

NORSK INSTITUTT FOR VANNFORSKNING
BLINDERN

O-121/77

FELLING AV AVLØPSVANN

HØVIK VERK STÅL

13. april 1978

Saksbehandler : Eigil Rune Iversen

Instituttssjef : Kjell Baalsrud

ISBN 82-577-0048-7

INNHALDSFORTEGNELSE

	Side
1. SAMMENDRAG	3
2. INNLEDNING	4
3. AVLØPSFORHOLD	4
3.1 Generelt om avløpsvannet	4
3.2 Opplegg for tidligere avgiftning	5
4. FELLING AV AVLØPSVANN. LABORATORIEFORSØK	6
4.1 Beskrivelse av forsøkene	6
4.2 Forsøksresultater	7
4.3 Kommentarer til forsøksresultater	8
5. FORSLAG TIL ENDRINGER I RENSEPROSESSEN	10
6. FORSLAG TIL ENDRINGER AV EKSISTERENDE ANLEGG	12
7. ENKLE ANALYSEMETODER FOR LØPENDE DRIFTSKONTROLL	7

TABELLFORTEGNELSE

1. Analyseresultater. Felling med beisevæske. 35-280 mg Fe ²⁺ /l	7
2. Analyseresultater. Felling med jern(II)sulfat. 40-200 mg Fe ²⁺ /l	7
3. Analyseresultater. Felling med 120 mg Fe ²⁺ som FeSO ₄ ved forskjellige pH-verdier	8

1. SAMMENDRAG

Det er utført fellingsforsøk med toverdige jern på vann fra sprøyte-kabiner for kromgult som inneholder bl.a. organisk stoff og seksverdig krom. Som fellingsmiddel er benyttet ferrosulfat fra Kronos-Titan og brukt beisevæske fra Brødr. Berntsen, Hensmoen.

Fellingen ga gode resultater med hensyn til kromavgiftning, jern og turbiditet, mens fjerningen av organisk stoff gikk dårlig. Det var ingen forskjell av betydning i resultatene for de to fellingskjemi-kalier.

Kjemikalieforbruket blir betydelig mindre enn tidligere. Da fellings-forsøket kun er utført på en avløpsvannstype, bør det utføres noen enkle tester for å finne den optimale dosering av kjemikalier for de andre vann-typer. Slike tester kan utføres av NIVA, men det er også mulig for bedriften selv å finne de rette betingelsene for de andre vann-typer.

Det er nødvendig med noe mer omfattende analyser for å føre kontroll med renseprosessen. Noen enkle analysemetoder er beskrevet i rap-porten.

Det bør foretas en del mindre forandringer i renseanleggets konstruk-sjon. Fellingstanken bør rundes av i hjørnene og et bedre røreverk bør anskaffes for å bedre innblandingsforholdene. Røreverket bør ha to hastigheter, en rask for innblanding av kjemikalier og en langsom under flokkuleringen.

Det er nødvendig å bedre luftingen av fellingstanken for å få en rask oksydasjon av toverdige jern.

Slammengdene blir betydelig mindre enn tidligere og det sedimenterer raskt. Fellingstanken bør derfor ha muligheter for avtapping av rensset avløpsvann direkte til avløp, da det nå er lite hensikts-messig å sende hele innholdet i fellingstanken gjennom filter-pressen.

2. INNLEDNING

Norsk institutt for vannforskning ble i november 1977 kontaktet av Høvik Verk Stål for å undersøke forholdene ved bedriftens renseanlegg. Bakgrunnen var at kontrollanalyser foretatt i den senere tid har vist at kravene til utslipp av krom var vanskelig å overholde. Dette skyldes at det ikke foretas noen kromreduksjon ved renseanlegget. Da fellingsmidlet som benyttes ikke lenger kan leveres var det således også nødvendig å prøve nye fellingskemikalier. Bedriften ble besøkt i november 1977, og det ble tatt med avløpsvann for fellingsforsøk.

