

Fosfaatverwijdering

Inleiding

Gezien de sterk toegenomen belangstelling voor fosfaatverwijdering uit afvalwater lijkt het gerechtvaardigd een vergelijkend onderzoek te doen naar een aantal methoden van P-eliminatie (Simultane en Naprecipitatie). Daar de samenstelling van het afvalwater van plaats tot plaats sterk verschilt en hiermede ook de parameters van de fosfaat-eliminatie kunnen variëren [3] is het vergelijken van resultaten van verschillende methoden van P-eliminatie op verschillende rioolwaterzuiveringsinstallaties een



IR. J. LEENTVAAR
Vakgroep Waterzuivering,
Landbouwhogeschool
Wageningen

discutabele zaak. Men is in de praktijk vrijwel nooit in de gelegenheid om zowel simultane als naprecipitatie naast elkaar te bedrijven en zodoende deze twee processen met elkaar te vergelijken. Alhoewel aan het werken met proefinstallaties op laboratoriumschaal bezwaren kleven, is toch gekozen voor deze wijze van onderzoek om deze twee methoden van fosfaatverwijdering, de invloed van het soort vlokmiddel en de vlokmiddeldosering onderling en ten opzichte van een blanco te kunnen vergelijken.

Literatuur

In de literatuur worden drie methoden van fosfaateliminatie met behulp van chemicaliën onderscheiden: de voor-, de simultane en de naprecipitatie.

De voorprecipitatie is de eerste zuiverings-trap van de geavanceerde fysisch-chemische behandeling van afvalwater. Deze methode is in dit verband niet onderzocht.

De simultane precipitatie heeft t.o.v. de naprecipitatie als groot voordeel de geringe investeringskosten. Volgens Huber [2] zijn de bouwkosten van een rioolwaterzuiveringsinstallatie met naprecipitatie 9 - 12 % hoger dan die van een zuiveringsinstallatie met simultane precipitatie. De andere voor- en nadelen van simultane en navlokkings worden door vele onderzoekers verschillend weergegeven. Thomas [6] vermeldt dat door recirculatie van ijzerfosfaat bevattend actief slib bij het simultane vlokingsproces met een geringere hoeveelheid ijzerchloride kan worden volstaan dan de stoichiometrisch noodzakelijke. Dit is door andere onderzoekers (o.a. Wuhrman [7], Karper en Dirkwager [3]) niet gevonden.

Een zeer belangrijk neveneffect van de fosfaateliminatie uit afvalwater is de

extra COD-verwijdering die kan optreden doordat zwevende deeltjes met de ijzerfosfaathydroxide complexen mee worden gevlokt. Pöpel [5] beschrijft onderzoeken waarbij hij constateert dat bij de simultane behandeling een extra COD-reductie optreedt van 11 % en bij nabehandeling een extra eliminatie van 39 %.

Uit onderzoeken van o.a. Thomas [6] is gebleken dat het slibgehalte bij de simultane precipitatie met behulp van ijzer-III-chloride verdubbelde. Het slibvolume nam echter zeer weinig toe als gevolg van een verbeterde slibindex.

Voor de naprecipitatie kan men ruwweg stellen dat het volume van het chemische slib even groot is als het volume van het actieve slib. Het droge stofgehalte van het chemische slib is echter veel lager dan dat van het biologische slib.

Uit eigen metingen met betrekking tot de slibproductie bij naprecipitatie is gebleken dat deze productie min of meer evenredig is met de stoichiometrische verhouding ijzer : fosfaat. Bij het simultane proces ontstaat een mengsel van chemisch en biologisch slib, zodat deze slibsoorten op dezelfde wijze verwerkt moeten worden. Theoretisch kan men verwachten dat het door ferri-ionen gebonden fosfaat weer gedeeltelijk in oplossing gaat door de reductie van ferri tot ferro. Thomas [6] en Karper en Dirkwager [3] vinden echter geen verhoogd fosfaatgehalte van het slijkwater. Mogelijk is dit een gevolg van het feit, dat de ferro- en fosfaationen weer worden gebonden in een ijzerammonium-

fosfaat complex. Een remmende invloed van het ijzerfosfaathoudende chemische slib op de slijkgisting is nog nooit geconstateerd. De naprecipitatie geeft de mogelijkheid om het chemische en het biologische slib apart te behandelen. Het chemische slib kan dan nog als vlokhulpmiddel, eventueel in combinatie met een polyelektrolyet, bij de ontwatering van het biologische slib worden gebruikt. Het chemische slib is niet volledig hygiënisch betrouwbaar, omdat naast fosfaat ook zwevende stof uit het effluent van de biologische trap wordt gevlokt. Met betrekking tot de slibverwerking is in dit verband geen onderzoek verricht. Voor een algemeen literatuuroverzicht betreffende fosfaateliminatie zie Dirkwager en Karper [1].

