof „achter de hand” te houden doch voor een vérgaande nitrificatie mag gesteld worden dat de opgeloste BOD al praktisch voor 95% verwijderd is. In hoofdzaak zullen dan ook de organische stoffen van de vlok zelve gemineraliseerd worden. Tenslotte is de verwijdering van de stikstofverbindingen het hoofddoel! De bacteriën, welke kunnen denitrificeren zijn er vele, zoals leden van de familie der Pseudomonaceën, Spirillen soorten, ook sporenvormende bacteriën etc.

De resultaten, die Wuhrmann met twee tussengeschakelde denitrificatie bassins, waarin alleen een roerwerk was aangebracht, verkreeg beantwoordden niet geheel aan de verwachtingen. Weliswaar is natuurlijk de temperatuur van grote betekenis en werd gedurende de wintermaanden bij temperaturen van 5 - 10° C slechts 20 - 50% N verwijderd met een gemiddelde van 40%, doch gedurende de zomermaanden (bij temperaturen van 10 - 20° C) varieerde de eliminatie van 50 - 90% met een gemiddelde van 75%, hetgeen een rest betekende van ± 15 mg N. Betere resultaten werden bereikt in oxidatie sloten in Nederland. In de installatie Oudewater, welke een aparte nabezinking heeft werden moeilijkheden ondervonden door denitrificatie in het slib, dat daar bezonk. Een drijfslaag, welke gedeeltelijk met het effluent mee afgevoerd

werd, was het resultaat. Door nu de beluchtingsrotor in het aerobe circuit periodiek uit te schakelen, zodat na 2 uur beluchten 1 uur gelegenheid werd geschapen voor denitrificatie konden door Dr. Pasveer rest N-gehalten worden verkregen van gemiddeld 5 mg/l. Ook hier waren echter de waarden in het winter effluent hoger.

Na beschouwing van de verschillende mogelijkheden om fosfaten en stikstofverbindingen uit effluenten te verwijderen, rijst toch wel de vraag of dit nu een dwingende noodzaak is geworden bij de tegenwoordige vervuilinggraad van de openbare wateren.

Tenslotte zal het bijvoorbeeld erg moeilijk zijn de nitraten die de landbouw in de openbare wateren brengt in enigszins aanzienlijke mate te elimineren. Ambühl van de EAWAG [3] berekent zelfs dat, al wordt van de totale belasting van een bepaald meer met 156.000 kg N per jaar 83% van de 90.400 kg N uit het afvalwater verwijderd, de landbouw bijdrage van 65.600 Kg N praktisch niet vermindert.

Deze overweging zou dan kunnen leiden tot de stelling, dat speciale verwijdering van N-verbindingen niet veel zin zou hebben onder de omstandigheden zoals Ambühl die analyseert.

Ook moet worden toegegeven dat het in Nederland niet veel zin zou hebben wanneer een afvalwaterzuivering van bijvoorbeeld Arnhem een derde behandelingstrap zou toepassen als omtrent het water van de Rijn, waarop geloofd wordt in het verslag van de Rijncommissie voor 1959 bij Lobith gehalten van 2,3 mg NH₄ en 8,4 mg NO₃ vermeld worden.

Dergelijke feiten hebben op het Robert Taft Sanitary Engineering Center in Amerika geleid tot een studie getiteld „Studies relating to Market Projections for Advanced Treatment”.

De conclusie luidde als volgt:

Het heeft slechts zin de derde zuiveringstrap eventueel toe te passen na volledige voorafgaande zuivering (full treatment) in alle betrokken installaties. Het bleek, dat in verschillende stroomgebieden van 160 Km lengte slechts 4% van het afvalwater volledig gezuiverd wordt! Het effect van stikstof *niet* afkomstig van zuiveringsinstallaties kan van zeer veel invloed zijn op het totale eindresultaat.

Er zijn echter situaties, waar speciaal de hoeveelheden stikstof, welke door de landbouw in het water worden

gebracht van veel minder belang zijn en men een groot deel van de verbindingen, welke de eutrophie bevorderen wél uit het desbetreffende meer kan houden.

Dit is b.v. het geval bij verschillende Zuid-Duitse meren. Voor de Tegern See heeft men een ringleiding om het meer geconstrueerd, één stuk van 11,9 en één van 8,3 Km lengte, welke benedenstrooms samenkomen en al het afvalwater van de 34.000 oeverbewoners afvoeren. Bouwkosten 41.000.000 D.M.

Voor de Ammersee werd een leiding voor 27.000 inwoners geconstrueerd à raison van 48.000.000 D.M. terwijl voor de Chiemsee direct bij het ontwerpen van zuiveringsinstallaties voor 15.700 - 23.800 inwoners op de derde zuiveringstrap werd gerekend. Eén en ander kostte in totaal niet minder dan 190 miljoen D.M. De investeringskosten per inwoner bedragen resp. 1740, 1210 en 1430 D.M. Men moet aannemen dat de situatie ter plaatse dit niet alleen mogelijk doch ook noodzakelijk maakte, zodat deze enorme uitgaven gemotiveerd waren.

Voor de Bodensee staat van Zwitserse zijde eerst een vèrgaande completering van de klassieke zuiveringsinstallaties op het programma, terwijl daarna nog overwogen wordt, en door Prof. Liebmann zeer sterk gepropageerd wordt, om vanuit het oostelijk deel van het meer door een plastic leiding, welke gewoon in het meer gelegd kan worden het water, dat nog nabehandeling behoeft naar één centrale installatie te Stein am Rhein te voeren.

Het grote toeristische belang van deze Zuid-Duitse en Zwitserse meren dwingt de overheid wel tot het nemen van maatregelen om de achteruitgang in aantrekkelijkheid niet alleen tot stilstand te brengen, doch ook te trachten een verbetering in de tegenwoordige toestand te bewerkstelligen. [3] [4]

Literatuur

1. Wuhmann: *Stickstoff und Phosphorelimination*. Schweiz Z. Hydrol. 26 (1964) 520.
2. Wuhmann en Mechsner *23 Jahresvers.* Schweiz. Mikrobiol. Ges., Genf 1964 Path. Microbiol. 28: 99-106 (1965).
3. Ambühl: *Der Einfluss chemischer Düngung auf stehende Oberflächen gewässer Gas u Wasserfach*, 107 (1966) 357.
4. Men zie ook Jaag: *Gewässerschutz, eine dringliche Aufgabe unserer Generation*. Jahrbuch d. Techn. Hochschule, München, 1965.