3. AVLØPSFORHOLD

3.1 Generelt om avløpsvannet

Avløpsvannet som skal behandles kommer fra tre steder:

- fra avfettingssoner
- fra spylesoner
- fra sprøytekabiner

I sprøytekabinene resirkuleres vannet en viss tid inntil det må fornyes. Vannet inneholder løsningsmidler og lakkrester og overføres til fellings- tanken i renseanlegget hvor det blandes med annet avløpsvann. Sammen- setningen av vannet i fellingstanken vil variere en del, alt etter hvor vannforbruket er størst. Ifølge konsesjonsbetingelsene gjelder følgende maksimalkonsentrasjoner:

pH	:	Skal ligge i området 6,0-9,2
Jern	:	5 mg/l
Krom, total	:	1 mg/l
Krom, seksverdig	:	Skal ikke påvises
Fosfor	:	5 mg P/l
Olje	:	20 mg/l

Krominnholdet i avløpsvannet kommer fra sprøytekabinene hvor det brukes en malingstype som inneholder seksverdig krom i pigmentene.

3.2 Opplegg for tidligere avgiftning

Renseanlegget som hittil er benyttet er bygget for batchvis avgiftning av avløpsvann. Fellingstanken er laget av betong og har en rektangulær grunnflate. Volumet er ca. 30 m³. I fellingstanken er montert et røreverk med fast hastighet. Over fellingstanken er plassert blandekar for fellingskjemikalier. Selve avgiftningen blir foretatt ved at et passende volum avløpsvann (7-20 m³) blir tilsatt en svovelsur løsning av Ferrifloc og pH blir justert til 2,0-2,5. Etter en viss reaksjonstid blir pH justert til 7,5 med kalkmelk. Innholdet i reaksjonstanken testes med hensyn til innhold av vannløselige fosfater. Hvis fosfatinnholdet avleses til større enn 5 mg/l tilsettes det mer Ferrifloc. Etter en tids omrøring ved pH 7,5 kjøres hele innholdet i fellingstanken gjennom en rammefilterpresse. Filtratet kontrolleres manuelt med hensyn til blakking og fosfatinnhold. Ved for sterk blakking stanses filtreringen og mer fellingsmiddel tilsettes og filtreringen gjenopptas etter en tid.

4. FELLING AV AVLØPSVANN. LABORATORIEFORSØK

4.1 Beskrivelse av forsøkene

Som forsøksvann ble valgt avløpsvann fra sprøytekabinen for kromgult fordi denne vanntypen inneholdt store mengder organisk stoff og seksverdig krom.

Avløpsvannet var sterkt turbid og hadde en orange farge. En analyse med hensyn til innhold av organisk stoff og krom viste at avløpsvannet inneholdt:

2100 mg C/l, som organisk karbon

3,6 mg Cr/l, hvorav det vesentlige var i seksverdig form

Det ble først gjort en del innledende forsøk for å finne ut hvilken jernmengde som ga den beste felling. Deretter ble det gjort et fellingsforsøk med forskjellige jernmengder i det konsentrasjonsområdet som ble antatt å gi det beste resultat. Med den gunstigste jernkonsentrasjon ble det til slutt gjort et fellingsforsøk ved forskjellige pH-verdier for å finne de optimale betingelser. Til fellingene med jernsulfat ble det benyttet en løsning av 200 g/l $\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ fra Kronos-Titan. Løsningen var tilsatt 5 ml kons. H_2SO_4 /l som konserveringsmiddel for Fe^{2+} . Heptahydratet ble benyttet i stedet for monohydratet, da vi ikke hadde dette for hånden. For forsøksresultatene har dette neppe noen betydning.

Beisevæsken fra Brødr. Berntsen inneholdt:

140 g Fe/l som Fe^{2+}

3,2 g Zn/l

Til pH-justeringer ble benyttet en oppslemming av 10 % hydratkalk (Mjøndalen) i vann.

Forsøkene ble utført i 1 l begerglass og med Jar-testapparat hvor røreverket kunne reguleres fra 0-100 o/min.

4.2 Forsøksresultater

Til forsøkene ble det tatt ut en liter avløpsvann til hvert begerglass. Etter tilsetning av toverdig jern ved pH 2 ble blandingen gitt 1/2 times reaksjonstid før pH ble hevet til 8-8,5 under luftingen. Etter luftingen ble blandingen gitt en flokkuleringstid på 30 minutter under langsom omrøring (15 o/min.). Tilsetning av toverdig jern og kalkmelk skjedde under hurtig omrøring, ca. 100 o/min. Etter flokkuleringen ble glassene gitt en sedimenteringstid på 2 timer før prøve ble dekantert og sendt til analyse.

Tabell 1. Analyseresultater. Felling med beisevæske. 35-280 mg Fe²⁺/l.

