

Fosfaatverwijdering met ferrichloride; een proef op praktijkschaal op de rioolwaterzuiveringsinrichting Amsterdam-West

1. Inleiding

Om inzicht te krijgen in de consequenties van fosfaatverwijdering * uit het rioolwater, dat door de drie rioolwaterzuiveringsinrichtingen van Amsterdam gezuiverd wordt, werd besloten een proef op praktijkschaal te doen.

Er werd gekozen voor simultane precipitatie, omdat dit systeem technisch eenvoudig is en de investeringskosten van de proef laag houdt.

Als precipitatiemiddel is 40 % ferrichloride gebruikt (geen beitszuur).



IR. L. P. SAVELKOUL
hoofd onderafdeling
Chemie en Technologie
Dienst der Publieke Werken van
de gemeente Amsterdam, afd.
Rioolring en Waterversing



ING. A. P. M. WIND
mededewerker onderafdeling
Chemie en Technologie
Dienst der Publieke Werken van
de gemeente Amsterdam, afd.
Rioolring en Waterversing

Hoewel er elders veel onderzoek naar dit systeem is geweest [1 t/m 6], is er weinig bekend over de gevolgen van invoering van dit systeem in de praktijk. De doelstelling van dit onderzoek was het vaststellen van een eventuele toename van de massa- en volumestromen en technisch onderzoek naar de wijze van dosering.

De onderstaande aspecten waren bepalend voor de opzet van het proefprogramma:

- de benodigde hoeveelheid ferrichloride;
- de plaats van dosering;
- variabele dosering over een etmaal;
- het effect t.a.v. het actief-slib;
- de toename van de massa- en volumestromen;
- de invloed op de gisting;
- de samenstelling van het effluent;
- de introductie van zware metalen in het effluent en het uitgestig slib.

Veel aandacht is besteed aan de keuze van de rioolwaterzuiveringsinrichting waarop de experimenten gedaan zouden worden. Daarbij is uitgegaan van de volgende criteria:

- de inrichting moet als representatief beschouwd kunnen worden voor de andere inrichtingen van Amsterdam;
- er moet een referentie aanwezig zijn;

* In het verdere verloop van dit artikel wordt altijd totaal-fosfaat bedoeld, uitgedrukt als P, tenzij anders vermeld wordt. Dit omvat de P als poly- en orthofosfaat, en de organisch gebonden P.

- de inrichting moet volledig gescheiden werken van de referentie;
- het water waarmee de inrichting en de referentie worden gevoed moet van identieke kwaliteit zijn;
- de inrichting moet niet te groot zijn in verband met de kosten.

De keuze is gevallen op een deel van rioolwaterzuiveringsinrichting-West, omdat deze aan de meeste voorwaarden voldeed.

2. De proefneming

De rioolwaterzuiveringsinrichting-West bestaat onder meer uit drie actief-slibinstallaties: een kleinere installatie waarop de proef is verricht en twee grotere installaties welke tesamen als referentie hebben gediend. In afb. 1 is de situatie van de kleine installatie tijdens de proef schematisch weergegeven. Tevens zijn daar enige gegevens vermeld teneinde een indruk van de omvang van deze installatie te krijgen. Het aërobe biologisch gedeelte van de installatie is een laagbelaste actief-slibinstallatie waarvan de stroming een propstroomkarakter heeft.

Een deel van de actief-slibinstallatie wordt gebruikt om het retour-slib voor te beluchten, de zogenaamde reactivering. De beluchting vindt plaats door middel van perslucht en Brandolbuizen.

