

Nogle muligheder for forbedring af simultanfældningsprocessen

Av Erik Arvin

Erik Arvin er siv.ing. og ansatt på Laboratoriet for teknisk Hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole,

*Innlegg på Norsk Forening for Vassdragspleie og Vannhygienes møte
3. oktober 1978.*

INDLEDNING

I denne artikel vil der blive gennemgået en række muligheder for forbedring af simultanfældningsprocessen. Kun simultanfældning med jernsalte, i praksis ferrosulfat, vil blive omtalt.

Forbedringer i afløbskvaliteten for totalfosfor kan ske gennem indgreb over for opløst fosfor og/eller suspenderet fosfor. Begge fosforfraktioner kan udgøre et problem. I mange tilfælde i praksis måles kun totalfosfor. Det betyder, at man i disse tilfælde ikke ved, om det er den opløste eller den suspenderede fosforfraktion, der udgør det største problem. Dette er uheldigt, da indgrebsmulighederne over for opløst og suspenderet fosfor ikke nødvendigvis er ens.

Hovedvægten i det følgende vil blive lagt på nogle muligheder for at nedsætte koncentrationen af opløst fosfor i afløbet. Visse indgreb til nedsættelse af suspenderet fosfor vil dog kort blive berørt.

Foranstaltninger til forbedring af rensningen for organisk stof behandles ikke. Der tænkes eksempelvis på:

beskyttelse af anlægget mod overbelastning, af både den biologiske proces og af sedimentationsprocessen,

beskyttelse af anlægget mod toksiske påvirkninger.

Foranstaltninger af den karakter burde være en selvfølgelighed, men er det ikke altid. Da et dårligt fungerende biologisk anlæg med stor sandsynlighed også vil give dårlig effekt af simultanfældningen kan de største forbedringer af afløbskvaliteten for fosfor meget vel opnås netop gennem elementære forbedringer af driften af det biologiske anlæg.

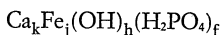
OPLØST FOSFAT I AFLØBET

På basis af den viden vi har i dag, må man forvente, at ferroioner efter dosering til et aktiv slamanlæg med en passende iltkoncentration hurtigt oxyderes til ferriioner /1/. Ferriionerne udfælder dernæst, ifølge gængs opfattelse, som ferrifosfat og ferrihydroxid /2, 3, 4/. Adsorptionsmekanismer og dannelse af faste komplekser har også været foreslået slået /5, 6/. Det fremgår imidlertid af /4, 5/, at modellerne kun har begrænset anvendelse. Bl.a. er der ved alkaliske forhold (pH 8.8) konstateret væsentlig

forskel mellem den eksperimentelt fundne fosfatkoncentration og den beregnede koncentration, hvor der forudsættes udfældning af FePO_4 og $\text{Fe}(\text{OH})_3$, /4/.

I fortsættelse af den forskning, der har fundet sted ved Laboratoriet for teknisk Hygiejne, DTH, vedrørende calciumfosfatfældning /7, 8/ er udviklet en model for jernfældning, som inkluderer effekten af calcium. Modellen og især konsekvenserne af modellen vil kort blive gennemgået. For en detaljeret gennemgang henvises til /9/.

Ifølge modellen fælder fosfat ikke ud som ferrifosfat, men som et calciumferrifosfat dobbeltsalt, f.eks. skrevet som:



Samtidig udfælder også ferrihydroxid, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, eller forbindelser som FeOOH , Fe_2O_3 . På basis af de udfældede stoffers opløselighedsprodukter og fosfatpuffer-systemets ligninger kan koncentrationen af fosfat ved ligevægt, fosfatopløseligheden, beregnes.

Fosfatopløseligheden, C_p , er summen af koncentrationerne af H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} og komplekset CaHPO_4 (aq) (H_3PO_4 og PO_4^{3-} spiller normalt ingen rolle):

$$C_p = C_{\text{H}_2\text{PO}_4^-} + C_{\text{HPO}_4^{2-}} + C_{\text{CaHPO}_4(\text{aq})}$$

Fosfatopløseligheden bliver:

$$C_p = K \frac{a_{\text{H}}^\beta}{a_{\text{Ca}}^\rho} \alpha'$$

hvor:

K : en ligevægtskonstant, der afhænger af de udfældede stoffers sammensætning

a_{H} : aktivitet af brintioner (måles med pH elektrode)

a_{Ca} : aktivitet af calciumioner (måles med specifik calciumelektrode)