Komponent	Jern tilsatt pr. l			
	35 mg Fe ²⁺	70 mg Fe ²⁺	140 mg Fe ²⁺	280 mg Fe ²⁺
Total organisk karbon mg C/l	1860	1840	1410	1440
Jern, totalt mg Fe/l	0,70	0,85	0,20	0,25
Sink mg Zn/l	0,035	0,040	< 0,010	0,020
Krom, totalt mg Cr/l	0,21	0,14	0,06	0,45
Turbiditet FTU	15	9,6	1,3	1,8

Tabell 2. Analyseresultater. Felling med jern(II)sulfat. 40-200 mg Fe²⁺/l.

Komponent	Jern tilsatt pr. l			
	40 mg Fe ²⁺	80 mg Fe ²⁺	120 mg Fe ²⁺	200 mg Fe ²⁺
Total organisk karbon mg C/l	1860	1900	2200	1780
Jern, totalt mg Fe/l	1,80	0,35	0,20	0,90
Krom, totalt mg Cr/l	0,37	0,11	0,07	0,07
Turbiditet FTU	110	4,4	5,6	7,8

Tabell 3. Analyseresultater. Felling med 120 mg Fe²⁺/l som FeSO₄ ved forskjellige pH-verdier.

Komponent	pH	pH			
		8,0	8,5	9,0	9,5
Total organisk karbon	mg C/l	1900	1610	1780	1740
Jern, totalt	mg Fe/l	0,41	0,30	0,27	0,32
Krom, totalt	mg Cr/l	0,08	0,07	0,08	0,08
Turbiditet	FTU	4,8	3,6	3,8	3,7

4.3 Kommentarer til forsøksresultater

Resultatene viser at avgifting og felling av vann fra sprøytekabiner går svært godt med toverdlig jern. Det går like godt med brukt beisevæske som med jern(II)sulfat. Da beisevæsken fra Brødr. Berntsen inneholder en del sink, kan det kanskje være betenkelig å innføre et nytt element i avløpsvannet fra Høvik Verk Stål.

Analyseresultatene viser imidlertid at det er svært små mengder sink det er snakk om. Hvis man regner 140 mg Fe²⁺/l som en optimal dosering av beisevæske, vil man således tilsette teoretisk 3,2 mg Zn pr. liter avløpsvann. Mesteparten av tilsatt sinkmengde vil felles ut i slammet. Det vil således under normale betingelser ikke by på noen vanskeligheter å overholde et eventuelt utslippskrav til sink. Forsøksresultatene tyder på at den optimale dosering av fellingsmiddel til denne type avløpsvann vil være i området 100-200 mg Fe²⁺/l. Hvis man regner 140 mg Fe²⁺ som gunstigste dosering pr. liter tilsvarer dette:

1 liter beisevæske pr. m³ avløpsvann eller ca. 0,5 kg FeSO₄ · H₂O pr. m³ avløpsvann. Det optimale pH-området synes å være 8,5-9,0.

Den årlige utslippsmengde antas å være ca. 800 m³. Jern(II)sulfat, monohydrat leveres i sekker til en pris av kr. 440.- pr. tonn eller i bulk (17 tonn) til en pris av kr. 220.- pr. tonn. De årlige utgifter til fellingskjemikalier blir derfor svært beskjedne.

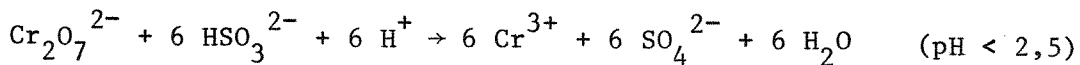
Resultatene viser at fellingen av organisk stoff går svært dårlig. Det gunstigste resultat ga 23 % fjerning. Innholdet av organisk stoff må sies å være relativt høyt. Det er tidligere ikke foretatt analyser av organisk karbon i avløpsvannet fra Høvik Verk Stål. Det er hittil kun foretatt oljeanalyser. Fellingsforsøkene viste imidlertid at ingen oljehinne kunne ses på overflaten og det felte avløpsvann så klart og fargeløst ut, men hadde en lukt av løsningsmidler. Det fellingsmiddel som hittil er brukt, Ferrifloc, ble dosert i svært store mengder, ca. 8 kg pr. m³. Man får dermed også betydelig større mengder slam. Det er mulig at den større slammengde kan trekke til seg større mengder organisk stoff. Resultatene fra våre forsøk tyder også på dette.

