

ONDERZOEK FOSFAAT- TERUGWINNING UIT STRIPPERWATER BCFS RWZI DEVENTER



RAPPORT

2005
01

ONDERZOEK FOSFAATTERUGWINNING UIT STRIPPERWATER BCFS RWZI DEVENTER

RAPPORT

2005

01

ISBN 90.5773.000.6



stowa@stowa.nl www.stowa.nl
TEL 030 232 11 99 FAX 030 232 17 66
Arthur van Schendelstraat 816
POSTBUS 8090 3503 RB UTRECHT

Publicaties en het publicatie overzicht van de STOWA kunt u uitsluitend bestellen bij:
Hageman Fulfilment POSTBUS 1110, 3300 CC Zwijndrecht,
TEL 078 62 30 500 FAX 078 610 610 42 87 EMAIL info@hageman.nl
onder vermelding van ISBN of STOWA rapportnummer en een duidelijk afleveradres.

COLOFON

Utrecht, 2004

UITGAVE

STOWA, Utrecht

AUTEURS

ir. B.A.H. Reitsma (Tauw bv)
ing. H Kuipers (Tauw bv)

BEGELEIDINGSCOMMISSIE

ing. F.A. Brandse (Waterschap Reest en Wieden-voorzitter)
ing. J. van der Wijk (Waterschap Groot Salland)
prof.dr.ir. M.C.M. van Loosdrecht (TU Delft)
ir. A. Verhoek (Stichting Mestverwerking Gelderland)
ir. P. versteeg (Hoogheemraadschap van Rijnland)
ir. C.A. Uijterlinde (STOWA).

FOTO'S

Fosfaatprecipitaat uit de strippertank rwzi Deventer: BAM Reitsa (Tauw bv)

OMSLAG FIGUUR

Fosfaatstripper rwzi Holten: FA Brandse-Waterschap Reest en Wieden

DRUK

Kruyt Grafisch Advies Bureau

STOWA

rapportnummer 2005-01
ISBN nummer 90.5773.000.6

SAMENVATTING

De wereldvoorraad fosfaaterts is beperkt. Om die reden is er belangstelling voor terugwinning van fosfaat uit stedelijk afvalwater. Fosfaatrijk stripperwater van BCFS rwzi's dat circa 30 mg/l fosfaat bevat, leent zich goed voor precipitatie en hergebruik van fosfaat. De fosfaatverwerkende industrie wil het zogenaamde 'groene fosfaat' afnemen indien het aan bepaalde kwaliteitseisen voldoet.

De rwzi Deventer is van het type BCFS en is voorzien van een goed werkende Dortmund strippertank. De schaalgrootte is dusdanig (185.000 ie) dat onderzoek naar hergebruik van fosfaat zinvol is. In 2003 en 2004 is op labschaal onderzoek gedaan naar de fosfaatprecipitatie met calcium, aluminium en magnesium (voor struvietprecipitatie). Bij alle drie gebruikte chemicaliën ontstaat een precipitaat met > 10 ds% fosfaat dat voldoet aan de eisen van de industrie. Ook qua zware metalen is de kwaliteit voldoende. Alleen het koolstofgehalte is hoger dan de eis en verdient nog de nodige aandacht.

Aandachtspunt is het hoge bufferend vermogen van het stripperwater, waardoor bij precipiteren met calcium en magnesium in basisch milieu veel calciumcarbonaat in het precipitaat ontstaat. Door het stripperwater te beluchten kan circa 10% van het bufferend vermogen worden verminderd. Bij aluminiumprecipitatie in zuur milieu ontstaat geen calciumcarbonaat. Het zure aluminium heeft echter als risico dat de alkaliteit van de rwzi te veel wordt verlaagd. In de praktijk kan men kiezen voor een ander aluminium(rest)product waarbij dit naar verwachting niet veel problemen oplevert. Dit kan ook een gunstig effect hebben op de prijs van de aluminiumprecipitatie.

Uit een haalbaarheidsstudie blijkt dat fosfaatterugwinning kansrijk is. Hoewel de opbrengst van de afzet van het precipitaat bij Thermphos in Vlissingen momenteel nog gering is, kan het uitsparen van ijzer voor de aanvullende dosering bij biologische defosfatering en verminderen van slibproductie dusdanig zijn dat het opweegt tegen de kosten van de terugwinning, inclusief transport. Op dit moment is de calciumprecipitatie het voordeligst en kunnen de baten zelfs opwegen tegen de kosten. Vooral bij regionale verwerking is dit zichtbaar. Een aanmoedigingssubsidie van de overheid kan fosfaatterugwinning stimuleren.

Alvorens de techniek in de praktijk kan worden toegepast, is het aan te bevelen een aantal zaken verder te onderzoeken, zoals het organische stofgehalte, de samenstelling van de precipitaten, beschikbaarheid van andere aluminiumrestproducten, de werkelijke rendementen van de lamellenseparator, indikkers en kamerfilterpers, en eventueel de toepassing van innovatieve entmaterialen.

SUMMARY

The world's supply of phosphate ore is limited, which is why recovery of phosphate from urban wastewater is being investigated. Phosphate-rich stripper water from BCFS WWTPs containing about 30 mg/l of phosphate is perfect for precipitation and reuse of phosphate. The phosphate-processing industry wants to use the so-called green phosphate if it meets certain quality requirements.

The Deventer WWTP is of the BCFS type and is equipped with a well-functioning Dortmund stripper tank. The scale size is such (185,000 IE) that investigation into the reuse of phosphate is useful. In 2003 and 2004, lab research was done into phosphate precipitation with calcium, aluminium and magnesium (for struvite precipitation). All three chemicals produced a precipitate with >10 dm% phosphate, which meets industrial requirements. The quality also suffices with regard to heavy metals. Only the carbon content does not meet the requirements and therefore requires attention.

A point of attention is the high buffering capacity of the stripper water, which results in much calcium carbonate in the precipitate in the case of precipitation with calcium and magnesium in an alkaline medium. Aeration of the stripper water can reduce the buffering capacity by about 10%. Although aluminium precipitation in an acid medium does not produce calcium carbonate, there is a risk that the alkalinity of the WWTP will become too low. In practice, another aluminium (residual) product can be chosen which is expected to minimize the problems. This may also have a favourable effect on the cost of aluminium precipitation.

