

Efficiënter defosfateren van afvalwater

Inleiding

Ter bestrijding van de eutrofiëring van oppervlaktewater is het in veel gevallen gewenst hierop geloosd afvalwater verder te zuiveren dan gebruikelijk. Deze verdergaande zuivering betreft vooral de fosfor- en stikstofverbindingen.

Fosfaten kunnen grotendeels uit water verwijderd worden door toevoeging van een overmaat van een aluminium- of een ijzerzout, waarbij een ferri- of aluminiumhydroxydefosfaatvlok wordt gevormd. In de meeste inrichtingen voor afvalwaterzuivering kan deze defosfatering worden



DRS. W. DEEN
Akzo Zout Chemie
Nederland BV,
Hengelo (O)

toegepast, waarbij echter extra investeringen nodig zijn voor de opslag en de doseerapparatuur van de corrosieve zoutoplossingen en voor de verwerking van de verhoogde hoeveelheden slib.

Een belangrijke kostenfactor vormen de chemicaliën, die voor een goede defosfatering in overmaat toegevoegd dienen te worden.

In het volgende wordt de aandacht gevestigd op de mogelijkheid deze chemicaliën doelmatiger te gebruiken, waardoor enerzijds de kosten niet onbelangrijk kunnen worden verlaagd, of anderzijds bij gelijkblijvend chemicaliënverbruik tot lagere fosfaatgehalten kan worden gedefosfateerd.

Het proces is niet nieuw; het wordt sinds enige tijd toegepast in een inrichting voor rioolwaterzuivering in de Verenigde Staten. In de betreffende publicatie [1] wordt de theoretische achtergrond niet genoemd; alleen praktische voordelen worden aangevoerd.

Adsorptie

Bij toevoeging van een overmaat Al- of Fe³⁺-zout aan een fosfaathoudende oplossing vormt zich een fosfaat-hydroxydevlok, waarvan de samenstelling bepaald wordt door de pH en de resterende fosfaatconcentratie in de oplossing. Aangevoerd is, dat dit evenwicht generaliserend beschreven kan worden als een adsorptie-evenwicht [4, 5].

Door J. Pöpel [2] is een voor de praktijk aantrekkelijke formule opgesteld, waarin de Freundlich-adsorptie-isotherm en de invloed van de pH op het adsorptie-evenwicht zijn verwerkt.

A. Henriksen [5] beschrijft het evenwicht

met behulp van de Langmuir adsorptie-isotherm.

Voor de beschrijving van het voorgestelde defosfateringsproces zal eveneens gebruik gemaakt worden van de Langmuir-formule. Deze keuze is gebaseerd op de volgende overwegingen:

a. De Langmuir-isotherm voorziet in een maximale capaciteit van het adsorbens en is daardoor theoretisch juister dan de Freundlich-isotherm.

b. Door Lea c.s. [4] is geconstateerd, dat bij lage evenwichtsconcentraties de Freundlich-isotherm belangrijk van de experimentele gegevens afwijkt. Deze afwijking is zodanig, dat ook in dit gebied de Langmuir-isotherm een betere benadering blijkt te zijn.

c. Voor de beschrijving van het voorgestelde proces is de Langmuir-formule beter hanteerbaar dan de Freundlich-formule.

Afgezien zal worden van het incalculeren van de pH-invloed, zodat het volgende alleen geldig is voor processen waarbij de pH constant is.

De algemene vorm voor de Langmuir-isotherm is als volgt:

$$\frac{X}{Q} = \frac{C}{a + bC} \quad (1)$$

waarin:

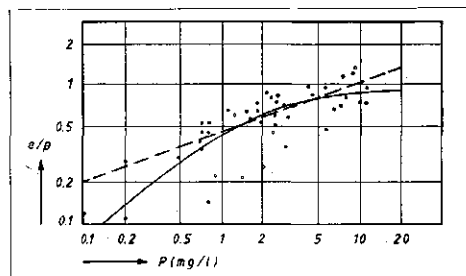
- X de hoeveelheid geadsorbeerd materiaal;
- Q de hoeveelheid adsorbens;
- C de evenwichtsconcentratie van de geadsorbeerde component in de oplossing;
- a en b empirische constanten.

