

De invloed van orthofosfaat op de ontijzering van grondwater

Het „statistisch overzicht der waterleidingen in Nederland” toont aan dat bij de filtratie van grondwater over actieve zandfilters naast de ontijzering in het algemeen een verwijdering van fosfaat plaatsvindt. In het eigen bedrijf wordt uit het grondwater met een ijzergehalte van ca. 4 mg/l en een fosfaatgehalte van ca. 0,5 mg/l het fosfaat gereduceerd tot op de gevoeligheidsgrens van de analysemethode [1 en 2].

Helaas ontbreken aan het statistisch overzicht de gehalten aan fosfaat van het ruwwater waardoor het niet mogelijk is zich een indruk te vormen bij welke gewichtsverhouding ijzer en fosfaat een ongunstiger resultaat wordt verkregen. Wel zien we dat een hoger fosfaatgehalte in het algemeen gepaard gaat met verhoogde maxima aan ijzer in het filtraat (tabel I).

Ten aanzien van de interpretatie van het cijfermateriaal is de nodige voorzichtigheid gewenst. De gemiddelden kunnen het beeld vertekenen als de aantallen ijzer- en fosfaatbepalingen sterk uiteenlopen. De pH tijdens de filtratie is niet bekend; de pH van het reinwater van de diverse bedrijven varieert tussen 6,8 en > 8, e.v. pH correcties achteraf zijn mogelijk. Gebruiken we de cijfers onder „rein” van het statistisch overzicht dan ontstaat een vrijwel identiek beeld als in tabel I. Wordt de tabel aangevuld met het kaliumpermanganaatverbruik van de watersoorten dan is geen verband te onderkennen.

De indruk bestaat dat bij voldoende

overmaat aan ijzer en fosfaat in het filtraat tot < 0,1 mg/l kunnen worden gereduceerd. Dit vormt de aanleiding tot een onderzoek naar het effect van verhoging van het gehalte aan orthofosfaat van het ruwwater op de ontijzering middels een actief zandfilter. Het ruwwater bevat alle ijzer in de vorm van ferro. De vorming van ferro-fosfaat complex zou te verwaarlozen zijn [3].

Apparatuur

De invloed van het gehalte aan orthofosfaat op de ontijzering is onderzocht door aan belucht grondwater boven het filter gedurende ca. twee uur van de looptijd een oplossing van natriumfosfaat te doseren en het ijzergehalte van het filtraat te bepalen.

Het grondwater is praktisch gereduceerd. Als filter dient een proeffilter met een diameter van 19 cm en een zandbed van 1,75 m zand 1,25 - 1,75 mm.

De filtratiesnelheid bedraagt 17 m/h en is ingesteld m.b.v. een flowmeter.

De verblijftijd van het water boven het zand kan worden gekozen op 63 of 170 sec. afhankelijk van de geopende overstort.

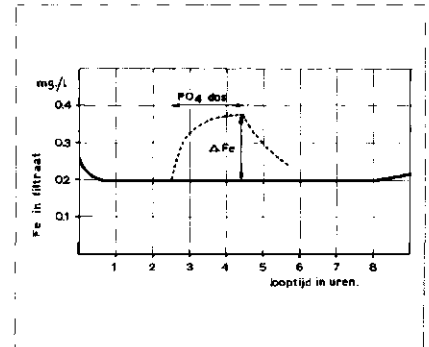
Het filter is gedurende ca. drie maanden ingewerkt en wordt elke 24 uur gespoeld. Na 2½ uur looptijd wordt de fosfaats dosering gestart en na 4½ uur gestopt, zie afb. 1. Het filter blijft verder tot de volgende morgen in bedrijf. Het effect van de fosfaats dosering op de ontijzering is bepaald uit de bemonstering vóór de start van de dosering, vóór de stop van de dosering en na ca. 7 uur looptijd als het effect van de dosering is gepasseerd. Het filter ontijzert met geringe fluctuaties tot op 0,2 mg/l.