Hvis nødvendig, kan vi ved vårt laboratorium foreta tester av avløpsvannet med hensyn til nedbrytbarhet av det organiske materialet og eventuell hemmende effekt på nedbrytningen i et biologisk renseanlegg.

5. FORSLAG TIL ENDRINGER I RENSEPROSESSEN

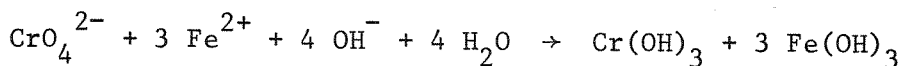
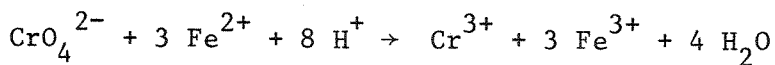
Utgangspunktet for den nye renseprosessen er at det eksisterende anlegg fortsatt skal benyttes. Fellingskjemikaliene som velges skal redusere seksverdig krom og felle fosfatene.

Seksverdig krom reduseres oftest med bisulfitt i sur løsning:



Treverdig krom felles som hydroksyd ved pH 6,5. Hvis man i dette tilfellet skal velge bisulfitt som reduksjonsmiddel for krom, må man i tillegg ha fellingsmiddel for fosfor som f.eks. aluminiumsulfat eller jernklorid.

Et alternativ kan være å benytte toverdige jern som reduksjonsmiddel for kromat. Samtidig vil jernet virke som fellingsmiddel for fosfat. Reduksjonen av seksverdig krom med toverdige jern foregår både i sur og basisk løsning:



Man er derfor ikke avhengig av nøyaktig pH-måling som ved bruk av bisulfitt for å få en tilfredsstillende kromavgiftning.

Som toverdige jernkilde er det mest hensiktsmessig å benytte jern(II)sulfat eller brukt beisevæske. Her i landet leveres toverdige jernsulfat fra Kronos-Titan i form av monohydrat, granulat: $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Brukt beisevæske kan skaffes fra flere bedrifter, men siden en nabobedrift, Brødr. Berntsen, Hensmoen, kan levere brukt beisevæske, vil det være naturlig først å undersøke om denne kan benyttes. Vårt forslag til nye fellingsreaksjoner blir derfor:

1. Toverdige jernsulfat, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Kronos-Titan
2. Brukt beisevæske. Brødr. Berntsen, Hensmoen.

Renseprosessen vil da i korthet bli denne:

1. Spalting av organiske emulsjoner og kromreduksjon.

En sur løsning av toverdig jern tilsettes avløpsvannet og pH justeres til ca. 2 med svovelsyre. Etter en viss reaksjonstid testes reaksjonsblanding med hensyn til innhold av seksverdig krom.

2. Oksydasjon av toverdig jern.

pH heves til ca. 8,5 med kalkmelk og reaksjonsblandingen luftes inntil testing viser negativ reaksjon på toverdig jern.

3. pH-regulering og flokkulering.

4. Sedimentering.

5. Filtrering og sluttkontroll.

6. FORSLAG TIL ENDRINGER AV EKSISTERENDE ANLEGG

Det synes å være uheldig for flokkuleringsbetingelsene at den eksisterende fellingstank har rektangulær form. Det anbefales derfor å runde av hjørnene for å få en bedre omrøring og derved hurtigere innblanding av kjemikalier. Innblanding av kjemikalier bør skje så hurtig som mulig. Under flokkuleringen bør omrøringen være langsom for å få store fnokker som sedimenterer raskt. Røreverket bør derfor ha muligheter for å variere hastigheten. Slik som det er nå vil fnokkene bli slått i stykker under omrøringen og en del av det utfelte stoffet vil gå gjennom filteret.

Ved å benytte toverdug jern som fellingsmiddel må det også sørges for en god lufting av avløpsvannet. Det er meget viktig å få oksydert all Fe^{2+} til Fe^{3+} . Ved ufullstendig oksydasjon vil man få utfelt $\text{Fe}(\text{OH})_2$ som langsomt oksyderes til $\text{Fe}(\text{OH})_3$ som vil holde seg i kolloidal løsning og ikke felles ut. Det filtrerte avløpsvann vil dermed bli brunfarget av jern. Den nåværende lufteanordning syntes ikke å være kraftig nok for dette formål.