Toegepast op het defosfateringsproces wordt:

- X de vermindering $P_o - P$ van de fosfaatconcentratie in de oplossing;
- Q de per liter oplossing gedoseerde hoeveelheid Al- of Fe³⁺-ion F;
- C de evenwichts PO₄-concentratie P in de oplossing;
- en gaat vgl. (1) over in:

$$\frac{P_o - P}{F} = \frac{P}{a + bP} \quad (2)$$

Afb. 1 - De fosfaatbelading e/β (Mol PO₄/Mol Fe) van het ferrihydroxyde-fosfaatvlok als functie van de evenwichts P-concentratie. Proefresultaten Olst en Emmeloord.



De fosfaatbelading $\frac{P_o - P}{F}$ van het gevormde

vlok, Henriksen's 'molar capacity', is in gewijzigde vorm te schrijven.

Met de notatie van Pöpel:

e de relatieve PO₄-verwijdering $\frac{P_o - P}{P_o}$
 β de molverhouding gedoseerd Al- of Fe³⁺-zout/ingaaend PO₄ = $\frac{F}{P_o}$

is:

$$\frac{P_o - P}{F} = \frac{P_o - P}{P_o} \cdot \frac{P_o}{F} = e/\beta$$

zodat

$$\frac{e}{\beta} = \frac{P}{a + bP} \quad (3)$$

De toepasbaarheid van vgl. (3) op de defosfatering van rioolwater wordt gedemonstreerd door de afgebeelde grafiek (afb. 1).

Hierin zijn weergegeven de resultaten van defosfateringsproeven met FeCl₃ in de inrichtingen voor rioolwaterzuivering te Emmeloord en te Olst, welke proeven in 1974 zijn genomen in samenwerking tussen het Zuiveringschap West-Overijssel en Akzo-Zoutchemie.

De getrokken lijn is de Langmuir adsorptie-isotherm:

$$\frac{e}{\beta} = \frac{P}{P + 1,28} \quad (4)$$

waarin P is uitgedrukt in mg P/l en $\frac{e}{\beta}$ in

mol/mol.

Uiteraard is dit een gemiddelde van ver uiteenlopende waarden; de samenstelling van rioolwater, en dus ook de verhouding orthofosfaat/polyfosfaten wisselt van dag tot dag en soms van uur tot uur. Duidelijk wordt dit gedemonstreerd door de grote spreiding van de meetpunten.

De gestreepte lijn is de Freundlich-isotherm:

$$\frac{e}{\beta} = 0,457 P^{0,351} \quad (4a)$$

Door de grote spreiding in de meetpunten is het niet gemakkelijk uit te maken welke van de beide adsorptie-isothermen men moet prefereren, maar het is toch wel duidelijk dat in het gebied van de lage P-waarden de Langmuir-isotherm de voorkeur verdient.

Voor praktische doeleinden worden de concentraties P_o en P uitgedrukt in mg P/l en F in mg Fe-ion/l.

Vlg. (4) gaat dan over in:

$$\frac{P_o - P}{F} = \frac{P}{2,3 + 1,8 P} \quad (5)$$

Alle verdere berekeningen zullen worden uitgevoerd met de waarden $a = 2,3$ en $b = 1,8$.

Principe van het voorgestelde proces

Verhoging van de efficiëntie van het proces impliceert een verhoging van de fosfaatbelading $(P_0 - P)/F$ van het gevormde vlok.

Deze is 'blijkens onderstaande tabel, zeer sterk van de evenwichtsconcentratie P afhankelijk.

TABEL I - De fosfaatbelading van het fosfaat-hydroxydevlok als functie van de evenwichtsconcentratie P in de oplossing.

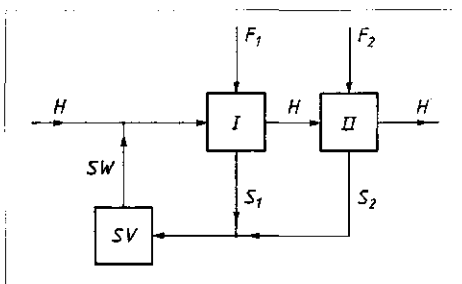
P (mg/l)	$\frac{P_0 - P}{F}$ (mg/mg)
0,1	0,04
0,5	0,16
1	0,24
2	0,34
3	0,39
4	0,42
5	0,44

Om deze reden worden in gedefosfateerde effluënten van inrichtingen voor rioolwaterzuivering zelden fosforgehaltes lager dan 1 mg/l aangetroffen. Voor $P = 1$ mg/l is $e/\beta = 0,44$ mol/mol, zodat $e = 0,88$ bij $\beta = 2$; een bekend gegeven uit de defosfateringspraktijk.