A feasibility study has shown that conventional phosphate recovery has great potential. Although the profit from the sale of the precipitate at Thermphos in Vlissingen is low at the moment, the saving of extra iron for the additional dosing in biological phosphate removal and the reduction in sludge production may outweigh the costs of recovery, including transport. At the moment, calcium precipitation is most favourable and the benefits may even outweigh the costs. This is especially visible in regional processing. An incentive in the form of subsidy from the government could stimulate phosphate recovery.

Before this technique can be applied in practice, it is recommended to further investigate a number of issues, namely the organic matter content, the composition of precipitates, the availability of other aluminium residual products, the actual yields of the lamella separators, thickeners, filter presses, and possibly the use of innovative artificial seed crystals.

DE STOWA IN HET KORT

De Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, kortweg STOWA, is het onderzoeksplatform van Nederlandse waterbeheerders. Deelnemers zijn alle beheerders van grondwater en oppervlaktewater in landelijk en stedelijk gebied, beheerders van installaties voor de zuivering van huishoudelijk afvalwater en beheerders van waterkeringen. Dat zijn alle waterschappen, hoogheemraadschappen en zuiveringsschappen, de provincies en het Rijk (i.c. het Rijksinstituut voor Zoetwaterbeheer en de Dienst Weg- en Waterbouw).

De waterbeheerders gebruiken de STOWA voor het realiseren van toegepast technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk juridisch en sociaal-wetenschappelijk onderzoek dat voor hen van gemeenschappelijk belang is. Onderzoeksprogramma's komen tot stand op basis van inventarisaties van de behoefte bij de deelnemers. Onderzoekssuggesties van derden, zoals kennisinstituten en adviesbureaus, zijn van harte welkom. Deze suggesties toetst de STOWA aan de behoeften van de deelnemers.

De STOWA verricht zelf geen onderzoek, maar laat dit uitvoeren door gespecialiseerde instanties. De onderzoeken worden begeleid door begeleidingscommissies. Deze zijn samengesteld uit medewerkers van de deelnemers, zonodig aangevuld met andere deskundigen.

Het geld voor onderzoek, ontwikkeling, informatie en diensten brengen de deelnemers samen bijeen. Momenteel bedraagt het jaarlijkse budget zo'n zes miljoen euro.

U kunt de STOWA bereiken op telefoonnummer: 030 -2321199.

Ons adres luidt: STOWA, Postbus 8090, 3503 RB Utrecht.

Email: stowa@stowa.nl.

Website: www.stowa.nl

INHOUD

SAMENVATTING

SUMMARY

STOWA IN HET KORT

1	INLEIDING	1
1.1	PROBLEEMSTELLING	1
1.2	DOELSTELLING	2
1.3	ONDERZOEKSVRAGEN	2
1.4	WERKWIJZE	2
2	ERVARINGEN FOSFAATTERUGWINNING UIT DE LITERATUUR	3
2.1	INLEIDING	3
3	FOSFAATSTRIPPEN OP DE RWZI DEVENTER	5
3.1	INLEIDING	5
3.2	BCFS-PROCES	5
3.3	STRIPPERTANKS RWZI DEVENTER	5
3.4	FOSFAATBALANS RWZI DEVENTER	6
4	MATERIALEN EN METHODEN LABEXPERIMENTEN	8
4.1	INLEIDING	8
4.2	GEBRUIKTE CHEMICALIËN	8
4.3	STRIPPERWATER	8
4.4	PROEFOPSTELLING	8
4.5	BEMONSTERING EN ANALYSES	9

5	RESULTATEN	12
5.1	INLEIDING	12
5.2	ANALYSERESULTATEN UITGANGSMATERIAAL	12
5.3	PRECIPITATIE-EXPERIMENTEN	12
5.4	SLIBVOLUME, EIND-PH EN HOEVEELHEID PRECIPITAAT	14
5.5	ANALYSERESULTATEN PRECIPITATEN	15
5.6	SAMENSTELLING PRECIPITAAT VAN CALCIUMHYDROXIDE	15
5.7	SAMENSTELLING PRECIPITAAT VAN ALUMINIUMCHLORIDE	16
5.8	SAMENSTELLING PRECIPITAAT VAN MAGNESIUMOXIDE	16
5.9	RÖNTGENDIFFRACTIE ANALYSE	17
5.10	PH EFFECTEN	17
5.11	CONCLUSIES LABORATORIUMONDERZOEK	18
6	CO₂ STRIPPEN UIT STRIPPERWATER DOOR BELUCHTEN	20
6.1	INLEIDING	20
6.2	KALK-KOOLZUUREVENWICHT	20
6.3	MATERIALEN EN METHODEN	21
6.4	Resultaten	21
6.5	KWANTITATIEVE BESCHOUWING CO₂ STRIPPEN	22
6.6	CONCLUSIES	22
7	ALKALITEITSBALANS RWZI DEVENTER	23
7.1	INLEIDING	23
7.2	ALKALITEITSBALANS RWZI DEVENTER	23
7.3	INVLOED OP ALKALITEIT DOOR FOSFAATPRECIPITATIEREACTIES	24
7.4	CONCLUSIES	26
8	HAALBAARHEID FOSFAATTERUGWINNING IN DE PRAKTIJK	27
8.1	INLEIDING	27
8.2	UITGANGSPUNTEN ONDERZOEKSRESULTATEN	27
8.3	VASTSTELLEN SCHAALGROOTTE BIJ OPSCHALEN	28
8.4	ONTWERPUITGANGSPUNTEN	28
8.5	SYSTEEMKEUZE EN DIMENSIONERING	29
8.6	KOSTENRAMING	32
8.7	CONCLUSIES	34
8.8	DISCUSSIE	35
9	CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	37
9.1	CONCLUSIES	37
9.2	AANBEVELINGEN	37
10	SYMBOLLEN EN AFKORTINGEN	38
11	LITERATUUROVERZICHT	39
	BIJLAGEN	
	1. SPECIFICATIE GEBRUIKTE CHEMICALIËN	
	2. VASTSTELLEN OPTIMALE DOSEERVERHOUDINGEN	
	3. OVERZICHT ANALYSES PRECIPITATEN;	
	4. RÖNTGENDIFFRACTIEANALYSE	
	5. STOFBALANSEN VOOR DE HAALBAARHEIDSSTUDIE	
	6. OVERZICHT KOSTENRAMING	

1

INLEIDING

1.1 PROBLEEMSTELLING

Het element fosfor is een belangrijke bouwsteen voor levende organismen en daarom als nutriënt veelvuldig aanwezig in kunstmest. Ook natuurlijke mest bevat fosfaten. Door gebruik van mest in de landbouw blijft fosfaat in de voedingscyclus aanwezig. Door stringenter wordende wet- en regelgeving is gebruik van zuiveringsslib als meststof in de landbouw in veel landen niet meer mogelijk. Door het slib met andere methoden te verwerken, zoals slibverbranding, wordt fosfor aan de kringloop onttrokken. Hierdoor zal het gebruik van kunstmest toenemen.

