

## De toepassing van ferrosulfaat als coagulatiemiddel zonder oxidatie met chloor

### Inleiding

Coagulatiemiddelen zijn bij de zuivering van oppervlaktewater tot drinkwater van essentieel belang. De technologische aspecten van deze middelen zijn veelal doorslaggevend, doch de financiële zijde is niet onbelangrijk.

Het assortiment waaruit we een keuze kunnen doen, beperkt zich voornamelijk tot:

— aluminiumsulfaat	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$	(f 250,— per ton)
— natriumaluminaat	$\text{NaAlO}_2$	(f 1.000,— per ton)
— ferrichloride	$\text{FeCl}_3$	(f 200,— per ton)
(opl. 41 %)		
— ferrosulfaat	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	(f 25,— per ton)

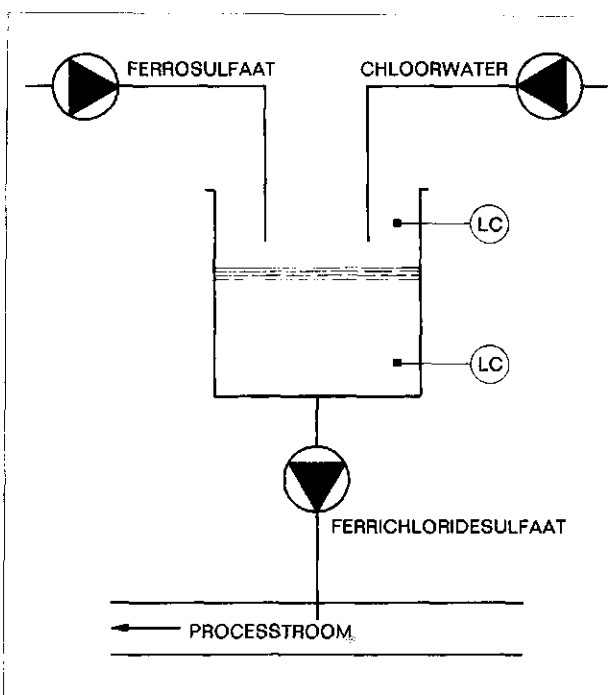
In Nederland wordt voor de zuivering van oppervlaktewater grotendeels ferrichloridesulfaat toegepast vanwege het feit, dat het bereid kan worden uit het goedkope ferrosulfaat d.m.v. oxidatie met chloor. De oxidatie van het ferrozout tot het ferrizout is noodzakelijk, daar ferro-ionen in tegenstelling tot ferri-ionen geen coagulerende eigenschappen bezitten.

Er worden in de praktijk doorgaans 2 methoden toegepast:

- de oxidatie van het opgeloste ferrosulfaat met chloorwater (zie figuur 1);
- de oxidatie van het ferrozout in de processtroom met chloor (zie figuur 2).

Bij het in figuur 1 weergegeven systeem worden ferrosulfaatoplossing en chloorwater in een vat gedoseerd. De

Afb. 1 -



oxidatie van het ferrosulfaat is vrijwel momentaan, zodat een buffervat van geringe afmeting nodig is. De ferrichloridesulfaatoplossing wordt door een doseerpomp aan de processtroom toegevoerd.

Het in figuur 2 weergegeven systeem bestaat slechts uit twee doseerpompen. Een breekpuntschlinging is hierbij echter noodzakelijk, daar de reactiesnelheid tussen ferrosulfaat en chlooramine te gering is om de oxidatie van ferro binnen redelijke tijd te doen verlopen.

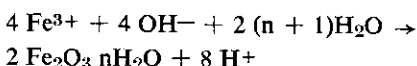
### Theorie

Het is bekend, dat ferro-ionen d.m.v. opgeloste zuurstof tot ferri-ionen geoxideerd kunnen worden, gevolgd door hydrolyse (1) (2). Deze methode wordt bij de zuivering van grondwater reeds tientallen jaren toegepast.

De oxidatiereactie vindt plaats volgens de onderstaande vergelijkingen:



gevolgd door de hydrolyse:



Uit het bovenstaande is te berekenen, dat voor de oxidatie van 10 mg  $\text{Fe}^{2+}$ /l slechts 1,4 mg  $\text{O}_2$ /l nodig is.

Voor de oxydatiesnelheid geldt volgens Lerk de algemene betrekking.