In de techniek bereikt men hoge beladingen van een adsorbens door adsorptieprocessen uit te voeren in meerdere stappen in tegenstroom tussen vloeistof en adsorbens. Wij hebben geconstateerd bij laboratoriumproeven, dat bij toevoeging van een vlok met een lage fosfaatbelading aan een oplossing met een hoog fosfaatgehalte slechts weinig fosfaat wordt geadsorbeerd. Beter resultaten mogen verwacht worden van een in meerdere opeenvolgende trappen uitgevoerde defosfatering, zoals schematisch is weergegeven in afb. 2 voor een tweetrapsproces.

De hoofdstroom H doorloopt achtereenvolgens de bewerkingen I en II en verlaat gezuiverd de inrichting. In plaats van een chemicaliëndosering of in de eerste, of in de tweede bewerking, vindt in het voorgestelde proces de dosering plaats en in de eerste, en in de tweede bewerking (stromen F_1 en F_2). Van beide bewerkingen wordt het slib afgevoerd naar de slibverwerking SV (stromen S_1 en S_2), waarvan het slijkwater SW wordt teruggevoerd.

Defosfateert men nu in de eerste trap van P_0 tot P_1 mg P/l en in de tweede trap van P_1 tot P mg/l, dan verwijdt men uit bewerking I een deel van het fosfaat als een vlok met een hogere fosfaatbelading dan men zou



Afb. 2 - Schema van een tweetrapsinrichting voor waterzuivering gecombineerd met een tweetraps-defosfatering.

verkrijgen door in één stap van P_0 tot P mg P/l te defosfateren.

De totale chemicaliëndosering $F = F_1 + F_2$ is afhankelijk van de waarde van P_1 .

Uitgaande van de Langmuir adsorptie-isotherm kan een optimale P_1 berekend worden, waarvoor de totale chemicaliëndosering minimaal is.

Berekeningen van het defosfateringsproces in meerdere stappen

Vgl. (2) is te schrijven als:

$$F = b(P_0 - P) + a\left(\frac{P_0}{P} - 1\right) \quad (6)$$

Defosfatering in de eerste trap van P_0 tot P_1 en in de tweede trap van P_1 tot P mg/l vereist een chemicaliëndosering:

$$F = b(P_0 - P) + a\left(\frac{P_0}{P_1} + \frac{P_1}{P} - 2\right) \quad (7)$$

$$\frac{\partial F}{\partial P_1} = 0 \text{ levert: } P_1 = \sqrt{P_0 P} \quad (8)$$

terwijl bij substitutie van (8) in (7):

$$F = b(P_0 - P) + 2a\left(\sqrt{\frac{P_0}{P}} - 1\right) \quad (9)$$

Voor een drietrapsproces: defosfateren van P_0 via P_1 via P_2 naar P is:

$$F = b(P_0 - P) + a\left(\frac{P_0}{P_1} + \frac{P_1}{P_2} + \frac{P_2}{P} - 3\right) \quad (10)$$

$$\frac{\partial F}{\partial P_1} = 0 \text{ en } \frac{\partial F}{\partial P_2} = 0 \text{ levert:}$$

$$P_1 = (P_0^2 P)^{1/3} \text{ en } P_2 = (P_0 P_1^2)^{1/3} \quad (11)$$

terwijl bij substitutie van (11) in (10):

$$F = b(P_0 - P) + 3a\left[\left(\frac{P_0}{P}\right)^{1/3} - 1\right] \quad (12)$$

Een goede indruk van de besparingen en de mogelijkheden van het twee- en drietrapsproces geeft tabel II, welke berekend is gebruikmakend van de vergelijkingen (6), (9) en (12) met de constanten $a = 2,3$ en $b = 1,8$.

In deze tabel zijn F_1 , F_2 en F_3 de Fe-doseringen in resp. de eerste, tweede en

derde trap. F is de totale Fe-dosering. Vervanging van een eentraps- door een tweetrapsproces voor de defosfatering van van $P_0 = 12$ mg/l tot $P = 1$ mg/l geeft een besparing van 31 % op de chemicaliënkosten. Deze besparingen zijn groter naarmate P lager is.