De wereldvoorraad fosfor als delfstof voor de fosfaatindustrie raakt echter langzaam uitgeput. In het kader van duurzaamheid en kringloopsluiting is zowel in Nederland als internationaal de belangstelling voor de terugwinning en hergebruik van fosfaten toegenomen. In Zweden denkt men er zelfs over om een terugwinning en hergebruik van fosfaat van 75% voor te schrijven. De fosforindustrie zal in de toekomst steeds vaker gebruik moeten maken van teruggewonnen fosfaat. Thermphos, de enige fosfaatproducent in West-Europa, wil circa 20% van de ingenomen delfstof vervangen door teruggewonnen fosfaat.

Het hoge cadmium gehalte in kunstmest is de laatste tijd een belangrijk aandachtspunt [10].

Mogelijk kan fosfaat worden teruggewonnen uit het zuiveringsslib dat ontstaat bij behandeling van huishoudelijk afvalwater en een milieuvriendelijker alternatief vormen voor fosfaaterts als: 'groen fosfaat'.

Onderzoek naar precipitatie van fosfaat uit slib en hergebruik hiervan is niet nieuw. In het verleden zijn al een aantal gerichte studies uitgevoerd naar de mogelijkheden om fosfaat terug te winnen [2, 3, 4]. De kosten hiervan bleken hoog onder andere door de grote hoeveelheden chemicaliën die nodig zijn om fosfaat met azijnzuur uit slib te winnen. Uit een recent uitgevoerde literatuurstudie [1] blijkt dat fosfaatterugwinning bij bio-P rwzi's met een fosfaatstripper (voorziening om een fosfaatrijke deelstroom te onttrekken) volgens het BCFS[®] proces (Biologische Chemische Fosfaat- en Stikstofverwijdering) kansrijker is. Dat heeft te maken met het feit dat het fosfaat niet uit het slib hoeft te worden vrijgemaakt. Deze stroom is (bij aanwezigheid van een stripper) automatisch door de vetzuren uit het influent voorhanden.

De rwzi van Deventer is in de jaren 2000-2003 aangepast en uitgebreid met een actiefslibstelsel volgens het BCFS-proces. Hoewel de fosfaatstripper in de eerste plaats is bedoeld om door middel van fosfaatprecipitatie het biologische fosfaatverwijderingsproces te ondersteunen, zonder dat daarbij fosfaatprecipitaten in de hoofdstroom ontstaan, leent de deelstroom zich uitstekend voor terugwinning en hergebruik van fosfaat. De rwzi Deventer

heeft een schaalgrootte (185.000 ie) die voldoende is qua capaciteit om de haalbaarheid van fosfaatterugwinning te onderzoeken.

1.2 DOELSTELLING

De toepassing van fosfaatrijk stripperwater van een BCFS rwzi voor fosfaatterugwinning is nog niet onderzocht.

De doelstelling van dit onderzoek is de haalbaarheid van precipitatie van fosfaat uit stripperwater op labschaal vast te stellen. Hierbij moet informatie worden verkregen over de kwaliteit van de producten en over de kansen voor afzet bij de fosfaatverwerkende industrie. Tevens moet via een theoretische haalbaarheidsstudie inzicht worden gekregen in technische en kostentechnische kansen voor de praktijk (en eventueel vervolgonderzoek).

1.3 ONDERZOEKSVRAGEN

Een belangrijk punt van onderzoek in de haalbaarheidsstudie is de aanwezigheid van zware metalen in de precipitaten. Mogelijk zullen door adsorptie aan het actiefslib deze niet in het stripperwater terechtkomen.

Om de haalbaarheid van fosfaatterugwinning uit stripperwater vast te stellen, is het nodig de volgende onderzoeksvragen te beantwoorden:

- Welke precipitaten uit stripperwater zijn mogelijk en leveren de beste resultaten (qua rendement en verontreinigingen van o.a de zware metalen)?
- Is de samenstelling zodanig dat hergebruik door de industrie binnen bereik ligt?
- Wat zijn de kosten en opbrengsten en is het technisch haalbaar?
- Wat zijn de gevolgen voor het actiefslibproces met betrekking tot de alkaliteitsverandering?

1.4 WERKWIJZE

Op de rwzi Deventer is stripperwater is verzameld. In het proeflaboratorium van Tauw zijn de labexperimenten uitgevoerd met toevoeging van calcium, aluminium en magnesium aan het fosfaatrijke stripperwater. Na vaststellen van de optimale doseerverhoudingen zijn de precipitaten geproduceerd. De samenstelling van de precipitaten is vervolgens geanalyseerd. Theoretisch zijn massabalansen opgesteld en is de alkaliteitsverandering ingeschat. Tenslotte is op basis van deze resultaten de haalbaarheid verkend.

2

ERVARINGEN FOSFAATTERUGWINNING UIT DE LITERATUUR

2.1 INLEIDING

De belangrijkste precipitatiereacties die in de praktijk worden toegepast, zijn de precipitatie tot calciumfosfaat en magnesiumammoniumfosfaat (struviet):

- Calciumprecipitatie: $\text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- Struvietprecipitatie: $\text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{HPO}_4^{2-} + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$

Precipitatie met ijzer (Fe^{2+} of Fe^{3+}) levert wel een precipitaat op, maar dit is voor de fosfaatverwerkende industrie niet geschikt als grondstof. Precipitatie met aluminium (Al^{3+}) wordt in de praktijk niet toegepast voor hergebruik.

Anno 2004 worden in de praktijk de volgende processen toegepast [1, 19, 20, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 29, 30, 31]:

- Crystalactor-proces (calciumfosfaat);
- Kurita-proces (calciumfosfaat);
- Phosnix-proces (struviet);
- KGBI Struvietproces (struviet);
- Anphos-proces (struviet).