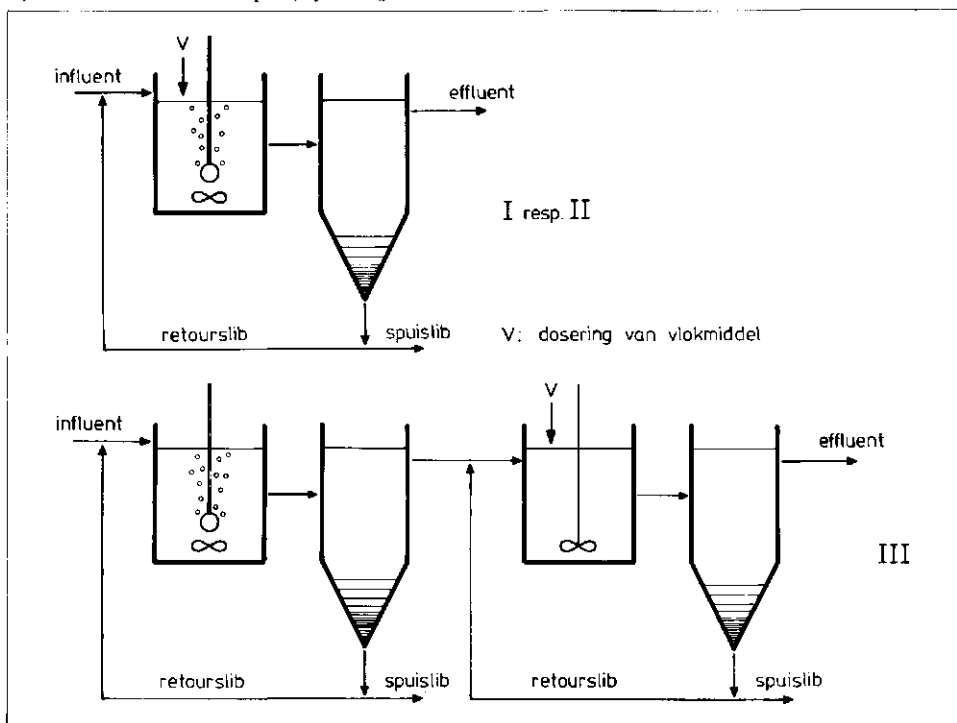
Proefopstelling

Bij het onderzoek is gebruik gemaakt van drie identieke proefopstellingen bestaande uit een actief slibvat (inhoud 4 liter) met een nabezinktank (inhoud 1 liter). Het actief slib is gevoed met kunstmatig

Samenstelling synthetisch huishoudelijk afvalwater

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	10,3 mg/l
NaHCO_3	51,4 mg/l
$\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	10,3 mg/l
KCl	13,7 mg/l
Ureum	102,3 mg/l
Gelatine	224,8 mg/l
Paperol	411,6 mg/l
Ondermelkpoeder	617,4 mg/l

Afb. 1 - Schema van de proefopstelling.



huishoudelijk afvalwater bestaande uit een oplossing van ureum, paperol, ondermelkpoeder, een buffer en voedingszouten (zie Samenstelling synthetisch huishoudelijk afvalwater).

Het influent wordt toegevoerd met een debiet van ca. 5 liter per etmaal en met een COD van ca. 700 mg O₂/l. De slibrecirculatieverhouding bedraagt 100 %. Het effluent van de derde eenheid wordt naar een koagulatie/flokkulatietank van 2,5 liter gepompt, waaraan eveneens een nabezinktank van één liter is gekoppeld. Ook hier bedraagt de recirculatieverhouding van het chemische slib 100 %. Het actief slib wordt zowel belucht als geroerd; het chemische slib van de naprecipitatie-eenheid wordt alleen geroerd. Het actief slibvat dat gekoppeld is aan de naprecipitatie-eenheid wordt als blanko aangemerkt (zie afb. 1). Het slibgehalte wordt door het wekelijks aflaten van een hoeveelheid spuislib in de actief slibvaten en in de koagulatie/flokkulatietank op een konstante waarde gehouden.

