



Amor Gaillard, Tauw
Sigrid Scherrenberg, TU Delft
Berend Reitsma, Tauw

Evaluatie werking zandfilters moeilijk door onduidelijkheid voorbehandeling bij orthofosfaatanalyse

In het algemeen wordt gedacht dat een orthofosfaatmeting eenduidig de hoeveelheid opgelost anorganisch fosfaat weergeeft en dat bij analyses weinig fout kan gaan. Uit een enquête bij laboratoria van waterschappen en externe laboratoria¹⁾ blijkt echter dat lang niet alle laboratoria dezelfde voorbehandelingsmethode en NEN-methode gebruiken. De onderlinge verschillen hebben betrekking op het wel of niet filtreren van het monster en de keuze van het type filter bij de voorbehandeling van het monster voor het bepalen van de hoeveelheid orthofosfaat. Dit blijkt invloed te hebben op de uitkomst, met als gevolg dat de resultaten van de verschillende laboratoria niet met elkaar kunnen worden vergeleken.

Bij het beoordelen van de werking van zandfilters voor de vergunning wordt doorgaans naar totaalfosfaat gekeken. Als men het effect van fosfaatprecipitatie/flocculatie echter wil weten, geeft het effect op orthofosfaat meer procesinzicht. Er moet bepaald worden of alle orthofosfaat goed wordt gebonden en/of er metaalgebonden (anorganisch) fosfaat doorslaat naar het filtraat.

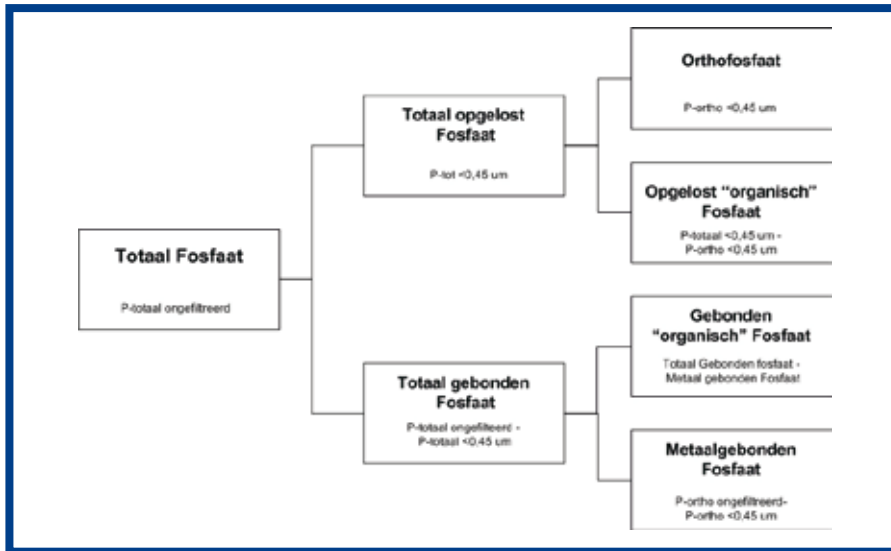
De orthofosfaatmeting wordt aangezuurd, waardoor metaalgebonden fosfaat wordt gemeten als orthofosfaat. Laboratoria van waterschappen gebruiken filters van verschillende poriegroottes (namelijk 3-7 μm , 1-1,5 μm en 0,45 μm) en externe laboratoria filtreren soms helemaal niet. Dit maakt het onmogelijk om orthofosfaatmetingen van verschillende laboratoria met elkaar te vergelijken. Er blijven dus risico's van misverstanden als het gaat om de evaluatie van de werking van zandfilters.

Fosfaatverdeling

Totaalfosfaat kan worden onderverdeeld in vier meetbare fracties: orthofosfaat, metaalgebonden fosfaat, opgelost 'organisch' fosfaat en gebonden 'organisch' fosfaat²⁾. Organisch wordt tussen aanhalingstekens geschreven omdat dit eigenlijk de som is van anorganisch zuur hydrolyseerbaar fosfaat (polyfosfaten en pyrofosfaten) en organisch fosfaat. Deze verdeling naar

Bovenaanzicht discontinu zandfilter (in terugspoelfase).





Afb. 1: Fosfaatverdeling²⁾

fosfaattype wordt aangeduid als de fosfaatverdeling.

De fosfaatverdelingsmethode is ontwikkeld door de TU Delft in samenwerking met Witteveen+Bos, Hoogheemraadschap van Rijnland en Waternet²⁾. Een fosfaatverdeling geeft nauwkeurige informatie over de coagulatie en vlokvorming, maar ook over vloekverwijderingstechnieken zoals filtratie en bezinking. De resultaten van de fosfaatverdeling maken het mogelijk om procesinstellingen zoals initiële menging, verblijftijden in vlokvormingsruimten en filterprocessen met elkaar te vergelijken.