Ved overgang til toverdug jern som fellingsmiddel vil man få betydelig mindre slammengder enn tidligere. Turbiditetsverdiene viser at slammet sedimenterer godt. Sedimenteringstanken burde derfor ha vært arrangert noe annerledes med uttapping av slam i bunnen, da det ikke er nødvendig å sende hele innholdet gjennom filterpressen.

Uten å gjøre alt for store forandringer av det eksisterende anlegg kan man i stedet pumpe mest mulig av det rensede avløpsvann direkte til avløp og deretter pumpe slammet gjennom filterpressen.

Pumping av slam kan være uheldig, idet det kan være fare for at fnokkene knuses. Hvis dette skjer, bør det vurderes å benytte en polyelektrolytt for å gjøre slammet mer fast. Valg av pumpetype vil også ha betydning for i hvilken grad fnokkene knuses.

7. ENKLE ANALYSEMETODER FOR LØPENDE DRIFTSKONTROLL

Ved overgang til toverdig jern som fellingsmiddel vil det bli mer nødvendig med løpende kontrollanalyser enn tidligere.

Det eksisterende analyseutstyr benyttes som tidligere. En del tilleggsutstyr vil være nødvendig for å føre kontroll med sedimentering, filtrering, innhold av seksverdig krom og toverdig jern.

Turbiditeten er et mål for partikkelinnholdet, og som driftskontroll på sedimentering og filtrering vil et turbidimeter være et nyttig instrument. På markedet kan man få både kontinuerlig registrerende turbidimetre og noe enklere laboratorieturbidimetre. Vi vil foreslå at et laboratorieturbidimeter anskaffes og anbefaler da en type som er nevnt i Norsk Standard NS 4723.

Analyse av seksverdig krom er viktig for å fastslå om reduksjonen har forløpt tilfredsstillende. Det er ikke nødvendig å foreta noen kvantitativ analyse av krom, fordi under rette betingelser vil reduksjonen gå fullstendig. Det er derfor tilstrekkelig å konstatere om seksverdig krom er til stede eller ikke. Til dette benyttes en enkel fargetest. Forskjellig utstyr kan anskaffes for å utføre denne analysen. Aller enklest kan testen utføres med testepapir på tilsvarende måte som pH-papir. Plaststrimler som er innsett med fargereagens stikkes ned i en surgjort prøve og en eventuell rød-fiolett farge indikerer at seksverdig krom er til stede. Konsentrasjonen av seksverdig krom kan grovt leses av på en fargeskala. Dette testestyr leveres av Merck (Merckoquant, Chromat-Test). Testen er beregnet på noe grove konsentrasjoner. Testen kan gjøres mer følsom ved å lage fargereagenset selv:

0,5 g 1,5-difenylcarbazonid (Merck kat.nr. 3091) løses i 100 ml Aceton (Merck kat. nr. 14). Løsningen har begrenset holdbarhet og må lagres mørkt på brun glassflaske. Ved misfarging må løsningen kastes.

Fargetesten utføres ved at en prøve av avløpsvannet (10-20 ml i et reagensrør) gjøres sur med noen dråper fortynnet svovelsyre. Tilsett 2-3 dråper fargereagens og bland godt. Eventuell rødfiolett farge indikerer innhold av seksverdig krom. Testen er svært følsom og konsentrasjoner ned til 0,01 mg Cr⁶⁺/l kan tydelig ses.

Analyse av toverdig jern er viktig for å fastslå når luftingen kan avbrytes. Et godt avgiftningsresultat er helt avhengig av at denne oksydasjonen har løpt fullstendig. Innholdet av toverdig jern kan testes med et fargeagens på samme måte som seksverdig krom.

Det kan enten benyttes testepapir (Merckoquant) eller et enkelt kolorimetrisk testeutstyr som allerede benyttes til fosfatbestemmelse (f.eks. Aquamerck, Prüfgefäß zur Eisenbestimmung in Wasser, Merck nr. 8013). Det sistnevnte utstyr er mest følsomt.

Det er viktig å utføre fosforanalyser for å se at tilstrekkelige mengder jern er dosert. Det finnes flere kolorimetriske metoder for fosfat. Dersom den som allerede benyttes er tilfredsstillende, behøver ingen endringer gjøres. Ved felling av vann fra avfettingssoner, som inneholder betydelige mengder fosfater, kan det hende at den jernmengde som er foreslått blir for liten til å felle all fosfat. Dette bør testes ved praktiske forsøk med de aktuelle fellingskjemikalier.