Korte analyse van het beluchte ruwwater:

ferro	3,8 - 4,3	mg/l
mangano	0,22	mg/l
orthofosfaat	0,50	mg/l
HCO ₃	1,2	maeq/l
hardheid (tot)	1,8	maeq/l
zuurstof	6,5	mg/l
K Mn O ₄ verbr.	12	mg/l

Waarnemingen

Het effect van de fosfaats dosering (ΔPO_4) bij een vrijwel konstante pH van ca. 7 en een temperatuur van 11 °C op de ontijzering van het beluchte grondwater wordt aangeduid met (ΔFe). Het mogelijke effect van de natuurlijke hoeveelheid fosfaat schuilt in de filterresultaten zonder de dosering. (ΔFe) is dus de verhoging van het gehalte aan



Afb. 1.

ijzer in het filtraat t.o.v. de gehalten vóór en geruime tijd ná de dosering.

De vorming van het ferrofosfaatcomplex zou verwaarloosbaar zijn, daarentegen kan de vorming van het ferrifosfaatcomplex wel in belangrijke mate een rol spelen. De neiging tot vorming van colloïdaal oplosbare complexen neemt toe met oplopende fosfaatconcentraties en konstant ijzergehalte bij sterk verdunde oplossingen. De invloed van de verhoging van de ferri-concentratie is gering [3].

De complex gebonden niet filtreerbare hoeveelheid ijzer stellen we afhankelijk van het gehalte aan fosfaat, c.q. gedoseerd fosfaat. Bij de grote overmaat aan ferri in het filter en het grote adsorptieoppervlak wordt volledige adsorptie aangenomen. Onder de omstandigheden blijkt een dosering van 0,3 mg/l orthofosfaat geen meetbaar effect te sorteren. Uitswisselingsreacties kunnen in het algemeen adequaat door de adsorptie isotherm van Freundlich worden beschreven. Volgens Pöpel [4] is dit van toepassing op de fosfaateliminatie uit water m.b.v. metaalionen.

Onderstaande vergelijking is afgeleid:

$$\frac{P_b - P_e}{P_b} = k_1 + K' \log (Fe) (H) \quad (1)$$

P_e en P_b : resp. molaire begin- en eindconcentratie van de fosfaten
 Fe : toegevoegde molen ijzer

In de formule van Freundlich $x/m = k c^{1/n}$ zijn k en $1/n$ konstanten en is c de eindconcentratie oftewel het niet geadsorbeerde deel van de stof.

Bij toepassing van de formule in het gestelde doel, analoog aan lit. 4 en op grond van „the mechanism of filtration is coagulation” [5], is c het wel geadsorbeerde doch niet filtreerbare deel van het fosfaat resp. ijzer.

TABEL I - Rangschikking volgens afnemend gehalte aan fosfaat.
Bron: Statistisch overzicht der waterleidingen.

Bedrijf/p.s.	Statis- tiek nr.	ijzer		
		ruw	rein (max)	fosfaat (max)
Voorschoten	122.1	0,87	0,37	4,1
Vlierden	152.8	6,0	0,49	2,9
Buren	4.1	0,9	0,12	1,04
Wassenaar	126.1	0,85	0,42	0,95
Hollum	4.3	0,22	0,10	0,78
Vlieland	4.10	0,49	0,14	0,74
Deventer	12.2	0,42	0,08	0,48
Haaren	152.3	0,82	0,08	0,39
Lexmond	65.1	0,56	0,10	0,37
Monster	127.1	0,45	0,20	0,25
Heytgracht	160.2	< 0,10	0,05	0,24
Hoensbroek	174.4	0,55	0,06	0,23
Veenendaal	47.1	0,33	0,17	0,20
Diepenveen	18.4	0,44	0,10	0,18
Genderen	150.1	0,97	0,10	0,14
Eibergen	28.3	6,1	0,06	0,06
Harfsen	28.4	2,2	0,06	0,06
Ruinerwold	8.4	7,1	0,09	0,03
Heerenveen	4.2	15,6	0,07	0,03

TABEL II - Verslechtering van de ontijzering t.g.v. de dosering van trinatriumfosfaat. Normale ontijzering tot op 0,2 mg/l.