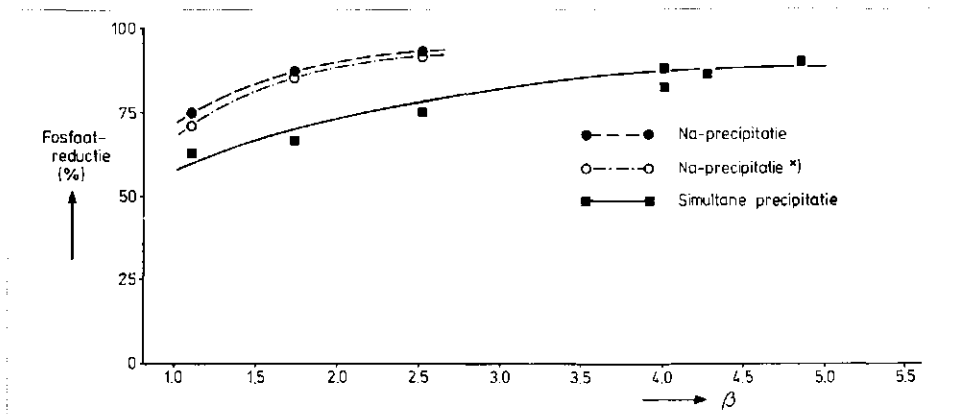
Bij zowel na- als simultane precipitatie van fosfaat is de relatie onderzocht tussen het resultaat van de vlokking en de hoeveelheid en aard van het gedoseerde vlokmiddel. Als vlokmiddelen zijn gebruikt: FeCl₃, Ca(OH)₂ en een combinatie van deze twee produkten. In de gevallen waarbij kalk wordt gedoseerd, wordt deze toevoeging gestuurd door de pH.

In dit verslag worden alleen de resultaten met ijzer-III-chloride als vlokmiddel weergegeven.

Experimenten

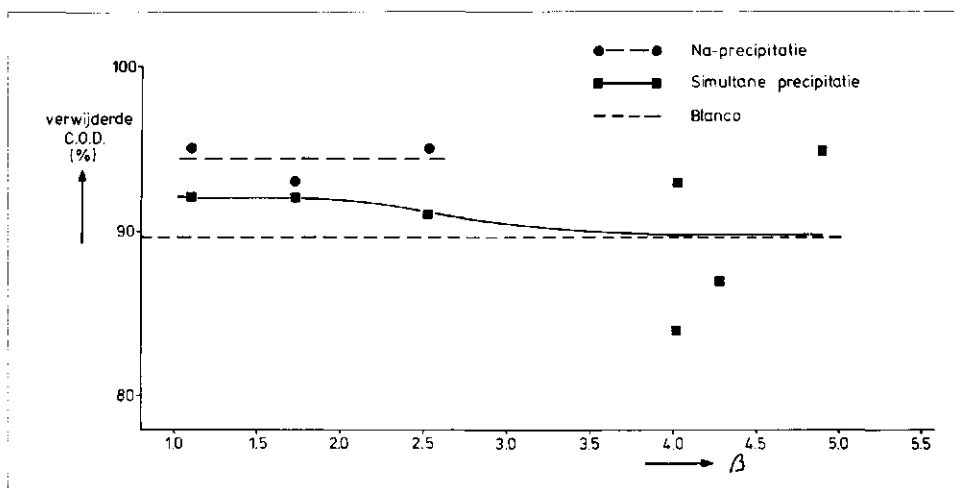
Bij de vlokking met ijzerchloride is de stoechiometrische verhouding ijzer en fosfaat (β) gevarieerd van ca. 1,1 tot 4,9. Ieder experiment heeft ongeveer drie weken gelopen, waarbij de resultaten van de metingen gedurende de eerste 5 dagen niet zijn verwerkt om de variaties gedurende deze aanloopperiode zoveel mogelijk uit te sluiten. Gedurende de gehele periode zijn iedere dag de waarden van het ortho- en totaalfosfaatgehalte van het in- en effluent, evenals de COD van in- en effluent bepaald. Bij de proefinstelling met naprecipitatie zijn deze bepalingen ook verricht in het effluent van de eerste nabezinktank. Tweemaal per week is de pH van het actief slib en van het chemisch slib gemeten, evenals het droge-stofgehalte en de gloei-rest. Incidenteel is gedurende de proefperiode ook het ijzergehalte (als Fe³⁺) van het effluent bepaald. De resultaten zijn weergegeven in de afb. 2 en 3 en in de tabellen I en II.