Met betrekking tot de winning van calciumfosfaat blijkt uit een beperkte inventarisatie bij de waterschappen in Nederland die een fosfaatdeelstroom-behandeling hebben, dat (nog) één korrel-reactor en drie precipitatiereactoren worden toegepast. Het Crystalactor (korrel-reactor)proces is in het verleden op meerdere rwzi's in Nederland toegepast. Anno 2004 is dit beperkt tot de rwzi Geestmerambacht. Het fosfaat wordt eerst uit het slib vrijgemaakt via het Phostrip-proces (met azijnzuur), waarna calciumfosfaatkorrels worden gevormd. Het product van de korrelreactor van Geestmerambacht wordt door de fosfaatindustrie afgenomen. Onder bepaalde voorwaarden kan gerekend worden met een gemiddelde opbrengst van € 30,- per ton product (prijsspeel 2003). De precipitatieproducten zijn in alle andere gevallen te nat en bevatten niet voldoende eenheden fosfaat per eenheden droge stof. In alle gevallen wordt CaO of Ca(OH)_2 toegepast. Het is een duur proces door de vele chemicaliën die worden toegevoegd (onder andere om het carbonaat uit het water te strippen). Daarnaast vormen de hoge kosten van het Phostrip-proces en operationele problemen (storing pe-dosering, verkeerde ruimerconstructie, etc) diverse knelpunten.

Het Kurita-proces wordt in Japan op een aantal rwzi's met succes toegepast. Hierbij wordt een vast bed kristallisatiereactor gebruikt voor de vorming van calciumfosfaatkorrels.

Het Phosnix-proces is voor de terugwinning van struviet een bewezen techniek. Het proces berust op het fluidiserend bed principe. Alleen in Japan worden enkele full-scale installaties bedreven. Struvietvorming kan echter ook in een geroerde reactor plaatsvinden, de zogenaamde paddle agitation reactor. In Japan wordt struviet als kunstmest ('green MAP') afgezet voor een prijs uiteenlopend van € 100 – 300 per ton product (zeer geschikt voor de rijstteelt).

Bij de KGBI (Kalver Gier Bewerkings Installatie) van de SMG (Stichting Mestverwerking Gelderland) wordt kaliumstruviet als restproduct afgescheiden. Hoewel theoretisch geschikt als directe meststof blijkt er in de landbouw geen markt voor te zijn. Anno 2004 wordt het echter wel afgenomen door de fosfaatindustrie om fosfaat terug te winnen.

Het AnPhos-proces wordt toegepast bij struvietprecipitatie bij het bedrijf Lamb-Weston/Meijer te Kruiningen.

De kansen op hergebruik worden naast de kosten voor een groot deel bepaald door de kwaliteit. In tabel 1 zijn de kwaliteitseisen van de fosfaatprecipitaten weergegeven.

TABEL 1 KWALITEITSEISEN FOSFAATPRECIPITATEN (BRON: THERMPHOS)

parameter	P ₂ O ₅ (g/kg as)	Koper (mg/kg as)	Zink (mg/kg as)	IJzer (g/kg as)	organisch materiaal (% koolstof)
concentratie	>250	<100	<300	<10	5

Naast de afzeteisen in tabel 1 is het van belang het calciumgehalte te kennen. Te veel calciumcarbonaat in het product is storend voor het productieproces. Maezawa industries claimt een kunstmatig entmateriaal te hebben, waarop weinig calciet neerslaat [23]. In het kader van het huidige onderzoek is dit niet verder onderzocht. Daarnaast moet het product zo droog mogelijk zijn. Dit heeft zowel te maken met het thermische proces van de fosfaatindustrie als met de minimalisering van de transportkosten.

De economische haalbaarheid van de verschillende technieken is o.a afhankelijk van de investeringskosten, exploitatiekosten, de opbrengsten van het product en eventuele besparingen (bijvoorbeeld op de slibproductie). Hoewel fosfaaterts in de toekomst schaars wordt, is de prijs daarvan nu (nog) laag. Dit heeft uiteraard tot gevolg dat de opbrengsten van alternatieve fosfaatstromen nu eveneens laag zijn.

Struviet heeft van zichzelf meerwaarde, omdat het direct als langzame meststof kan worden toegepast. In tegenstelling tot Japan is er in Nederland geen markt voor.

Naast het belang van het terugwinnen van fosfaat wegens het weglekken uit de voedingscyclus, (zie paragraaf 1.1) heeft afscheiding van fosfaat als deelstroom nog het voordeel dat spontane precipitatie van struviet (MgNH₄PO₄) in de sliblijn van een rwzi, met mogelijk verstoppingen als gevolg, kan worden voorkomen [1].

3

FOSFAATSTRIPPEN OP DE RWZI DEVENTER

3.1 INLEIDING

In dit hoofdstuk zijn de achtergronden van de fosfaatstrippertank van de rwzi Deventer beschreven. Tevens is een schatting gemaakt van de theoretisch beschikbare hoeveelheid fosfaat in het stripperwater.

3.2 BCFS-PROCES

Het BCFS-proces wordt in Nederland inmiddels op zo'n 12 rwzi's toegepast voor de vergaande stikstof- en fosfaatverwijdering ($N < 10 \text{ mg/l}$ en $P < 1 \text{ mg/l}$). Naast het beheersen van een goede slibkwaliteit is de fosfaatstrippertank één van de karakteristieken van dit proces.

Door de biologische fosfaatverwijdering ontstaat in de anaërobe tank een verhoogde fosfaatconcentratie. Door het toepassen van een strippertank in de anaërobe tank wordt het slib afgescheiden en kan een fosfaatrijke deelstroom uit het proces worden afgevoerd. Het fosfaat kan hieruit vervolgens worden verwijderd door precipitatie met ijzer of aluminium. De fosfaatstripper van de rwzi Holten is al geruime tijd in bedrijf en daardoor wordt voldaan aan de fosfaateis van $< 1 \text{ mg/l}$ (figuur 1).