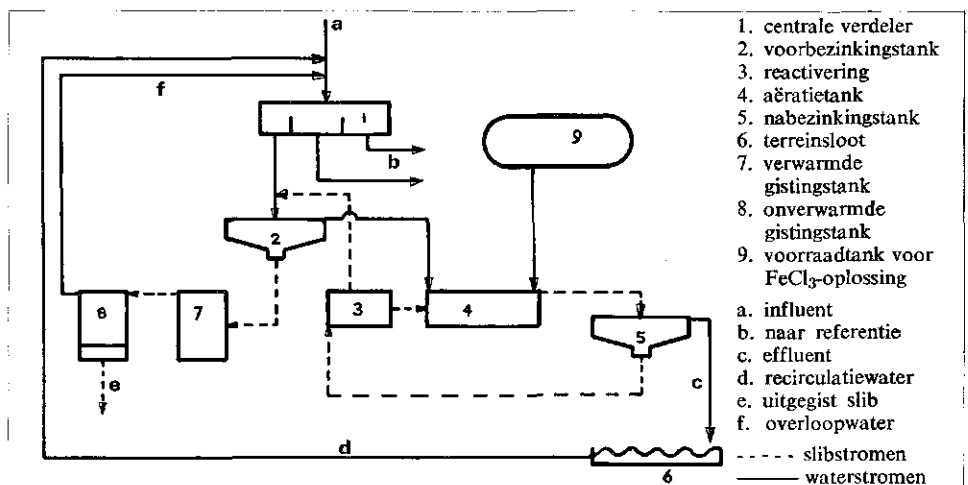
De anaërobe slibgisting voor dit gedeelte van de installatie bestaat uit één verwarmde gistingstank en 4 onverwarmde tanks.

2.1. Technische uitvoering

In de bestaande situatie waren de spuislibstromen van de beproefde installatie en de referentie niet gescheiden. Deze spuislibstromen werden gescheiden door in de betreffende aëratietanks dompelpompen aan te brengen die het spuislib naar de bijbehorende voorbezinkingstanks pompten. Een volledige scheiding van de beproefde installatie en de referentie was niet mogelijk, omdat scheiding van het overloopwater van de verschillende gistingstanks van de rioolwaterzuiveringsinrichting-West niet op een eenvoudige wijze uitvoerbaar was. Het overloopwater van al de gistingstanks van rioolwaterzuiveringsinrichting-West werd gemengd met het influent. Uit een oriënterend onderzoek was gebleken, dat de invloed van dit overloopwater op het fosfaatgehalte van het influent slechts gering was. Tijdens de proef bedroeg de hoeveelheid fosfaat in het gezamenlijke overloopwater ca. 3 % van de totaal aangevoerde hoeveelheid fosfaat in het influent. Voordat de proef van start ging bedroeg de hoeveelheid fosfaat in het overloopwater eveneens 3 % van dat in het influent.

Verder dient vermeld te worden, dat het effluent van de installatie waarop de proef werd verricht, tijdens de uren waarop de hoeveelheid influent van de rioolwaterzuiveringsinrichting-West klein was, diende als recirculatiewater voor de totale installatie, hetgeen een zekere beïnvloeding van de referentie tot gevolg had. Dit recirculatie-

Afb. 1 - Processchema van de kleine installatie tijdens de fosfaatverwijdering.



Gegevens:

inhoud reactivering	1450 m ³
inhoud aëratietank	2200 m ³
(totale inhoud van de referentie 14600 m ³)	
Jaargemiddelden voor de installatie waarop de proef verricht is (over 1975):	
water aanvoer	8000 m ³ /d
BZV aanvoer	1650 kg/d
totaal-P aanvoer	150 kg/d
slibbelasting 0,07 kg BZV/kg ds . dag	
verblijftijd in de verwarmde gistingstank	27 dagen

TABEL I - Het gevolgde tijdschema.

datum start	datum eind	periode nr.	plaats van dosering	dosering FeCl ₃ 40 gew. % in l/uur	opmerkingen
28- 7-75	18- 8-75	0	—	0	bepaling nul-niveau
19- 8-75	8- 9-75	1	begin aëratietank	75	constante dosering
9- 9-75	23- 9-75	2	begin aëratietank	50	constante dosering
24- 9-75	7-10-75	3	begin aëratietank	25	constante dosering
8-10-75	21-10-75	4	eind aëratietank	25	constante dosering
22-10-75	4-11-75	5	eind aëratietank	50	constante dosering
5-11-75	24-11-75	6	eind aëratietank	75	constante dosering
25-11-75	5-12-75	7	eind aëratietank	57	variabele dosering
6-12-75	16-12-75	8	eind aëratietank	52	variabele dosering
17-12-75	23-12-75	9	eind aëratietank	47	variabele dosering
24-12-75	18- 1-76	10	eind aëratietank	40	variabele dosering
19- 1-76	29- 2-76	11	—	0	bepaling nul-niveau

water bevatte tijdens de proefperiode ca. 1,7 mg Fe³⁺/l in plaats van normaal 0,1 mg Fe³⁺ en de fosfaatvracht van de referentie nam als gevolg van de verminderde fosfaatconcentratie in het recirculatiewater af met ca. 4 %.