De berekening stemt overeen met de resultaten behaald in de inrichting voor rioolwaterzuivering te Escanaba, Michigan, USA [1] waar bij overgang van een eentraps- op een tweetrapsproces het

TABEL II - Berekende defosfateringen volgens het een-, twee- en drietrapsproces.

Type proces	Defosfatering van $P_0=12$ mg/l tot:		
	$P=1$ mg/l	$P=0,5$ mg/l	$P=0,1$ mg/l
Eentraps:			
F (mg/l)	45,14	73,7	295,6
Tweetraps:			
P1 F (mg/l)	3,46	2,45	1,10
F1 F (mg/l)	21,1	26,2	42,5
F2 F (mg/l)	10,1	12,5	24,8
F F (mg/l)	31,2	38,7	67,3
Drietraps:			
P1 F (mg/l)	5,24	4,16	2,43
P2 F (mg/l)	2,29	1,44	0,49
F1 F (mg/l)	15,1	18,5	26,3
F2 F (mg/l)	8,3	9,3	12,6
F3 F (mg/l)	5,3	6,0	9,7
F F (mg/l)	28,7	33,8	48,6

chemicaliënverbruik daalde met 35,5 %. De waarde van het drietrapsproces blijkt uit de derde kolom van tabel II. Met weinig meer dan de hoeveelheid $FeCl_3$ die in het eentrapsproces nodig is voor defosfatering van 12 tot 1 mg P/l bereikt men in het drietrapsproces een eindconcentratie $P = 0,1$ mg/l.

Het is onpraktisch om de doseringen van de chemicaliën vast te stellen aan de hand van steeds achteraf te bepalen fosfaatgehaltes. Bovendien wordt deze methode nog dubieuzer door de steeds wisselende fosfaatgehaltes in het aangeboden rioolwater. Veel praktischer is het om een verdeling van de doseringen over de trappen van het proces van tevoren vast te stellen op grond van het gemiddelde fosfaatgehalte van het influent en het gewenste (of voorgeschreven) fosfaatgehalte in het effluent.

Met behulp van het voorgaande is deze berekening eenvoudig uit te voeren. Voor een tweetrapsproces blijkt dan, dat van de benodigde Fe^{3+} -dosering 65 - 70 % dient toegevoegd te worden aan de eerste-, en 35 - 30 % aan de tweede trap. Bij een drietrapsproces moet 60 - 53 % van het benodigde Fe^{3+} -zout worden toegevoegd aan de eerste trap, 24 - 27 % aan de tweede trap en 16 - 20 % aan de derde trap. Uitgaande van de Freundlich-isotherm (4a) is het eveneens mogelijk twee- en drietrapsprocessen te berekenen.

Deze berekeningen, die numeriek uitgevoerd moeten worden, leverde de volgende afgeronde procentuele verdelingen van de FeCl_3 -dosering over de trappen van het proces:

tweetrapsproces: 60 % in de eerste en 40 % in de tweede trap;

drietrapproces: 50 % in de eerste, 30 % in de tweede en 20 % in de derde trap.

Deze verdelingen verschillen dus weinig van die, berekend uitgaande van de Langmuir-isotherm.

Ook de berekende besparingen op het chemicaliënverbruik stemmen overeen.

Discussie

In het voorgaande aangetoond, dat het verwijderen van fosfaten uit rioolwater aanzienlijk efficiënter kan plaatsvinden door het defosfateringsmiddel — in dit geval FeCl_3 — te doseren in twee of meer gescheiden opeenvolgende operaties in plaats van in één enkele bewerking. Enerzijds kan dit een niet onaanzienlijke besparing opleveren in het chemicaliënverbruik, terwijl anderzijds tot veel lagere fosfaatgehalten gedefosfateerd kan worden zonder dat er sprake is van excessieve chemicaliënkosten en slibproblemen.

Dit is vooral van belang daar waar geloosd wordt op oppervlaktewater met weinig doorstroming, waardoor de gebruikelijke defosfatering tot 1 mg P/l niet voldoende is om de algengroei in het ontvangende water te onderdrukken.

In veel bestaande inrichtingen voor rioolwaterzuivering kan het voorgestelde tweetrapsproces zonder meer worden toegepast. Het doseren van Al- of Fe^{3+} -zouten aan een aantal bewerkingen is bekend en wordt toegepast.