FIGUUR 1

FOSFAATSTRIPPER RWZI HOLTEN



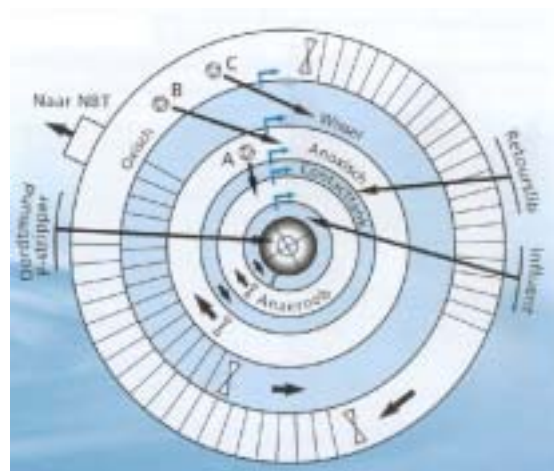
Hierdoor behoudt het biologisch slib zijn maximale activiteit en zijn zeer lage fosfaatconcentraties (minder dan $0,5 \text{ mg P/l}$) haalbaar bij een minimale verzouting van het effluent.

3.3 STRIPPERTANKS RWZI DEVENTER

In figuur 2 is een zijaanzicht tijdens de bouw en een schematische lay-out van de actief-slib-tanks van de rwzi Deventer weergegeven. In het midden is de strippertank te zien.

FIGUUR 2

FOSFAATSTRIPPERTANK UITGEVOERD ALS DORTMUND-TANK EN LAY-OUT BCFS-REACTOR RWZI DEVENTER



Via een aparte pomp in het tweede anaërobe compartiment wordt fosfaatrijk water afgevoerd naar de fosfaatstrippertank, welke als Dortmund-tank is uitgevoerd. Door de specifieke hellinghoek van de Dortmund-tank bezinkt het slib. Het bezonken slib wordt teruggepompt naar de anaërobe tank. Het supernatant van de Dortmund-tank wordt afgevoerd uit het proces naar de stripperwaterverzamelput.

Bij het in bedrijf zijn van de strippers, wordt in het stripperwater FeCl_3 gedoseerd. Het gevormde precipitaat gaat via de slibindickers naar de gistingstanks. Hierdoor wordt de hoofdstroom niet met chemisch slib belast.

3.4 FOSFAATBALANS RWZI DEVENTER

Op basis van het definitieve ontwerp van de rwzi Deventer [6], is een inschatting gemaakt welke fosfaatvrachten bij de rwzi Deventer kunnen worden verwacht. Hierbij is uitgegaan van de prognose 2015. De vrachten in 2004 bedragen circa 85% van deze ontwerpwaarden. In tabel 2 zijn de verwachte hoeveelheden fosfaat op basis van het ontwerp weergegeven.

TABEL 2 HOEVEELHEDEN FOSFAAT IN 2015

parameter	eenheid	waarde
fosfaatvracht ruw influent	kg/d	221
retourstromen	kg/d	11
totale aanvoer	kg/d	232
primair slib	kg/d	60
voorbezonden fosfaatvracht	kg/d	172
fosfaatgehalte effluent	mg/l	0,8
DWA dagdebiet	m ³ /d	18.240
fosfaatvracht effluent	kg/d	15
fosfor in slib	kg/d	157

In het ontwerp is ervan uitgegaan dat maar een beperkte fractie van de fosfaat gestript hoeft te worden om de effluenteis te halen. In tabel 3 is aangegeven hoeveel fosfaat er maximaal gestript kan worden om zo veel mogelijk fosfaat terug te winnen.

TABEL 3 MAXIMALE HOEVEELHEID FOSFAAT DIE GESTRIPT KAN WORDEN

parameter	eenheid	waarde
secundair slibproductie	kg ds/d	3.600 - 4.600*
minimaal fosfaatgehalte in slib	ds%	1,5
Minimaal fosfaat in slib	kg/d	55 - 69
maximaal te strippen	kg/d	88 - 102
percentage van influentvrucht	%	40 - 45

* Ontwerpwaarden met range op basis van vuistregel Waterschap Groot Salland en de HSA standaard. Temperatuureffecten zijn hierin niet meegenomen. Mogelijk kan in de zomer dus meer worden gestript.

Maximaal kan dus via het stripperwater circa 40-45% van de influentvrucht worden teruggewonnen. De huidige stripperwaterpompen zijn echter niet uitgelegd op een maximale afvoer. De huidige stripperpompen hebben een capaciteit van $2 \cdot 56 \text{ m}^3/\text{h}$. De maximaal verwachte concentratie fosfaat in het stripperwater is 25-30 mg/l. Per dag kan maximaal 67-80 kg fosfaat worden afgevoerd.

In bijlage 5 zijn massabalansen weergegeven. Als alle fosfaat in het stripperwater wordt benut, kan tussen de 350 en 550 kg/d aan droog product (inclusief kristalwater) ontstaan. Dat is circa 120 – 200 ton droog product/jaar.

4

MATERIALEN EN METHODEN

LABEXPERIMENTEN

4.1 INLEIDING

In dit hoofdstuk zijn de chemicaliën, de gebruikte apparatuur, de uit te voeren analyses en de proefopzet van de labexperimenten beschreven. Met deze labexperimenten zijn de precipitaten geproduceerd.

4.2 GEBRUIKTE CHEMICALIËN

Er is gekozen voor de volgende producten: $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en MgO . MgO is toegepast in plaats van $\text{Mg}(\text{OH})_2$ omdat dit reactiever is. In bijlage 1 zijn specificaties van de gebruikte chemicaliën opgenomen.

4.3 STRIPPERWATER

Voor het onderhavige onderzoek is op 2 december 2003 één van de twee strippertanks in bedrijf genomen. In tabel 4 zijn de concentraties ortho-fosfaat in het geproduceerde stripperwater als functie van de tijd weergegeven.

TABEL 4 CONCENTRATIE ORTHO-FOSFAAT IN HET STRIPPERWATER

analyse datum	ortho-fosfaat (mg/l)
3 december 2003	22,7
4 december 2003	24,9
8 december 2003	26,9
9 december 2003	29,5
10 december 2003	28,5

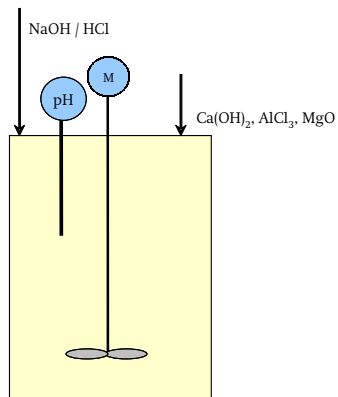
Uit tabel 4 blijkt, dat het proces in een week stabiel is. Op 10 december 2003 is 200 liter stripperwater en 2 liter voorbezonken influent verzameld.