Het precipitatie-middel werd opgeslagen in een voorraadtank van kunststof met een inhoud van 30 m³ en werd via een vuilvanger en een vlotterbak met behulp van een membraandoseerpomp en een slang met nylon inleg naar de aëratietank gepompt. In het doseersysteem waren verder twee drukhoud-ventielen en een drukvat opgenomen. Deze apparatuur diende als veiligheid bij verstoppingen en als een voorziening die er voor zorgde dat de pomp tegen een constante druk pompte.

2.2. Programma

In tabel I is het tijdschema opgenomen. Daaruit blijkt, dat vóór en na de dosering met FeCl₃ de installatie telkens enige weken bemonsterd werd ter bepaling van het 'nulniveau' van onder andere de fosfaatstromen.

De beproevingstijd met de dosering van FeCl₃ was onderverdeeld in perioden, die elk ca. twee weken duurden. Gedurende drie perioden vond dosering plaats aan het begin van de aëratietank; bij 7 perioden aan het eind van de aëratietank.

Bij de eerste 6 perioden werd verder de hoeveelheid van de dosering aan FeCl₃ tussen elke periode gewijzigd, maar deze dosering bleef binnen de periode constant (zie tabel I). Bij 4 periodes werd daarentegen een variabele dosering toegepast, door de hoeveelheid FeCl₃ globaal te doseren naar rato van de hoeveelheid influent. De doseersnelheid werd hiertoe drie maal per etmaal aangepast door middel van 3 schakelstanden van de doseerpomp. Het influent en het effluent werden tijdproportioneel bemonsterd. Van het overloopwater uit de koude gistingstanks en van het vers slib werden vijf maal per week en

van het spuislib en het actiefslib twee maal per week steekmonsters genomen.

3. Resultaten

3.1. De fosfaatverwijdering in relatie tot de gebruikte hoeveelheid FeCl₃

De gebruikte hoeveelheid FeCl₃ is uitgedrukt in de molverhouding Fe/P waarbij het P-gehalte in het voorbezonden water genomen wordt. Het verband tussen de molverhouding Fe/P en de totaal P-reductie in het effluent ten opzichte van het influent is in beeld gebracht in afb. 2.

De grafiek is verkregen uit een aantal fosfaatbalansen over de gehele rioolwaterzuiveringsinrichting voor de diverse proefperiodes. Bij een dosering zoals geschied is gedurende de periodes 5 en 6, waarin gewerkt werd met een Fe/P-molverhouding

TABEL II - De fosfaatverwijdering over de verschillende periodes.