63 sec.		170 sec.	
ΔPO_4 mg/l	ΔFe mg/l	ΔPO_4 mg/l	ΔFe mg/l
0,3	0,01	0,3	0,01
0,3	0,04	0,3	0,06
0,3	0,01	0,3	0,01
0,3	0,02		
0,3	0,01		
0,6	0,06	0,6	0,06
0,6	0,11	0,6	0,11
0,6	0,05	0,6	0,12
0,6	0,05		
1,2	0,12	1,2	0,16
1,2	0,21	1,2	0,09
1,2	0,18	1,2	0,16
1,2	0,21		
1,2	0,17		
1,2	0,15		

$$(\Delta PO_4) = k' (\Delta Fe)^{1/n} \quad (2)$$

Hierbij zijn konstant de pH en het gehalte aan ijzer. Zoals reeds gezegd is tot een dosering van 0,3 mg/l fosfaat het effect op de ontijzering nihil. Er is dus aanleiding om aan te nemen dat onder de omstandigheden een bepaalde verhouding Fe/PO₄ moet worden bereikt om een verslechtering van het filtraat te verkrijgen. Of bij elk ijzergehalte zou het fosfaat tot een bepaalde concentratie geen invloed uitoefenen op de ontijzering. In dit geval ligt de grens bij Fe/PO₄ = 5 (gewichtsverhouding). Dit is eveneens voorwaarde voor formule 2.

De waarnemingen zijn wiskundig verwerkt. Uit de logwaarden zijn berekend de regressiecoëfficiënt b (= 1/n) en de konstante k'. Direkt zijn berekend de correlatiecoëfficiënt R, de standaardafwijking S en de relatieve standaardafwijking Sr (Sr = S/x · 100 %). Ter betere bepaling van het nulpunt zijn de berekeningen herhaald onder weglating van $\Delta PO_4 = 0,3$.

Bevestigd wordt dat de grens vrijwel ligt bij Fe/PO₄ = 5 (afb. 3).

$$\log (\Delta PO_4) = \log k' + \frac{1}{n} \log (\Delta Fe) \quad (3)$$

Een correlatiecoëfficiënt van +1 wil zeggen dat er een evenredige afhankelijkheid bestaat tussen de gekozen variabelen, een correlatiecoëfficiënt gelijk aan 0

wil zeggen dat er geen verband bestaat tussen de variabelen.

Afb. 2 toont dat het verloop van de curven vrijwel kwadratisch is.

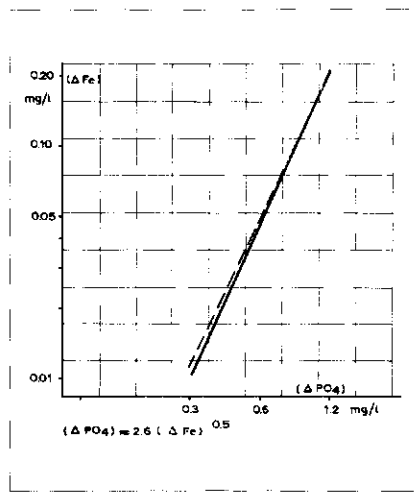
In afb. 3 zien we dat voor het onderzochte grondwater bij Fe/PO₄ < 5 het ijzergehalte van het eerstfiltraat oploopt. Er is niet onderzocht of dit ijzer met een nafiltraat is te verwijderen.

Konklusies

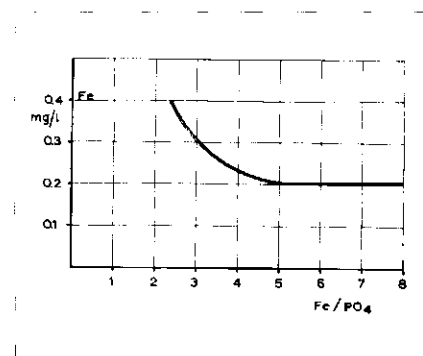
IJzer blijkt, ook als het colloidaal aanwezig is in het water, in het algemeen door filtratie te verwijderen, mits de deeltjes een lading hebben die tegengesteld is aan het filtermateriaal. Zand heeft in het pH gebied van 5 tot 9 een negatieve lading. Rond het iso-elektrische punt is een effectieve filtratie eveneens mogelijk. Lit. 6 citaat: „fosfaationen blijken in geringe hoeveelheden toegevoegd een zeer markante invloed uit te oefenen op de ligging van het vlokgebied. Hier wordt een duidelijke verschuiving van het gehele vlokgebied naar lagere pH-waarden geconstateerd”.