4.4 PROEFOPSTELLING

De concentratie fosfaat in het stripperwater is circa 30 mg/l. Dat levert theoretisch een productconcentratie tussen de 135 en 210 mg/l op. Om de samenstelling van het precipitaat te kunnen vaststellen, is circa 4-5 g drogestof nodig. Uitgaande van de verwachte productconcentraties is dus circa 20-40 l stripperwater per experiment nodig. Gekozen is om de experimenten uit te voeren in 100 l bekeerglazen met 50 l stripperwater, zie figuur 3.

FIGUUR 3

SCHETS PROEFOPSTELLING



Alvorens de proeven uit te voeren, zijn de optimale doseerverhoudingen en pH experimenteel vastgesteld, zie tabel 5. De start pH bij de experimenten was circa 7. In bijlage 2 zijn de resultaten vermeld. De doseerverhouding is vastgesteld waarbij circa 2/3 deel is omgezet.

TABEL 5

OPTIMALE DOSEERVERHOUDINGEN EN PH

parameter	doseerverhouding	pH
molfosfaat: Ca	1 : 1,5	8
molfosfaat: Al	1 : 1,5	7
molfosfaat: Mg	1 : 1	9,5

De experimenten hebben plaatsgevonden bij kamertemperatuur. De pH is handmatig gemeten en, voor zover nodig, handmatig bijgesteld. Bij de Ca-dosering is de pH vastgezet op 8,0 om insluiting van zware metalen zoveel mogelijk te verminderen.

In tabel 6 is berekend hoeveel ammonium nodig is om struviet te kunnen vormen. In het stripperwater is circa 40 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ aanwezig. Voor de vorming van struviet is slechts 13 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ nodig. Er hoeft dus geen extra ammonium te worden toegevoegd.

TABEL 6

BEREKENDE HOEVEELHEID AMMONIUM BENODIGD VOOR STRUVIETPRECIPITATIE.

parameter	eenheid	waarde
gehalte fosfaat in stripperwater	mg/l	28,7
molmassa P		31
mol fosfaat in stripperwater	mmol/l	$28,7 / 31 = 0,9$
benodigde molverhouding P: N		0,9 : 0,9
molmassa $\text{NH}_4\text{-N}$		14
gehalte $\text{NH}_4\text{-N}$ benodigd	mg/l	$0,9 \text{ mmol} \times 14 = 13$

4.5 BEMONSTERING EN ANALYSES

Bij het bepalen van de optimale doseerverhouding is van het stripperwater en het supernatant alleen de pH en het fosfaatgehalte (met sneltesten) bepaald. In tabel 7 is het schema

voor de bemonstering en de analyses weergegeven die zijn toegepast bij de precipitatie-experimenten.

TABEL 7 ANALYSESCHEMA 'NATTE' STROMEN BIJ DE PRECIPITATIE-EXPERIMENTEN

parameter	analysemethode	voorbezonden influent	stripperwater	supernatant
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	titrimetrisch		*	
CO ₃ ²⁻ (mg/l)	titrimetrisch		*	
N-NH ₄ ⁺ (mg/l)	fotometrisch		*	
Cu (mg/l)	ICP	*	*	*
Zn (mg/l)	ICP	*	*	*
K (mg/l)	ICP	*	*	*
Ca (mg/l)	ICP	*	*	*
Mg (mg/l)	ICP	*	*	*
Al (mg/l)	ICP	*	*	*
Fe (mg/l)	ICP	*	*	*
P (mg/l)	ICP/fotometrisch		*	*

Op basis van deze analyses is ook de balans van de zware metalen over de strippertank opgesteld. Bicarbonaat (HCO₃⁻) heeft een storende werking op het precipitatieproces. Bicarbonaat kan afhankelijk van de pH met verschillende metalen in het stripperwater neerslaan. De analyses tijdens de proef zijn deels met sneltesten en deels met reguliere analysemethoden uit tabel 7 uitgevoerd (voor aanvang, tussentijds en na afloop).

Voor de fotometrische bepaling van het gehalte fosfaat en NH₄ tijdens uitvoering van de experimenten, is het monster gefiltreerd met behulp van een papieren vouwfilter. Dit ter verwijdering van de zwevende delen welke een storende werking hebben op de fotometrische bepaling.

Na afloop van de precipitatie-experimenten is het slibvolume bepaald. Na bezinking, decanteren van het bovenstaande water en centrifugeren is het precipitaat een nacht gedroogd bij 105°C in een droogstoof. Met behulp van een analytische balans is het percentage droge stof bepaald. Van de fractie droge stof is circa 1,6 gram gebruikt voor het bepalen van de parameters weergegeven in tabel 8.

TABEL 8 ANALYSESCHEMA PRECIPITATEN

parameter	analyse methode	CaHPO ₄ -slib	AlPO ₄ -slib	MAP/struviet slib
gloeirest (% van ds)	gravimetrisch	*	*	*
organisch stof (% van ds)	gravimetrisch	*	*	*
totaal koolstof	IR-detectie na verbranding	*	*	*
totaal organisch koolstof	IR-detectie na verbranding	*	*	*
N-Kj (mg/kg ds)	fotometrisch			*
Cu (mg/l)	ICP	*	*	*
Zn (mg/l)	ICP	*	*	*
K (mg/l)	ICP	*	*	*
Ca (mg/l)	ICP	*	*	*
Mg (mg/l)	ICP	*	*	*
Al (mg/l)	ICP	*	*	*
Fe (mg/l)	ICP	*	*	*
P (mg/l)	ICP	*	*	*
elementen	röntgendiffractie	*	*	*

Bij de TU Delft zijn de precipitaten onderzocht met röntgendiffractie. De techniek wordt gebruikt voor de bepaling van de structuur van mineralen, eenvoudige en minder eenvoudige organische verbindingen zowel als eiwitten. Met behulp van deze techniek kan een nauwkeuriger beeld worden verkregen van de samenstelling van de drie precipitatie producten. De metingen zijn uitgevoerd op een Bruker-AXS D5005 diffractometer uitgerust met een CuK α 1 monochromator en een Braun PSD. De 2theta range was 5-70 graden met een stapgrootte van 0,04 graden en een teltijd per stap van 1 seconde.