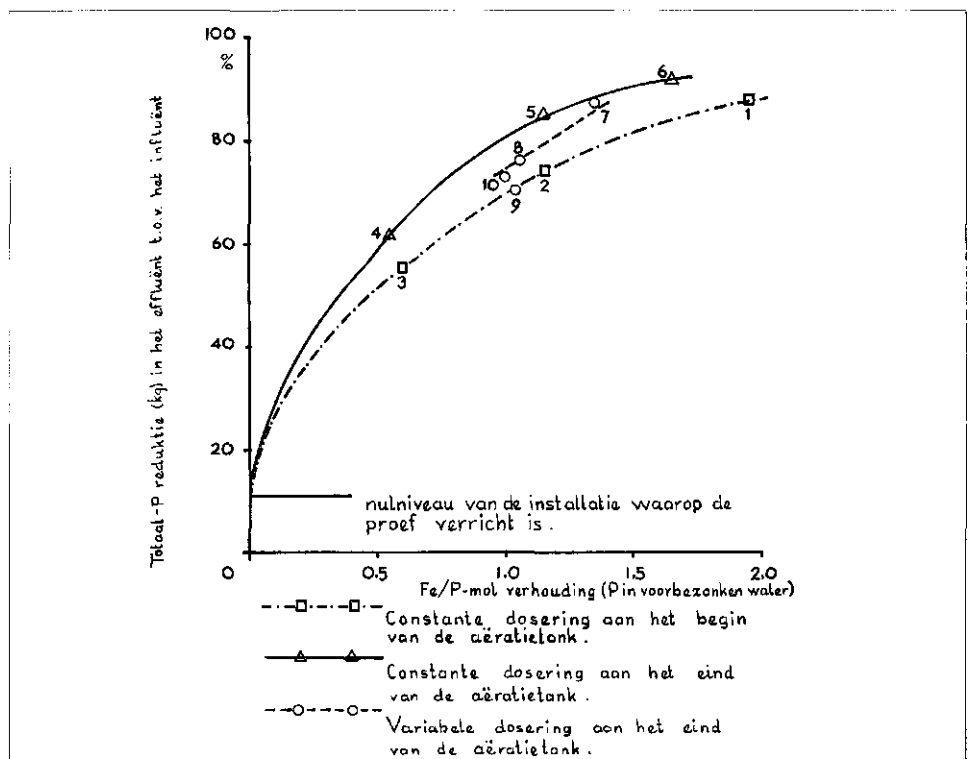
periode nr.	dosering mg Fe ³⁺ /l (periode-gemidd.)	verwijderingspercentage (%)	P-totaal in influent mg/l	P-totaal in effluent mg/l
0	0	10	17,6	15,6
1	57	87	13,1	1,7
2	33	75	16,8	4,2
3	17	56	16,1	7,4
4	18	62	17,3	6,7
5	36	84	22,6	3,8
6	46	92	14,7	1,3
7	33	85	12,0	1,9
8	33	76	7,9	1,9
9	29	73	8,7	2,4
10	25	74	12,5	3,3
11	0	12	14,2	12,6

van 1,18 à 1,73 wordt een fosfaatreductie bereikt van 84 % à 92 %. Wil men een fosfaatreductie van meer dan 92 % bereiken, dan moet de Fe/P-molverhouding aanzienlijk groter worden. In tabel II wordt het verloop van de totaal P-verwijdering over de verschillende periodes gegeven.

3.2. Plaats van de dosering

Uit afb. 2 valt op te maken, dat bij dosering aan het eind van de aëratietank bij gelijke fosfaatreductie met een lagere Fe/P-verhouding kan worden volstaan dan bij dosering aan het begin van de aëratietank. Bijv.: bij een P-reductie van 85 % zal bij dosering aan het eind van de aëratietank

Afb. 2 - Totaal-P-reductie in effluent t.o.v. influent bij verschillende Fe/P-molverhoudingen.



gewerkt moeten worden met een Fe/P-molverhouding van 1,13 en bij dosering aan het begin van de aëratietank met een Fe/P-molverhouding van 1,78.

3.3. Variabele dosering

Gedurende de periodes 7 t/m 10 is een dosering toegepast waarbij de hoeveelheid precipitatiemiddel werd aangepast aan de variatie over een etmaal van de hoeveelheid influent.

Gedurende de periodes 7, 8 en 9 is er met drie standen van de dosering en gedurende de periode 10 met twee standen gewerkt. Overdag, van 10.00 tot 20.00 uur werd er 2 à 3 keer zoveel gedoseerd als 's nachts. De dosering werd ingesteld met behulp van schakelklokken.

Het variabel doseren geeft vrijwel hetzelfde resultaat als de constante dosering. Deze constatering betreft dan de onderzochte hogere doseringen met een dosering telkens op het eind van de aëratietank. Dit leidt tot de veronderstelling, dat bij een constante dosering het eventueel tijdens de nachtelijke uren teveel gedoseerde ijzerchloride opgeslagen werd in het actief-slib en gedurende de zwaarder belaste dag alsnog benut werd.