β : en konstant, der afhænger af de udfældede stoffers sammensætning i $\beta \geq -1$

$$\rho = \frac{1}{2}(\beta + 1)$$

$$\alpha' = \left(\frac{K_{2,p}}{a_{\text{H}}\gamma_2} + \frac{1}{\gamma_1} + K_{\text{C}}K_{2,p} \frac{a_{\text{Ca}}}{a_{\text{H}}} \right)$$

$K_{2,p}$: fosforsyrens anden dissociationskonstant

K_{C} : kompleksitetskonstant for CaHPO_4 (aq)

γ_1 γ_2 : aktivitetskoefficienter for H_2PO_4^- og HPO_4^{2-}

Ligning (1), der er eksperimentelt verificeret /9/, γ at fosfatopløseligheden er en funktion af:

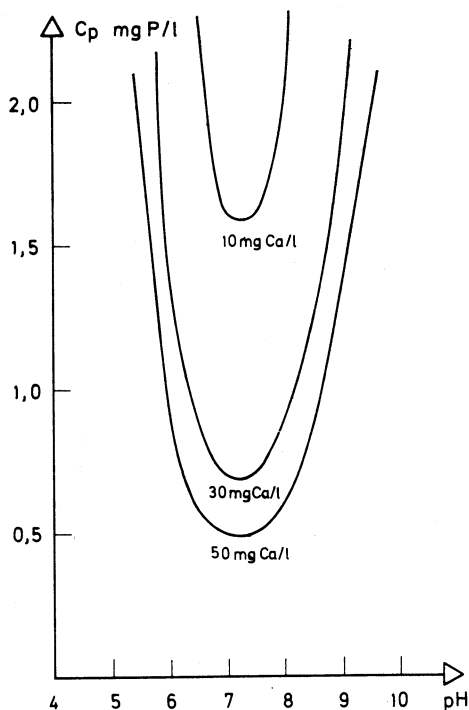
1. pH
2. Calciumionaktiviteten
3. De udfældede stoffers sammensætning, som bl.a. afhænger af jern-doseringen
4. Aktivitetskoefficienterne af H_2PO_4^- og HPO_4^{2-} , der afhænger af vandets samlede indhold af opløste salte.

Punkterne 1, 2 og 3 vil blive behandlet i det følgende. Vedrørende pkt. 4 skal blot nævnes, at fosfatopløseligheden stiger med stigende saltindhold i vandet.

FOSFATOPLØSELIGHED I RELATION TIL pH OG CALCIUMAKTIVITET

Man har hidtil vidst, at pH har indflydelse på fosfatopløseligheden ved fosfatfældning med jernsalte. Afhængigheden af vandets calciumion indhold (hårdhed) synes derimod at være en ny erkendelse.

I figur 1 er vist et eksempel på fosfatopløseligheden for slam udtaget fra et simultanfældningsanlæg med ferrosulfatdoseret. Opløselighederne er beregnet på basis af en experimentelt verificeret opløselighedsrelation. Figurene viser, at der er et minimum på opløselighedskurven ved pH 7-7,5, og at vandets calciumaktivitet har væsentlig indflydelse på fosfatopløseligheden. (Calciumkoncentrationen er grovt taget 2 x calciumaktiviteten). Et relativt højt calciumionindhold giver et bredt C_p -minimum, d.v.s. en relativ



Figur 1. Koncentration af opløst fosfat som funktion af pH og calcium-aktivitet i et simultanfældningssystem med jernfældning.

lille følsomhed for pH-svingninger. Dette er naturligvis gunstigt for driftsstabiliteten. Hvis der er problemer med meget lavt pH i et anlæg (på grund af nitrifikation) og hvis calciumionindholdet af vandet er lavt, kan man forbedre driften ved kalkdosering. Et andet middel, der sikrer mod pH-fald, er indførelse af denitrifikation, jfr. /10/. Hvis man alene ønsker at justere calciumionindholdet, kan man f.eks. dosere calciumklorid, CaCl_2 .

Det skal understreges, at man ved en anden jerdosering kan opnå lavere fosfatkoncentrationer end vist på figur 1, og at pH for minimumspunktet vil ændre sig med doseringen.

JERNDOSERINGEN

Jerndoseringen, som empirisk vides at have indflydelse på fosfatopløseligheden, indgår ikke explicit i opløselighedsligningen (1). Jerndoseringen vides at influere på størrelsen af «konstanterne» K og β i ligning (1). Ved en relativ stor jerdosering nærmer den udfældede fosfatforbindelse sig ren ferrifosfat i sammensætning. Omvendt ved relativ lille jerdosering nærmer den udfældede forbindelse sig ren calciumfosfat i sammensætning. Den fosfatforbindelse, der ved normale jerdoseringer, ca. 1.5 mol Fe/mol P, fælder ud, er formentlig — som nævnt tidligere — en blandingsforbindelse af ferrifosfat og calciumfosfat.