Alle waarden van de fosfaatbepalingen zijn uitgedrukt in mg P/liter.



Afb. 2 - De fosfaatreductie (op basis van het gehalte aan tot-P) t.o.v. de stoechiometrische verhouding ijzer (III) : fosfaat (β).

'Naprecipitatie' duidt op de fosfaatreductie van biologische en chemische trap samen; 'Naprecipitatie*' geeft de fosfaatreductie van de vlokkingstrap weer.



Afb. 3 - Het percentage verwijderde COD bij naprecipitatie, simultane precipitatie en blanco als functie van de stoechiometrische verhouding ijzer (III) : fosfaat (β).

TABEL I - Fosfaatreductie en ijzergehalte van het effluent

Simultane precipitatie							
β	pH	P-influent		P-effluent		% P-red. op tot. P basis	Fe (als mg Fe ³⁺ /l) in effluent
		o-P	tot. P	o-P	tot. P		
0	7,1	2,8 ± 0,7	4,8 ± 0,6	3,1 ± 0,4	3,8 ± 0,6	21 ± 4	—
1,1	7,1	2,8 ± 0,7	4,8 ± 0,6	0,9 ± 0,2	1,8 ± 0,4	63 ± 9	0,18
1,7	7,1	2,7 ± 0,4	4,6 ± 0,7	0,7 ± 0,5	1,5 ± 0,5	66 ± 8	0,18
2,5	7,1	2,5 ± 0,3	4,2 ± 0,6	0,3 ± 0,1	1,0 ± 0,4	77 ± 9	0,19
4,0	7,1	2,9 ± 0,5	4,3 ± 0,6	0,3 ± 0,2	0,9 ± 0,4	83 ± 6	0,22
4,1	7,1	3,8 ± 0,4	5,1 ± 0,6	0,3 ± 0,1	0,6 ± 0,2	88 ± 4	0,13
4,3	7,1	3,0 ± 0,6	4,2 ± 1,0	0,3 ± 0,1	0,8 ± 0,4	86 ± 6	0,32
4,9	7,1	3,4 ± 0,6	4,3 ± 0,4	0,2 ± 0,1	0,4 ± 0,2	90 ± 5	0,41

Naprecipitatie							
β	pH*	P-influent		P-effluent		% P-red. op tot. P basis	Fe (als mg Fe ³⁺ /l) in effluent
		o-P	tot. P	o-P	tot. P		
1,1	7,9	2,8 ± 1,0	4,8 ± 0,6	0,8 ± 0,3	1,1 ± 0,2	76 ± 8	0,10
1,7	7,9	2,8 ± 0,4	4,6 ± 0,8	0,5 ± 0,3	0,8 ± 0,3	83 ± 8	0,10
2,5	7,9	2,5 ± 0,3	4,2 ± 0,6	0,1 ± 0,05	0,3 ± 0,1	93 ± 4	0,12

*) Van actief slib.

In de tabellen zijn de waarden van fosfaatgehalte, COD en de reductiepercentages weergegeven met hun standaardafwijking. Het reductiepercentage is berekend uit het

gemiddelde van de dagelijkse reductie en niet uit het gemiddelde van de in- en effluentwaarden! Volgens Pöpel [5] is in de praktijk gebleken,

TABEL II - COD-verwijdering

Simultane precipitatie			
β	COD-infl.	COD-effl.	COD-red.%
0	674 ± 51	70 ± 15	90 ± 3
1,1	745 ± 113	57 ± 16	91 ± 3
1,7	763 ± 52	62 ± 18	92 ± 4
2,5	690 ± 117	59 ± 23	91 ± 6
4,0	668 ± 52	104 ± 58	84 ± 9
4,1	749 ± 69	51 ± 18	93 ± 3
4,3	695 ± 75	92 ± 37	87 ± 5
4,9	648 ± 79	34 ± 14	95 ± 2