Voor het bepalen van de fosfaatverdeling zijn vier metingen nodig: orthofosfaat in een ongefiltreerd monster, orthofosfaat in een monster gefiltreerd over 0,45 µm, totaalfosfaat in een ongefiltreerd monster en totaalfosfaat in een monster gefiltreerd over 0,45 µm. Voor de filtratie over 0,45 µm worden cellulose-acetaat filters gebruikt. Hierbij is gecontroleerd dat uit deze filters geen fosfaatafgifte plaatsvindt. Er wordt 10 ml gefiltreerd met een onderdruk van 50 mbar. Bij een groter volume of hoger vacuüm kunnen afwijkingen in de meting ontstaan als gevolg van koekfiltratie of doordat deeltjes afbreken en door het filter heen worden getrokken. De fosfaatconcentraties worden gemeten met Hach-Lange cuvetten-testen LCK 349.

In afbeelding 1 is de verdeling van fosfaat in de verschillende fracties weergegeven. Totaalfosfaat kan worden verdeeld in totaal opgelost fosfaat (P-totaal <0,45µm) en totaal gebonden fosfaat (P-totaal ongefiltreerd - P-totaal <0,45 µm). Totaal opgelost fosfaat kan worden verdeeld in orthofosfaat (P-ortho < 0,45 µm) en opgelost 'organisch' fosfaat (P totaal <0,45 µm - P-ortho <0,45 µm). Totaal gebonden fosfaat kan worden verdeeld in gebonden 'organisch' fosfaat (totaal gebonden fosfaat - metaalgebonden fosfaat) en metaalgebonden fosfaat (P-ortho ongefiltreerd - P-ortho <0,45 µm). Overigens introduceert ook de poriëgrootte van 0,45 µm een meetfout, omdat de werkelijke grens tussen opgelost en gebonden rond 0,01 µm³⁾ ligt. Het gevolg is dat colloïdale metaalgebonden fosfaat wordt gemeten als

orthofosfaat. De grootte van de meetfout verschilt per locatie. Hoe groter de gebruikte poriëgrootte, hoe groter de afwijking zal zijn.

Metaalgebonden fosfaat wordt omgezet naar orthofosfaat wanneer het in een zuur milieu komt. Tijdens een fosfaatanalyse wordt aangezuurd. Wanneer er geen filtratiestap of niet de juiste filtratiestap wordt gebruikt, is de gemeten orthofosfaatconcentratie in werkelijkheid de orthofosfaatconcentratie + de metaalgebonden fosfaatconcentratie.

Een voorbeeld

Wanneer na zandfiltratie met chemische fosfaatverwijdering met een metaalzout, orthofosfaat wordt gemeten in een monster dat is gefiltreerd over 0,45 µm, kan het

zijn dat er nauwelijks orthofosfaat wordt gemeten. Dit houdt in dat de coagulatie goed verloopt. Al het aanwezige orthofosfaat is gebonden en is groter dan 0,45 µm. Wanneer de concentratie totaalfosfaat wordt gemeten van hetzelfde monster, blijkt deze flink te verschillen van de orthofosfaatmeting. Het verschil tussen beide concentraties is niet alleen organisch fosfaat, maar de som van organisch en metaalgebonden fosfaat.

Mogelijk slaat het filterbed door en bevindt zich metaalgebonden fosfaat in het monster. Wanneer de orthofosfaatconcentratie in dit geval niet was gefiltreerd over 0,45 µm maar ongefiltreerd was gemeten, zou een heel andere conclusie worden getrokken. Dan was de 'orthofosfaat'-concentratie (werkelijk orthofosfaat + metaalgebonden fosfaat) in het monster hoog geweest en zou waarschijnlijk geconcludeerd worden dat de chemicaliëndosering moet worden verhoogd of dat de initiële menging niet voldoende is (omdat niet al het orthofosfaat gebonden is aan metaalionen, terwijl dat in werkelijkheid wel het geval is).

Analysemethodieken volgens NEN

In de tabel zijn de actuele NEN-normen voor de bepaling van orthofosfaat weergegeven, inclusief de voorschriften met betrekking tot filtratie.

Bij NEN-EN-ISO 15681-2 en NEN 6604 wordt het aan het oordeel van de analist overgelaten of de monsters voor orthofosfaat gefiltreerd worden of niet. Bij NEN-EN-ISO 15681-2 en NEN-EN-ISO 6878 wordt in dat geval een filter van 0,45 µm voorgeschreven. De overige methoden stellen geen nadere eis aan de poriëgrootte van het filter. Bij NEN-EN-ISO 15681-2 wordt het verband gelegd dat zwevende stof de meting verstoort, maar niet dat het zwevend stof

De gangbare methoden voor bepaling orthofosfaat volgens NEN.