Fosfatopløselighedskurverne for grænsetilfældene, d.v.s. ren ferrifosfat og ren calciumfosfat, samt opløselighedskurven for den fosfatforbindelse, der faktisk udfælder, er vist på figur 2, der indeholder delkurverne a-c:

- a. Beregnet koncentration af opløst fosfat i ligevægt med udfældet FePO_4 og $\text{Fe}(\text{OH})_3$ baseret på data fra /11/.
- b. *Punkterne på kurven:* eksperimentelt fundne koncentrationer af opløst fosfat. Fosfatet er i kontakt med simultanfældet slam (fældet med FeSO_4).
Optrukkene kurve: beregnet fosfatopløselighed. Baseret på calciumferrifosfatfældningsmodellen, der er kalibreret ud fra de eksperimentelt fundne punkter. (Samme kalibrerede model, som figur 1 er beregnet efter).
- c. Beregnet koncentration af opløst fosfat i ligevægt med udfældet tri-calciumfosfat. Baseret på data fra /7/.

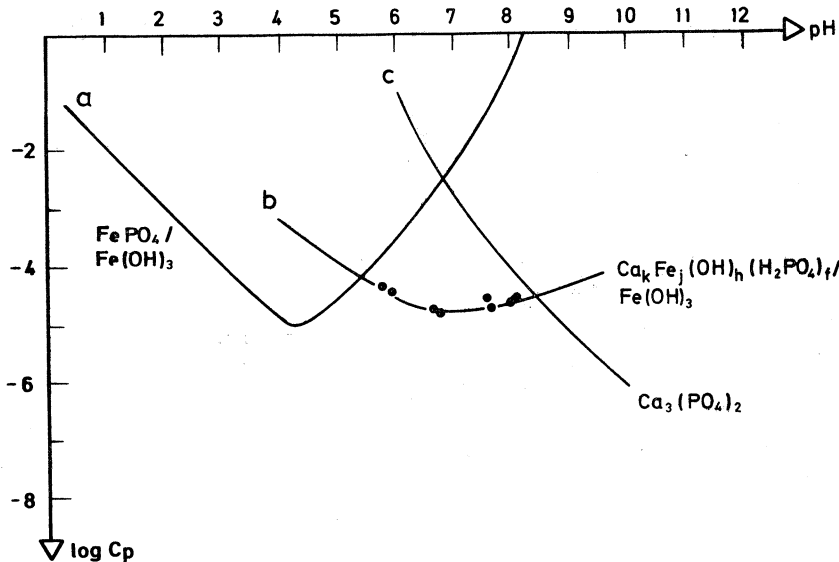
Ved beregning af fosfatopløselighederne er calciumaktiviteterne i alle tilfælde sat til 50 mg/l.

Figur 2 viser, at de eksperimentelt fundne fosfatopløseligheder for simultanfældet slam ikke kan beskrives under antagelse af udfældning af rene jern- eller calciumfosfatforbindelser, derimod ud fra dannelsen af en calciumferrifosfat blandingsforbindelse.

ER FERRO- ELLER FERRISALTE BEDST?

Det har været diskuteret, om rensningsresultatet for fosfor er afhængig af, om man doserer ferro eller ferrisalt.

Resultatet af en experimentel undersøgelse af dette forhold tyder på, at der ikke er nogen signifikant forskel /9/. Det skal dog understreges, at der ved eksperimenterne var en relativt høj iltkoncentration, >5 mg O_2/l , en luftningstid mere end én time, og en slamkoncentration på ca. 4 000 mg/l, d.v.s. at der



Figur 2. Fosfatopløseligheder i mol/e for ferrifosfat, tricalciumfosfat og calciumferrifosfat $a_{Ca} = 50 \text{ mg/l}$. Punktene svarer til eksperimentelt fundne fosfatopløseligheder ($a_{Ca} = 49 \text{ mg/l}$, i middel).

formentlig har været gunstige forhold for en hurtig oxydation af ferro til ferri, /1/. Der må derimod forventes at være forskel på effekten af ferro og ferri-dosering ved en iltkoncentration i luftningstanken nær nul, ved korte luftningstider (passagetider i luftningstanken), ved meget lave biomassekoncentrationer, og ved relativt lavt pH. Disse forhold tilsammen giver dårlige betingelser for ferrooxydationen. Ineffektiv ferrooxydation vil medføre, at fosforfjernelsen med ferrodosering bliver dårligere end med ækvimolær ferridoseret.