3.4. Het effect ten aanzien van het actief-slib

Tijdens de proefname was er wat de BZV-redukatie betreft niet of nauwelijks sprake van een meetbare invloed. Deze lag met en zonder FeCl_3 -dosering rond de 94 %. Ook bij de nitrificatie zijn er geen opvallende veranderingen geconstateerd. Wel was er sprake van een aanzienlijke toename van de gloeirest van het actief-slib, die verklaard kan worden door een groter bestanddeel anorganische stof bestaande uit FePO_4 . Hiermee zal rekening moeten worden gehouden, als de actief-slibinstallatie gestuurd wordt op slibbelasting. Tijdens de proef werd het drogestofgehalte zodanig ingesteld dat de concentratie van de organische stof hetzelfde was als vóór de proef. Dankzij een verlaging van de slibindex is de bezinking (ml/l) ondanks de verhoging van het drogestofgehalte ongeveer gelijk gebleven.

In tabel III wordt een karakteristiek van het actief-slib gegeven over de periodes 2 t/m 9.

TABEL III - Karakteristiek van het actief-slib met en zonder FeCl_3 -dosering.

	met FeCl_3	zonder FeCl_3
Droogrest (g/l)	3,8	2,1
Bezinking (ml/l)	165	174
Slibindex (ml/g)	46	79
Gloeirest (% van de droogrest)	44	16

3.5. Toename massa- en volumestromen ten opzichte van de referentie

Om een inzicht te krijgen in deze toename is over het tijdvak 22/10 t/m 24/11 (= periode 5 en 6) voor het verse slib en het spui-slib het gemiddelde berekend van de massa- en volumestromen.

Voor het uitgegiste slib is hetzelfde gedaan, maar over een langere tijd, nl. de periodes 3 t/m 9, in verband met de vertraging als gevolg van de lange verblijftijd in de gistingstank (27 dagen).

De resultaten hiervan staan in tabel IV.

TABEL IV - Toename van massa- en volumestromen in % (gerelateerd aan referentie).

	toename volumestroom	toename massa-stroom van de droge stof	toename massa-stroom totaal-P
vers slib	10	24	226
spuislib	2	57	264
uitgegist slib	13	40	112

Daaruit blijkt dat de volumestromen praktisch niet toenemen. Wel wordt een aanzienlijke toename van de massastromen in kg droge stof per etmaal gevonden; dit is hoofdzakelijk het gevolg van de toename van het anorganisch bestanddeel.

3.6. Invloed op de gisting

Indien bij de gisting het vetzuurgehalte als maatgevend voor een juiste werking wordt beschouwd, was in dit opzicht geen enkele nadelige invloed waar te nemen. Ook is gebleken, dat ondanks de aanzienlijke toe-

name van de fosfaatstroom naar de gisting, de fosfaatstroom in het overloopwater van de koude gistingstank afnam (zie afb. 3), hetgeen overeenkomt met de bevindingen van de fosfaatverwijderingsproef van het RIZA uitgevoerd in Elburg [1].

Aldus blijkt de vrees van sommige onderzoekers dat in het anaëroob systeem van de gisting het driewaardig ijzer tot tweewaardig ijzer zou worden gereduceerd (waarbij oplosbaar fosfaat wordt gevormd) ook door dit onderzoek niet bevestigd te worden. De hoeveelheid totaal-P in het uitgegiste slib was minder dan de toegevoerde hoeveelheid totaal-P in het verse slib (zie afb. 3). Het is niet uitgesloten dat dit tekort aan totaal-P zich opgehoopt heeft in uitgezakt slib in de gistingstank.