5

RESULTATEN

5.1 INLEIDING

In dit hoofdstuk zijn de resultaten van de labexperimenten weergegeven. Op basis van deze resultaten zijn massabalansen opgesteld.

5.2 ANALYSERESULTATEN UITGANGSMATERIAAL

De analyseresultaten van het voorbezonden afvalwater en het stripperwater zijn vermeld in tabel 9.

TABEL 9 ANALYSERESULTATEN INFLUENT EN STRIPPERWATER

parameter	waarde	
	voorbezonden afvalwater	stripperwater
HCO ₃ ⁻ (mg/l)	NB	396,6
CO ₃ ²⁻ (mg/l)	NB	< 6
N-NH ₄ ⁺ (mg/l)	NB	40
Cu (mg/l)	0,065	0,023
Zn (mg/l)	0,12	0,1
K (mg/l)	48	55
Ca (mg/l)	60	55
Mg (mg/l)	12	15
Al (mg/l)	0,9	0,33
Fe (mg/l)	1,6	0,55
P (mg/l)	NB	28,7

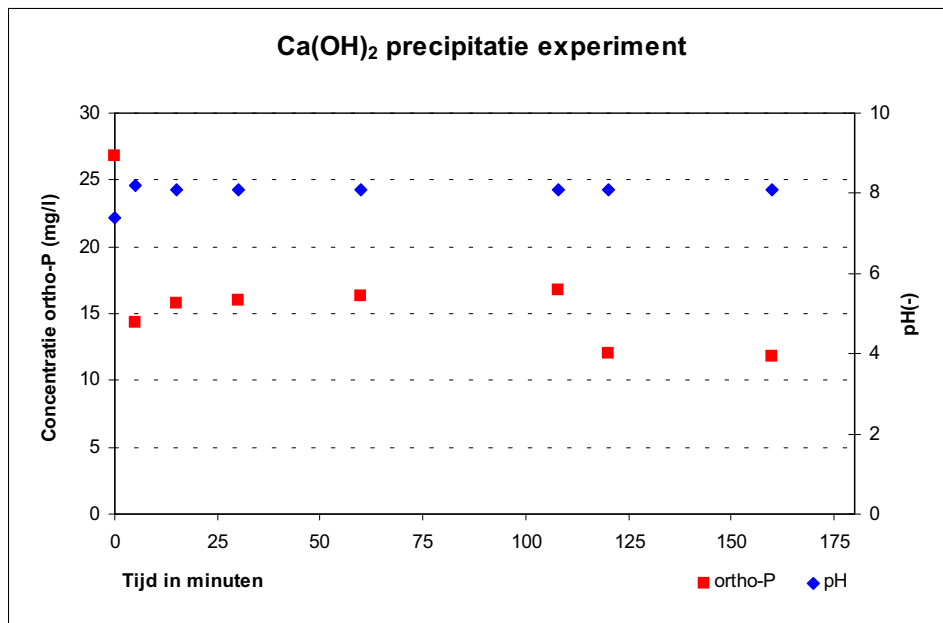
Uit tabel 9 blijkt dat de koper-, aluminium- en ijzergehalten in het stripperwater circa 30-40% van de voorbezonden influentconcentratie bedragen. Voor de concentraties zink en calcium is dat tussen de 80 en 100% . Deze verbindingen zijn dus grotendeels in oplossing. Het kalium- en magnesiumgehalte neemt toe. Dit kan worden verklaard aan de hand van het metabolisme van fosfaataccumulerende bacteriën (PAO's). De afgifte van fosfaat gaat gepaard met de afgifte van kalium en magnesium.

5.3 PRECIPITATIE-EXPERIMENTEN

In de figuren 4 tot en met 6 van de precipitatie-experimenten zijn de concentraties ortho-fosfaat en de pH als functie van de tijd weergegeven.

FIGUUR 4

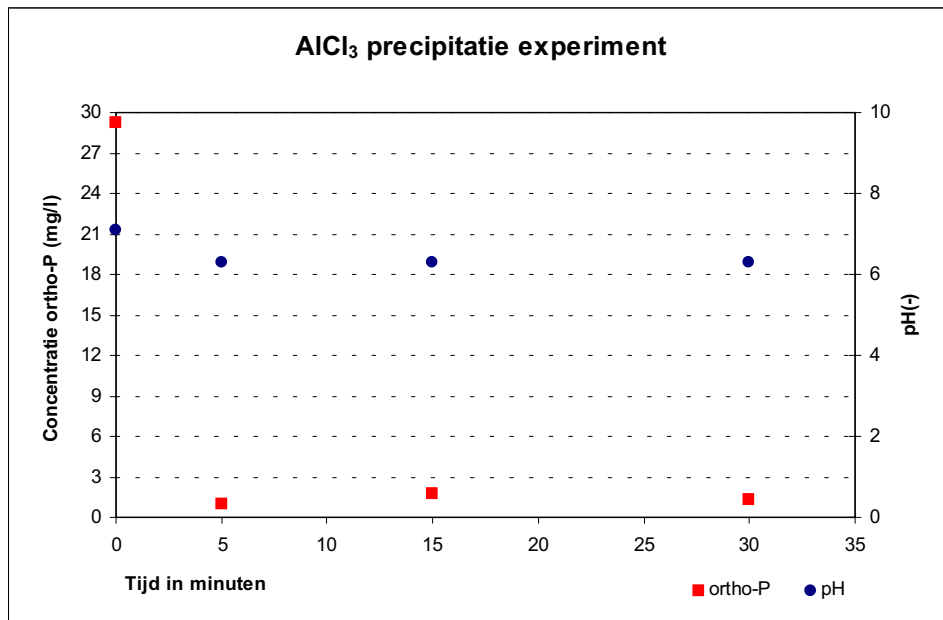
CONCENTRATIE O-P EN PH BIJ EEN P : CA DOSEERVERHOUDING VAN 1 : 1,5 EN 1 : 2,0



Uitgaande van een molaire verhouding van 1:1,5 en een pH van 8,0 is bij aanvang van het experiment 5.032 mg Ca(OH)₂ toegevoegd. De reactietijd is kort. Binnen 5 minuten is 46% neergeslagen. Van 26,8 mg/l naar 14,5 mg/l. Na 110 min is nog eens 2.049 mg Ca(OH)₂ extra toegevoegd tot een verhouding P:Ca van 1:2 om meer product te krijgen. Dit heeft geleid tot een verdere daling van het gehalte ortho-fosfaat tot 11,8 mg/l (verwijdering van 55%). De correctie van de pH heeft plaatsgevonden met HCl (0,1 M). In totaal is 1.000 ml gedurende 160 minuten toegevoegd.