Beschouwen we afb. 4 [6] nogmaals dan zien we dat een toevoeging van 1 ppm fosfaat (Fe/PO₄ = 11) tot gevolg heeft dat het vlokgebied (= filtratiegebied) in de ondergrens wordt verbreed tot pH 6. De bovengrens daalt in geringe mate. Een toevoeging van 3 ppm fosfaat (Fe/PO₄ = 3,66) drukt het vlokgebied in tot een smal gebied tussen pH 6,3 - 6,8.

Boven pH 6,8 heerst het negatieve solgebied en zal bijgevolg de ontijzering slechter verlopen. In tabel I hebben tenminste alle watersoorten boven Diepen-



Afb. 2.



Afb. 3.

veen een ijzer-fosfaat verhouding die ongunstiger is dan genoemde 3,7 en een pH > 7, met uitzondering van Vlierden, pH 6,8. Voor het onderzochte water blijkt de bovengrens te liggen bij Fe/PO₄ = 5 als de pH = 7.

Konkluderend zouden we willen stellen dat de kans op minder volledige ontijzering toeneemt met oplopende gehalten aan fosfaat bij pH > 6,8. In hoeverre een betere ontijzering wordt verkregen in het pH gebied 6,3 - 6,8 is niet onderzocht. In dit verband echter wordt de ervaring, dat een zwakke beluchting, d.i. een minder sterke ontzuring, voor enkele watersoorten tot betere resultaten voert, plausibel. Het verdient aanbeveling in het statistisch overzicht der waterleidingen het gehalte aan fosfaat van het ruwwater op te nemen.

Samenvatting

Het statistisch overzicht der waterleidingen toont aan dat hogere gehalten aan fosfaat in het reinwater in het algemeen gepaard gaan met slechtere ontijzering. Voorfiltratie met een snelheid van 33 m/h over een actief zandfilter geeft een fosfaatreductie te zien van 0,5 tot < 0,1 mg/l (Fe/PO₄ = 8; pH ca. 7). Onderzoek

Afb. 4.

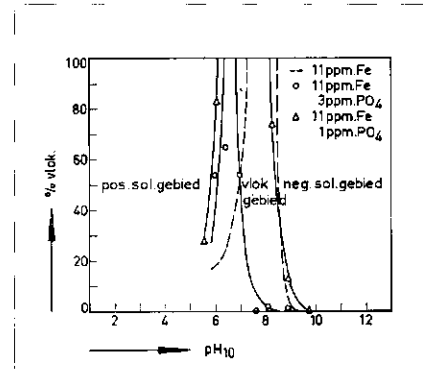


Fig. III.7 Oxydatie, hydrolyse en coagulatie van een ferrochlorideoplossing waaraan 3 resp. 1 p.p.m. fosfaat-ion is toegevoegd (als natriumfosfaat)

TABEL III - Verband tussen fosfaaddosering en verslechtering van het filtraat bij de ontijzering van grondwater. Correlatiecoëfficiënt en standaardafwijking.

t	PO ₄	R	S	Sr
63	0,3 : 0,6 : 1,2	(ΔPO_4) = 2,62 (ΔFe) ^{0,50} + 0,94	0,02	21,5
	0,6 : 1,2	= 3,00 (ΔFe) ^{0,55}		
170	0,3 : 0,6 : 1,2	= 2,74 (ΔFe) ^{0,53} + 0,80	0,06	65,3
		= 2,07 (ΔFe) ^{0,44}		