BELUFTNINGEN I ANLÆGGET

En passende høj iltkoncentration i luftningstanken er som nævnt en forudsæt-

ning for jernoxydationen, og naturligvis også for oxydationen af organisk stof. En meget kraftig beslutning, og deraf følgende høj turbulens, bør imidlertid undgås, da den høje turbulens vil kunne ødelægge de fosfatholdige biologisk/kemiske flokke. Floknedbrydningen vil nemlig resultere i et uacceptabelt højt indhold af suspenderet fosfor i afløbet fra anlægget.

Spesielt i højtbelastede anlæg med slambelastning $\geq 0,5 \text{ kg BOD}_5(\text{kg slam} \cdot \text{døgn})$ vil beluften, og dermed turbulensen, være relativ kraftig, og dette kan være en væsentlig årsag til, at man i sådanne anlæg har iagttaget høje afløbskoncentrationer af suspenderet fosfor /12/.

SAMMENFATNING

Der er i denne artikel peget på en række indgrebsmuligheder til nedsættelse af indholdet af især opløst i afløbet fra simultanfældningsanlæg med ferrosulfat-dosering:

- Skring af et pH nær neutralpunktet, evt. gennem dosering af calciumhydroxid eller ved indførelse af denitrifikation.
- Skring af et passende højt calciumionindhold (hårdhed), f.eks. ved dosering af calciumhydroxid eller andre calciumholdige stoffer.
- Sikring af en effektiv oxydation af ferriioner til ferriioner ved f.eks. at have

et tilpas højt iltindhold i luftningstanken og en passende lang iltningstid (passagetid i luftningstanken).

- Sikring mod ødelæggelse af slamflokene under beluftningen ved foranstaltninger, der nedsætter turbulensen i luftningstanken.
- Sikring af en passende jern-dosering, ca. 1.5 mol Fe/mol P.

Til slut skal fremhæves, at en meget vigtig forholdsregel er at sikre, at rensningen for organisk stof er effektiv. Et dårligt fungerende biologisk anlæg vil givetvis medføre dårlig effekt af simultanfældningen.

REFERENCER

1. *Grönqvist, S.*, (1976). Kemiska och biologiska reaktionsförlopp vid användning av tvåvärt järn som fällningskemikalie. TRITA-VAT-1764, Kungl. Tekniska Högskolan, Stockholm.
2. *Stumm, W. & J. J. Morgan*, (1970). Aquatic Chemistry. An introduction emphasizing chemical equilibria in natural waters. Wiley-Interscience. New York.
3. *Minton, G. R. & D. A. Carlson*, (1972). Combined biological-chemical phosphorus removal. Journ. Wat. Poll. Contr. Fed., 44, 1736—55.
4. *Kavanaugh, M. C. et al.*, (1978). Phosphorus removal by postprecipitation with Fe (III), Journ. Wat. Poll. Contr. Fed., 50, p. 216—33.
5. *Henriksen, A.*, (1962). Laboratory studies on the removal of phosphates from sewage by the coagulation process. Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie, Vol. XXIV, p. 253—71.
6. *Pöpel, J.*, (1968). Phosphorus removal with ferric iron and aluminum. 4th Int. Conf. on Wat. Poll. Res. Prague, 2—6. Sept., Sec. III, pag. 1.
7. *Arvin, E.*, (1978). Fosforfjernelsesmekanismer i biologiske rensningsanlæg. VAND, nr. 1, s. 4—12.
8. *Arvin, E.*, (1978). Biological-Chemical phosphorus removal. Laboratory and pilot-scale experiments. Department of Sanitary Engineering, Technical University of Denmark, Rep. 78—1.
9. *Arvin, E. & J. Skårup*, (1978). A model for phosphate precipitation in simultaneous precipitation plants. In preparation.
10. *Nielsen, M. & B. Tholander*, (1977). Videregående rensning — Simultanfældning. Stads- og havneingeniøren, 10, s. 229—33.
11. *Sillén, G. & A. E. Martell*, (1964). Stability Constants of Metal-ion Complexes. The Chemical Society, Special Publication No. 17, London.
12. *Sidenius Madsen, S. S.*, (1977). Fosforfjernelse fra byspildevand ved simultanfældning med ferrosulfat. Eksamensprojekt. Laboratoriet for teknisk Hygiejne, Danmarks Tekniske Højskole, 2800 Lyngby.