Naprecipitatie			
β	COD-infl.	COD-effl.	COD-red.%
1,1	650 ± 123	33 ± 19	95 ± 3
1,7	659 ± 81	46 ± 4	93 ± 1
2,5	641 ± 127	28 ± 7	95 ± 1

dat indien het fosfaatgehalte van het influent en de pH konstant zijn, de waarden van de fosfaateliminatie (e) tussen de 40 en 90 % rechtevenredig zijn met de logaritme van de stoichiometrische verhouding Fe^{3+} en fosfaat (β).

De uitwerking van deze bewering is weergegeven in afb. 4. De lijnen voor na- en simultane precipitatie door de meetpunten zijn eerst berekend met behulp van regressie analyse. De vergelijkingen voor na- en simultane precipitatie luiden respectievelijk: $e = 46,7 \log \beta + 73,3$ en $e = 43,3 \log \beta + 59,1$.

Uit het resultaat van de regressie analyse blijkt dat voor 90 % fosfaateliminatie bij simultane precipitatie een β nodig is van 5,2 en bij naprecipitatie een β van 2,3. Het droge-stofgehalte in de vlokkingsruimte bij naprecipitatie varieert van 0,2 tot 0,3 g/l; de gloeirest bedraagt, afhankelijk van de gedoseerde hoeveelheid FeCl_3 , 40 - 70 %. Het biologische/chemische slib bij de simultane precipitatie heeft een gehalte aan droge-stof van ca. 3 g/l, waarbij de gloeirest varieert van 20 - 35 %.

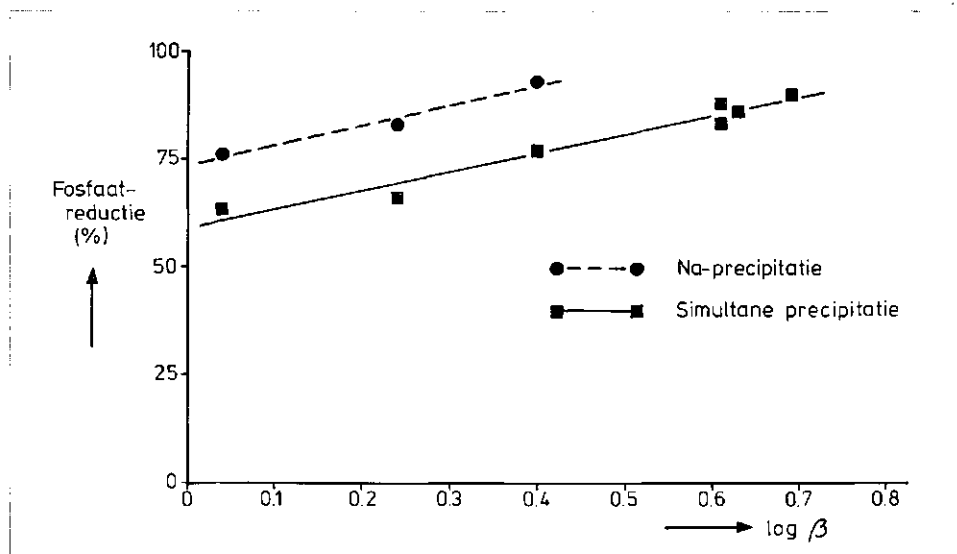
Samenvatting en discussie

Uit de uitgevoerde experimenten blijkt dat naprecipitatie leidt tot een betere fosfaatverwijdering dan simultane vlokking, bij een gelijke gedoseerde hoeveelheid ijzer-III-chloride per hoeveelheid fosfor in het influent.