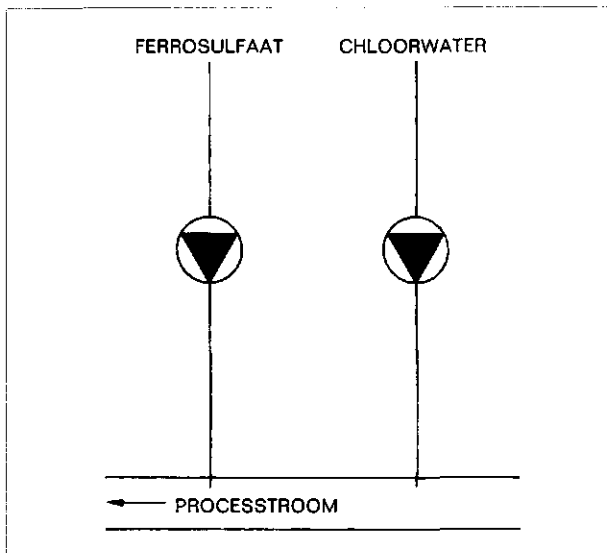
$$\frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = \frac{K \cdot [\text{Fe}^{2+}]^n \cdot [\text{O}_2]}{[\text{H}^+]^2} \cdot \left\{ [\text{O}_2]_0 - 0,25 \left\{ [\text{Fe}^{2+}]_0 - [\text{Fe}^{2+}] \right\} \right\}$$

waarin

$$2 \left\{ [\text{Fe}^{2+}]_0 - [\text{Fe}^{2+}] \right\} = \left\{ [\text{H}^+] - [\text{H}^+]_0 \right\} \left\{ 1 + \frac{K_w}{[\text{H}^+] \cdot [\text{H}^+]_0} \right\}$$

n heeft een waarde tussen 1 en 2 afhankelijk van aanwezige ionen.

$[\text{Fe}^{2+}]$	= ferroconcentratie	$t = t$
$[\text{Fe}^{2+}]_0$	= ferroconcentratie	$t = 0$
K	= snelheidsconstante, afhankelijk van de temperatuur	
$[\text{O}_2]$	= zuurstofconcentratie	$t = 0$
$[\text{O}_2]_0$	= zuurstofconcentratie	$t = t$
$[\text{H}^+]$	= waterstofionenconcentratie	$t = t$
$[\text{H}^+]_0$	= waterstofionenconcentratie	$t = 0$
$K_w$	= dissociatie constante van water	
t	= tijd	



Afb. 2 -

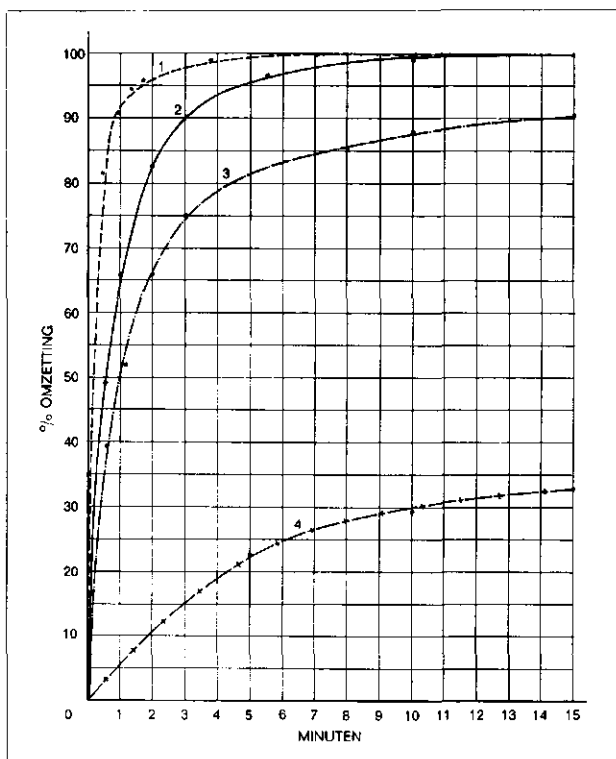
Uit bovenstaande betrekking blijkt, dat de volgende parameters van belang zijn:

- de pH en de buffercapaciteit;
- zuurstofconcentratie;
- de temperatuur;
- de aanwezigheid van andere ionen.

#### Laboratoriumexperimenten

De uit de literatuur bekende gegevens omtrent de afhankelijk van n van de ionensterkte en K van de temperatuur, zijn echter onvoldoende om te kunnen

Afb. 3 - Oxidatiesnelheid van  $Fe^{2+}$  (10 mg/l) in spaarbekkenwater bij 1 ° C en resp. pH 9,4 (1), pH 8,9 (2), pH 7,9 (3) en pH 7,2 (4).



vaststellen of de oxidatiesnelheid voldoende groot is in oppervlaktewater.