De voorbezinkingstank kan dienen als eerste trap. Een bijkomend voordeel is de verhoogde COD-verwijdering door de vlokkende werking van Al- of Fe^{3+} -zouten, maar een nadeel is de verhoogde slibproductie.

Niettemin wordt soms in een voorbezinkingstank een Al- of Fe^{3+} -zout gedoseerd, vooral om de biologische zuivering van het voorbezonden water te ontlasten [6].

Als tweede defosfateringstrap kan men:

a. Fe^{3+} -zouten doseren in de actief slibinstallatie zoals bij het in de praktijk toegepaste simultaanproces, met dit verschil, dat de Fe^{3+} -dosering slechts 25 - 30 % bedraagt van de hoeveelheid die bij het ééntraps simultaanproces nodig is;

b. Fe^{3+} - of Al-zouten doseren in de nabezinkingstanks na een oxydatiebed. Gemakkelijk kan worden aangetoond dat het recirculeren van effluent, zoals vaak bij oxydatiebedden wordt toegepast, geen

enkele invloed heeft op de totale chemicaliëndosering; deze is slechts afhankelijk van het P-gehalte P_0 in het influent, en van de per tijdseenheid aangevoerde hoeveelheid rioolwater;

c. de dosering plaats doen vinden in de derde bewerking, indien aanwezig, en de tweede bewerking ongemoeid laten.

Ook het defosfateren van oppervlaktewater zal waarschijnlijk minder chemicaliën verbruiken bij overgang van een ééntraps- op een tweetrapsproces.

Het fosfaat in oppervlaktewater verschilt aanzienlijk van dat in rioolwater, zowel in concentratie als in het orthofosfaataandeel. Bovendien wordt oppervlaktewater gedefosfateerd tot zeer lage fosfaatconcentraties. Vgl. (5) zal daarom niet zonder meer toepasbaar zijn.

Bij bewerking van enkele resultaten van de Deltadienst [3] is echter gevonden, dat het verwijderen van orthofosfaat tot concentraties beneden 0,1 mg P/l door middel van FeCl_3 -toevoegingen min of meer juist beschreven kan worden met de Langmuir-isotherm:

$$\frac{P_0 - P}{F} = \frac{P}{0,43 + 2,37 P} \quad (13)$$

Deze formule is gevonden bij eigen laboratoriumproeven met uitsluitend orthofosfaat-houdend water en FeCl_3 als reagens, voor evenwichtsconcentraties P kleiner dan 2 mg/l. Ook de defosfatering van oppervlaktewater kan dus beschreven worden als een adsorptiemechanisme, zodat de uitvoering in meerdere stappen zal leiden tot een lager chemicaliënverbruik. Een extra voordeel is het hoge orthofosfaataandeel van het in oppervlaktewater aanwezige fosfaat.

Bij vergelijking van de formules (5) en (13) blijkt, hoe veel beter orthofosfaat gebonden wordt dan de verzameling van orthofosfaat, polyfosfaten en organisch gebonden fosfaat, die aanwezig is in rioolwater. Vooral bij zeer lange waarden van P verzwakt de invloed van de term bP (vgl. 2) en stijgt de invloed van a. Deze is 2,3 in vgl. (5) en 0,43 in vgl. (13), een verschil van liefst een factor 5.

Voor het verlagen van het orthofosfaatgehalte van 0,2 tot 0,02 mg P/l is de met (13) berekende Fe^{3+} dosering als FeCl_3 4,30 mg/l, in overeenstemming met (3). Voor een tweetrapsfosfatering is de bekende dosering 2,29 mg Fe^{3+} /l, zodat de berekende besparing ruim 45 % bedraagt.

Literatuur

1. Jacke, R. en Rose, M. Water Wast Engng 12 nr. 4 18-22.
2. Pöpel, J. Advances in Water Pollution Research,

Proceedings of the Fourth International Conference, gehouden te Praag 1969, blz. 643-653.

3. Meulen-Lenselink, F. C. van der. Defosfatering en kwaliteitsverbetering van oppervlaktewater met behulp van flocculatiemiddelen. Uitgegeven door de Afdeling Milieu-onderzoek, Deltadienst Rijkswaterstaat.

4. Lea, W. L., Rohlich, G. A., Kalz, W. J. Sewage Ind. Wastes 26 (1954) 261-275.

5. Henriksen, A. Schweiz. Z. Hydrol. 24 (1962) 253-271.

6. Melkerson, K. A. Water Research 7 (1973) 145-158.