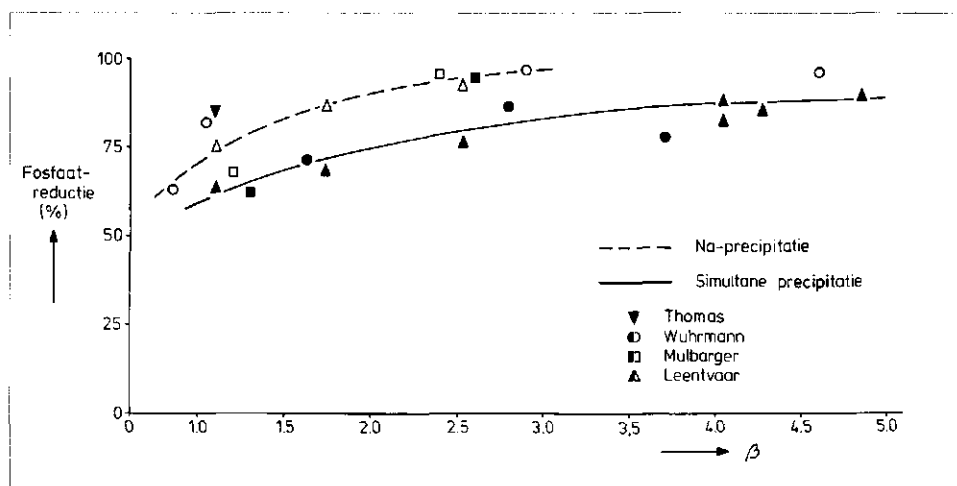
Berekeningen tonen aan dat onder identieke omstandigheden voor 90 % fosfaatreductie (op basis van totaal-fosfaatgehalte) bij het simultane proces meer dan tweemaal zoveel ijzerchloride nodig is als bij het naprecipitatiesysteem.

Een zeer belangrijke nevenfactor is het feit, dat zowel simultane als naprecipitatie een extra COD-reductie teweegbrengen.

Het voordeel van naprecipitatie ten opzichte van simultane vlokking is, dat deze extra COD-verwijdering in het eerste geval het



Afb. 4 - De fosfaatreductie in relatie tot de logaritme van de molaire verhouding ijzer (III) : fosfaat.



Afb. 5 - De fosfaatreductie in relatie tot de molaire verhouding ijzer (III) : fosfaat. Een vergelijking tussen laboratoriumexperimenten en waarnemingen in de praktijk.

grootst is en dat dit tevens leidt tot een effluent dat een meer konstante kwaliteit heeft en minder troebel is.

Alhoewel het hier om metingen met behulp van een laboratorium proefinstallatie gaat, blijken deze resultaten in grote lijnen overeen te stemmen met waarnemingen verricht onder praktijkomstandigheden (Minton en Carlson [4]). Zie afb. 5.

Aan dit onderzoek hebben in het kader van hun studie-opdracht meegewerkt mej. K. Vilholm (Denemarken) en A. Harder.

Literatuur

- Dirkzwager, A. H., Karper, R. Fosfaatverwijdering uit afvalwater. *H₂O* 4, (1971), p. 79-85.
- Huber, L. *Erfahrungen und Ergebnisse bei der chemischen Phosphatelimination*. Münchener Beiträge zur Abwasser-, Fischerei- und Flussbiologie 12, (1969), p. 149-170.

- Karper, R., Dirkzwager, A. H. *Onderzoek inzake fosfaatverwijdering uit afvalwater te Elburg en Harderwijk*. *H₂O* 6, (1973), p. 120-121; *H₂O* 6, (1973), p. 212-220; *H₂O* 6, (1973), p. 646-652.
- Minton, G. R., Carlson, D. A. *Combined biological-chemical phosphorus removal*. *JWPCF* 44, (1972), p. 1736-1755.
- Pöpel, J. *Die Elimination von Phosphaten*. Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft 16, (1966).
- Thomas, E. A. *Phosphate removal by recirculating iron sludge*. *JWPCF* 44, (1972), p. 176-182.
- Wuhmann, K. *Die dritte Reinigungsstufe: Wege und bisherige Erfolge in der Eliminierung eutrophierender Stoffe*. *Schweiz. Z. Hydrol.* 19, (1957), p. 409-427; idem, *Stickstoff- und Phosphorelimination: Ergebnisse von Versuchen im technischen Massstab*. *Schweiz. Z. Hydrol.* 26, (1964), p. 520-558. idem, *Objectives, technology and results of nitrogen and phosphorus removal processes*. *Advances in Water Quality Improvement*, p. 21-48, Austin and London, (1968).