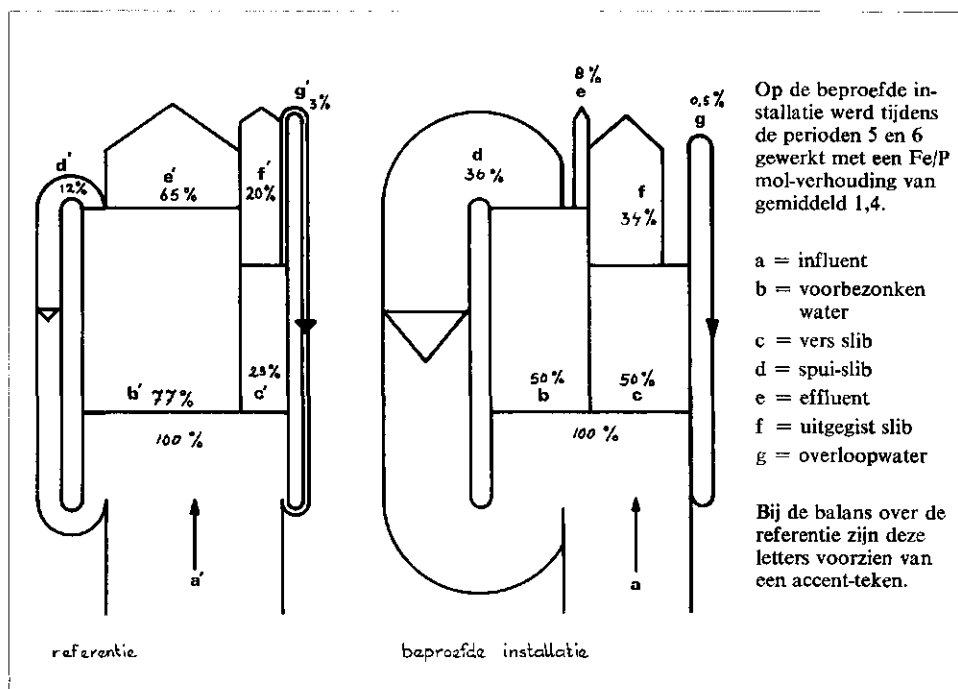
3.7. Samenstelling van het effluent

Door de dosering van FeCl_3 was te verwachten dat het ijzer- en chloridegehalte in het effluent zou stijgen. Het ijzergehalte in het effluent nam in de periodes 5 en 6 toe van 0,1 tot 1,7 mg/l. Het chloridegehalte steeg met 70 mg/l, van 250 mg/l tot 320 mg/l. Het gehalte aan totaal-P daalde van 15,8 tot 2,1 mg/l en de pH vertoonde een daling van 7,6 à 8,0 tot 7,2 à 7,3. Het totaal-fosfaatgehalte in het effluent over de verschillende proefperiodes is reeds gegeven in tabel II.

3.8. De introductie van zware metalen in het effluent en uitgegist slib

Het precipitatiemiddel bevatte naast FeCl_3 nog zware metalen zoals chroom, koper, zink en in geringe mate cadmium. Bij de

Afb. 3 - Fosfaatbalans.



TABEL V - Concentraties aan zware metalen in het effluent en uitgegist slib vóór de proef en daarbij de maximale theoretische verhoging van de zware metalen berekend uit de gedoseerde hoeveelheid precipitatiemiddel over de perioden 5 en 6.

	Cr	Cu	Zn	Cd
in precipitatiemiddel (mg/l)	9,0	11,9	30,3	< 0,2
concentratie van het metaal in het effluent vóór proefneming ($\mu\text{g/l}$)	< 10	20	70	< 1
max. theoretische concentratieverhoging van het metaal in het effluent t.g.v. dosering van het precipitatiemiddel ($\mu\text{g/l}$)	1,8	2,4	6,1	0,1
concentratie van het metaal in het uitgegiste slib vóór de proefneming (mg/l)	1,4	18	42	—
max. theoretische concentratieverhoging van het metaal in het uitgegiste slib t.g.v. dosering van het precipitatiemiddel (mg/l)	0,3	0,4	1,0	0,1
IMP (75 - 79)				
Voorlopige grenswaarde oppervlaktewater ($\mu\text{g/l}$) IMP	50	< 50	200	< 5
streefwaarde oppervlaktewater ($\mu\text{g/l}$)	—	< 10	10	< 1

aanvang van de proef werd een produkt aangeboden waarin de concentraties aan zware metalen sterk varieerden en bovendien veel te hoog waren.

Na onderhandeling met de leverancier werd een beter produkt aangeboden, met concentraties zoals in tabel V staan aangegeven. In tabel V staan tevens de normale gehalten vóór de proef aan zware metalen in effluent en uitgegist slib met daarbij de theoretische verhogingen daarvan door FeCl₃-dosering. Bij de berekening van deze theoretische verhoging in het effluent is ervan uitgegaan, dat de extra hoeveelheid zware metalen geheel in het effluent zou komen en van de theoretische verhoging in het uitgegist slib, dat de extra hoeveelheid in zijn geheel in het uitgegist slib terecht zou komen. Het zijn dus theoretisch maximaal mogelijke verhogingen. Deze berekende concentratieverhogingen zijn zo laag, dat zij met een atoomabsorptie-spectrofotometer niet te detecteren zijn. Er werd dan ook geen verschil gevonden bij de analyses.