NEN-methode	poriëgrootte van het filter	opmerkingen in norm
NEN-EN-ISO 5667-3 ⁴⁾	niet vermeld	Deze norm betreft enkel de bemonstering en conservering van watermonsters. Bij opgelost fosfaat staat: "The sample should be filtered on-site at the time of sampling. Before analysis, oxidizing agents may be removed by addition of iron(II) sulphate or sodium arsenite".
NEN-EN-ISO 15681-2 ⁵⁾	0,45 µm	Bij de monstervoorbehandeling staat: "If filtering is required (in the case of particles of diameter >0,1 mm), samples for the determination of orthophosphate should be filtered through a membrane filter (0,45 µm) immediately after sampling and stored at 4°C ± 2°C. The filtration reduces biological reactions, and avoids interferences by sulphide and clogging of the analyser tubing (in case of solids of diameter larger than 100 µm)".
NEN 6604 ⁶⁾	niet vermeld	Bij de monstervoorbehandeling staat: "Laat de monsters, indien deze onopgeloste bestanddelen bevatten, bezinken of filtreer de monsters".
NEN-EN-ISO 6878 ⁷⁾	0,45 µm	De filters moeten gecontroleerd worden op afwezigheid van fosfaatafgifte. Daarnaast moeten ze voor gebruik gewassen worden en moet de eerste 10 ml monster niet gebruikt worden.

geprecipiteerd anorganisch fosfaat zou kunnen zijn.

Het knelpunt is voorgelegd aan de NEN-commissie. Deze gaf het volgende commentaar (juni 2010): "NEN-EN-ISO 5667-3 dient gevolgd te worden in samenhang met NEN 6604. Het orthofosfaat is in principe opgelost fosfaat na filtratie over 0,45 µm. Er wordt gefiltreerd om geen deeltjes te hebben bij de meting, dit kan ook tot gevolg hebben dat de macromoleculen op het filter achterblijven die aan fosfaat zouden kunnen bijdragen indien deze niet verwijderd worden." Hieruit volgt dat filtratie nodig is, maar uit de NEN-normen zelf kan dit niet eenduidig worden afgeleid.

Conclusies en aanbevelingen

Waterschappen en bedrijven hebben in de Wvo-vergunning normaliter geen eis staan voor orthofosfaat, maar alleen voor totaal fosfaat. De wijze van orthofosfaatbepaling maakt voor het toetsen aan de Wvo-vergunningseisen dus niets uit.

Voor de evaluatie van de procestechnische werking van zandfilters is het van groot belang om kennis te hebben van de verschillende fosfaatvormen en om de metingen op de juiste manier uit te voeren.

Wanneer metingen niet juist worden uitgevoerd, kunnen verkeerde conclusies worden getrokken. Er is bovendien voorzichtigheid geboden wanneer orthofosfaatmetingen tussen verschillende projecten worden vergeleken. De technoloog en de analist moeten bij zichzelf te rade gaan welke methode wordt gebruikt en welke in het verleden zijn gebruikt.

Zolang een waterschap of bedrijf consequent dezelfde methode gebruikt, maakt het voor de evaluatie van de eigen afvalwaterzuivering en/of nafiltratie dus ook niet uit welke methode wordt gebruikt. Problemen ontstaan met name pas zodra resultaten van bedrijven/rwzi's met elkaar worden vergeleken. Een juiste vergelijking van de werking van afvalwaterzuiveringen en/of zandfilters ten opzichte van elkaar is dus niet altijd mogelijk.

Aanbevolen wordt om op een eenduidige wijze orthofosfaat te meten en daarbij verplicht te filteren bij een poriegrootte van 0,45µm. Hierbij moet er tevens op gelet worden dat tijdens het filtratieproces geen fosfaatafgifte vanuit het filter plaatsvindt. Dit kan door een filter te kiezen dat geen fosfaat bevat (informatie opvraagbaar bij leverancier) en dit met metingen te controleren.

LITERATUUR

- 1) STOWA (2008). Demonstratieonderzoek aanvullende zuiveringstechnieken op de rwzi Leiden Zuid-West. Rapport 2008-W02.
- 2) Scherrenberg S., A. van Nieuwenhuijzen, H. Menkveld, J. den Elzen en J. van der Graaf (2008). Innovative phosphorus distribution method to achieve advanced chemical phosphorus removal. Water Science and Technology jaargang 58 nr. 9, pag. 1727-1733.
- 3) Tchobanoglous G., F. Burton en H. Stensel (2003). Wastewater engineering treatment and reuse. McGraw/Hill Companies New York.
- 4) NEN (2004). NEN-EN-ISO 5667-3. Water quality. Sampling, part 3: Guidance on the preservation and handling of water samples (ISO 5667-3:2003,IDT).
- 5) NEN (2005). NEN-EN-ISO 15681-2. Water quality. Determination of orthophosphate and total phosphorus contents by flow analysis (FIA and CFA). Part 2: Method by continuous flow analysis (CFA) (ISO 15681-2:2003,IDT).
- 6) NEN (2007). NEN 6604. Water. Bepaling van het gehalte aan ammonium, nitraat, nitriet, chloride, ortho-fosfaat, sulfaat en silicaat met een discreet analysesysteem en spectrofotometrische detectie
- 7) NEN (2004). NEN-EN-ISO 6878. Water quality. Determination of phosphorus, Ammonium molybdate spectrometric method (ISO 6878:2004,IDT).