Er zijn dan ook een aantal bekersglasproeven genomen bij verschillende omstandigheden van temperatuur en pH. In de figuren 3, 4, 5 en 6 zijn de resultaten weergegeven. Hierbij is uitgegaan van water van het spaarbekken „De Grote Rug”.

De samenstelling van het water was ongeveer:

$HCO_3^-$	130 mg/l	$Cl^-$	143 mg/l
$O_2$	11,5 mg/l	$SO_4^{2-}$	90 mg/l
totale hardheid	4,6 meq/l	$NH_4^+$	0,6 mg/l
$KMnO_4$	20 mg/l	$\mu S/cm$	800 $\mu S/cm$

De pH van het water — vóór de toevoeging van ferrosulfaat (10 mg  $Fe^{2+}/l$ ) — is m.b.v. zoutzuur en kalk ingesteld. Daar de buffercapaciteit van het water betrekkelijk gering was, daalde de pH tijdens de reactie.

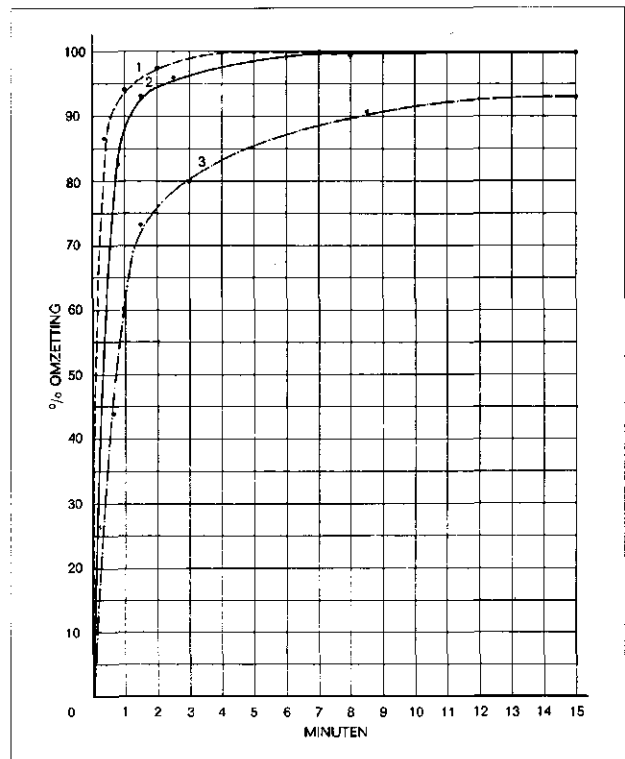
Uit figuur 3 blijkt, dat bij pH 9 — aan het begin van de oxidatie — de reactiesnelheid ook bij lage temperatuur voldoende groot is. Op grond van deze resultaten is dan ook de directe dosering van ferrosulfaat in het zuiveringsstation Baanhoek beproefd.

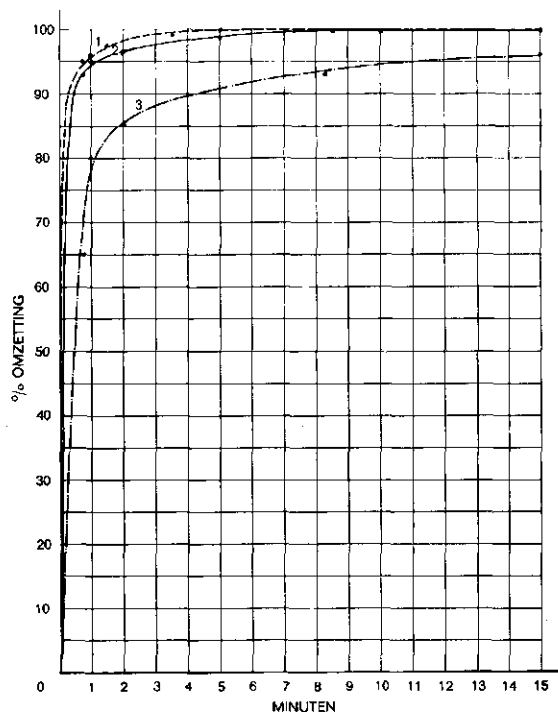
#### Beperking van de resultaten

Het zuiveringsschema van het bedrijf Baanhoek omvat de volgende fasen:

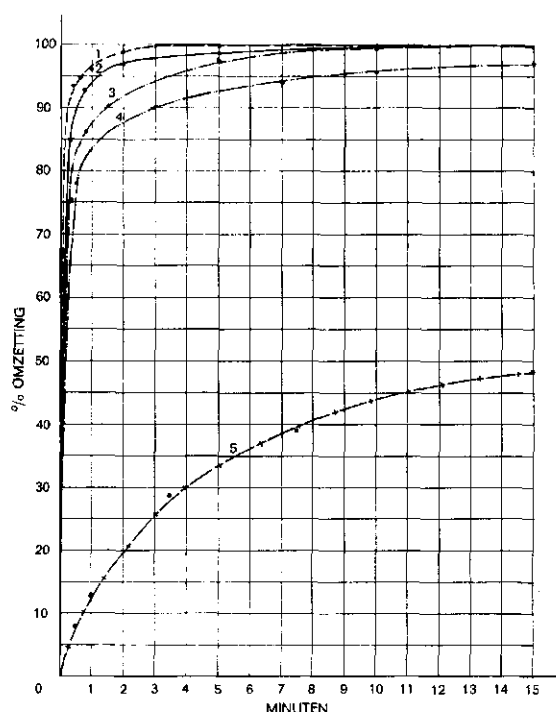
- breekpuntschloring
- dosering ferrosulfaat
- dosering kalk t.b.v. ontharding
- dosering coagulatiehulpmiddel
- opwaartse filtratie

Afb. 4 - Oxidatiesnelheid van  $Fe^{2+}$  (10 mg/l) in spaarbekkenwater bij 5 ° C en resp. pH 9,4 (1), pH 8,9 (2) en pH 7,9 (3).





Afb. 5 - Oxidatiesnelheid van  $Fe^{2+}$  (10 mg/l) in spaarbekkenwater bij 12 °C en resp. pH 9,4 (1), pH 8,9 (2) en pH 7,9 (3).



Afb. 6 - Oxidatiesnelheid van  $Fe^{2+}$  (10 mg/l) in spaarbekkenwater bij 21 °C en resp. pH 9,5 (1), pH 8,8 (2), pH 8,4 (3), pH 7,8 (4), pH 7,2 (5).

- neerwaartse filtratie
- dosering ozon
- dosering chloor.

Tengevolge van de toegepaste kalkontharding bereikt de pH van het water, direct na de kalkdosering, waarden van 9,5 à 10,0, afhankelijk van de dosering en de temperatuur.

Het restchloorgehalte na de breekpuntschloring is ongeveer 1 mg/l, hetgeen volledig door het ferrosulfaat wordt weggenomen. Het voordeel hiervan is, dat het water, op het moment dat ozon toegevoegd wordt, geen chloor meer bevat. Het water mag immers op het moment dat er ozon aan toegevoegd wordt, geen chloor bevatten, daar chloor en ozon voor een aanzienlijk deel met elkaar reageren, onder vorming van waardeloze produkten zoals chloraat en perchloraat.

De resultaten van de zuivering, tijdens de dosering van ferrosulfaat in plaats van ferrichloride, bleken volkomen met elkaar overeen te stemmen.

Ook in de winter bij een temperatuur van 1 à 2 °C leverde de bovenstaande werkwijze geen problemen.

De toepassing van ferrosulfaat met oxidatie d.m.v. opgeloste zuurstof in plaats van door chloor biedt de volgende voordelen:

- a. besparing van chloor;
- b. besparing van neutralisatiemiddel zoals kalk en loog;
- c. eenvoudige bedrijfsvoering;
- d. eenvoudige verwijdering van het restchloorgehalte na de breekpuntschloring t.b.v. de optimale benutting van de toegevoegde ozon.

De besparingen bedragen bij een dosering van 10 mg  $Fe^{2+}$ /l en een jaarproductie van  $10 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup>:

- f 24.000,— per jaar aan chloor  
(63.10<sup>3</sup> kg à f 380,— per ton)
  - f 7.000,— per jaar aan kalk voor neutralisatie  
(70.10<sup>3</sup> kg à f 100,— per ton)
  - f 7.000,— per jaar aan kalk voor ontharding van de geïntroduceerde calcium.
- 
- f 38.000,— per jaar totaal.

#### Samenvatting

Het is mogelijk op eenvoudige wijze ferrosulfaat als coagulatiemiddel toe te passen bij de zuivering van oppervlaktewater, terwijl hierbij gebruik wordt gemaakt van de in het water opgeloste zuurstof als oxidatiemiddel. De pH moet hierbij echter verhoogd worden tot een waarde van ongeveer 9.

Deze werkwijze levert bij een dosering van 10 mg  $Fe^{2+}$ /l en een jaarproductie van  $10 \cdot 10^6$  m<sup>3</sup> water een besparing van f 38.000,— per jaar aan chemicaliënkosten van chloor en kalk.

#### Literatuur:

- (1) Lerk C. F., Diss. 1965.
- (2) Holden W. S., Water Treatment and Examination 1970.