Verder zijn in de tabel opgenomen de voorlopige grenswaarden en streefwaarden voor oppervlaktewater zoals die worden aangegeven in het Indicatief Meerjarenprogramma (1975-1979). Ondanks de FeCl₃-dosering blijken alle gehalten onder de voorlopige grenswaarde voor oppervlaktewater te blijven.

4. De fosfaatbalans

In afb. 3 is de fosfaatbalans opgenomen over de periodes 5 en 6 van de beproefde installatie en van de referentie.

Hierin stelt 100 % de massa-stroom voor, welke naar de voorbezinkingstanks gaat bestaande uit de fosfaatstroom in het influent, spui-slib en overloopwater uit de koude gistingstanks.

5. Kostprijs

Bij een P-verwijdering van 90 % zijn de chemicaliënkosten f 5250,— per ton verwijderd totaal-P. Indien onder dezelfde omstandigheden als tijdens deze proefneming op

de Amsterdamse rioolwaterzuiveringsinrichtingen fosfaat verwijderd zou worden, zou dit voor de gemeente Amsterdam betekenen f 4,70 per inwonerequivalent. Dit bedrag moet verhoogd worden met de jaarlijkse kosten, die voortvloeien uit investering, bediening en onderhoud; deze worden geschat op f 1,— per i.e. Per i.e. komen de kosten voor fosfaatverwijdering dan op f 5,70 (bij FeCl₃ als precipitatiemiddel); prijsniveau 3e kwartaal 1975.

6. Conclusies

— Een fosfaatverwijdering tot 90 % met ferrichloride is technisch zeer wel mogelijk.

— Uit het onderzoek is gebleken dat de dosering aan het eind van de aërietetank de beste resultaten geeft en dat variabele dosering aangepast aan de hoeveelheid influent geen gunstig en bij lagere Fe/P-mol-verhoudingen zelfs een ongunstig effect heeft.

— De volumestromen nemen niet of nauwelijks toe. De massastromen zijn wel toegenomen. De grootste toename trad op bij het spuislib.

— Het biologisch proces op de installatie wordt door de ferrichloride dosering niet gestoord. Wel moet bij het sturen van de actief-slibinstallatie rekening worden gehouden met de toename van het anorganisch bestanddeel van het actief-slib.

Literatuur

1. Dirkzwager, A. H., en Karper, R., *Onderzoek inzake de fosfaatverwijdering uit afvalwater te Elburg en Harderwijk*, H₂O (6) 1973, nr. 5, blz. 120-122; H₂O (6) 1973 nr. 9, blz. 212-220; H₂O (6) 1973 nr. 24, blz. 646-652; H₂O (8) 1975 nr. 4, blz. 66-71; H₂O (8) 1975 nr. 19, blz. 380-382.
2. Leumann, P., *Zur Verwendung von Eisenbeize in Kommunalen Kläranlagen*, GWF-Wasser/Abwasser 116 (1975) H. 3 S. 139-141.
3. Thomas, E. A., *Phosphate removal by recirculating iron sludge*, Journal WPCF, Vol. 44, No. 2, February 1972, pp. 176-182.

4. Thomas, E. A. und Rai, H., *Betriebserfahrungen mit Phosphatelimination bei 10 kommunalen Kläranlagen im Kanton Zürich, 1969*, Gaz-Eaux-Eaux usées 50e année 1970, no. 7, 179-190.

5. Wuhmann, R., *Probleme der dritten Reinigungsstufe von Abwässern*, Föderation Europ. Gewässerschutz (FEG), Informationsblatt Nr. 14, Mai 1967.

6. Pöpel, J., *Die Phosphatentfernung als dritte Stufe der Abwasserreinigung*, H₂O (3) 1970, nr. 17, blz. 416 e.v.