FIGUUR 5

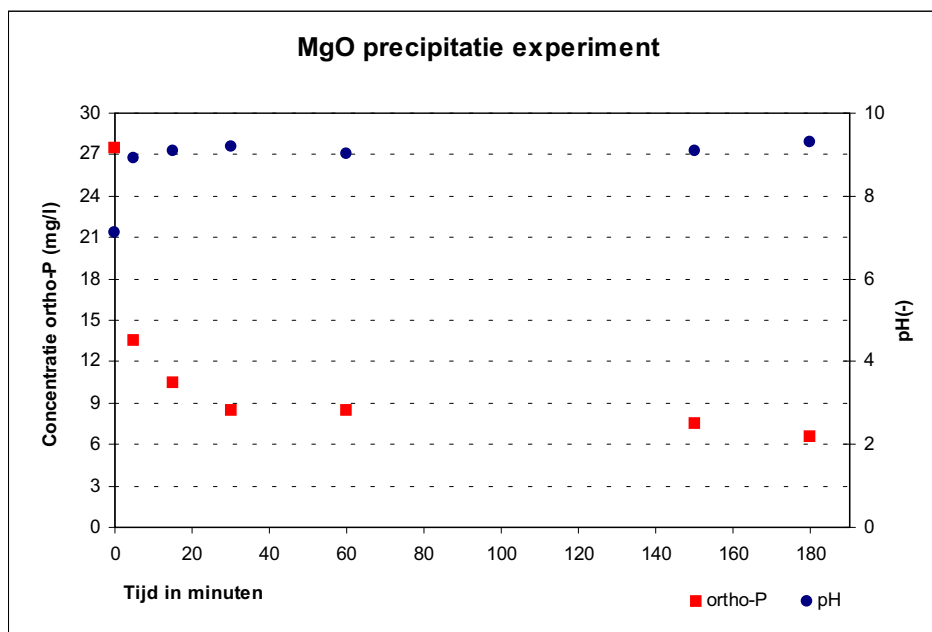
CONCENTRATIE O-P EN PH BIJ EEN P : AL DOSEERVERHOUDING VAN 1 : 1,5



Uit figuur 5 blijkt dat de concentratie ortho-fosfaat in 5 minuten is afgenomen van 29,2 mg/l naar 1,0 mg/l. Dit komt overeen met een fosfaatverwijdering van 97%.

FIGUUR 6

CONCENTRATIE O-P EN PH BIJ EEN P : MG DOSEERVERHOUDING VAN 1 : 2



Uit bijlage 2 blijkt dat een dosering van P:Mg groter dan 1:1 weinig extra product oplevert. Bij de aanvang van het experiment is echter 3.618 mg MgO toegevoegd (doseerverhouding 1:2). Dat is dus hoger dan strikt noodzakelijk. Uit figuur 6 blijkt dat binnen 30 minuten de concentratie ortho-fosfaat is afgenomen van 27,5 mg/l tot 8,5 mg/l. Dit komt overeen met een verwijderingspercentage van 70%. Voor de vorming van extra product is 909 mg MgO extra toegevoegd tot een doseerverhouding P:Mg van 1:2,5. Dit heeft geleid tot een beperkte verdere daling van het gehalte ortho-fosfaat tot 6,5 mg/l (verwijderingspercentage van 76%). pH correctie heeft plaatsgevonden met NaOH (1M) en HCl met een sterkte van 6 M. In totaal is 540 ml NaOH en 13 ml HCl gedurende 180 minuten toegevoegd.

Een reactietijd van 20 minuten is voldoende voor een fosfaatverwijdering van circa 75% [7].

5.4 SLIBVOLUME, EIND-PH EN HOEVEELHEID PRECIPITAAT

Na afloop van de experimenten is het slibvolume bepaald. Hiertoe is 1 liter van de volledig gemengde reactorinhoud overgebracht in de daarvoor bestemde maatcilinder van 1 l. In tabel 10 zijn de resultaten hiervan weergegeven.

Vervolgens is het geproduceerde fosfaatslib in het reactorvat gedurende 60 minuten bezonken. Het stripperwater boven het bezonken slib is handmatig gedecanteerd. Het restant, circa 10 l slibwatermengsel, is verder ingedikt door middel van een centrifuge. Hierna is de volledige inhoud gedurende een nacht gedroogd in een 105°C droogstoof. Bij struiviet ontwijkt het kristalwater (< 70°C). Met betrekking tot aluminiumfosfaat is de hoeveelheid kristalwater niet zeker (meerdere vormen zijn mogelijk). Voor het berekenen van de samenstelling is ervan uitgegaan dat in aluminiumfosfaat het kristalwater ontweken is. In tabel 10 is de gemeten massa droge stof weergegeven.

TABEL 10 SLIBVOLUME, EIND PH EN GEPRODUCEERDE HOEVEELHEID PRECIPITAAT

experiment	slibvolume in ml/l	eind pH	drogestof precipitaat in gram
Ca(OH) ₂	30	7,9	11,3
AlCl ₃	30	6,3	10,3
MgO	30	9,2	8,0

5.5 ANALYSERESULTATEN PRECIPITATEN

In tabel 11 zijn de analyseresultaten van de drie precipitatieproducten als gemiddelde van een duplo-analyse weergegeven. In bijlage 3 is de volledige analyselijst opgenomen.

TABEL 11 ANALYSERESULTATEN VAN DE PRECIPITATEN

parameter	eenheid	Ca(OH) ₂	AlCl ₃	MgO	afzeteis
DS/50 l	gram	11,3	10,3	8,0	
gloeirest	% van ds	75,2	70,3	75,6	NB
totaal koolstof	% van ds	10,9	7,9	9,5	5
totaal organische koolstof	% van ds	9,5	5,9	5,4	
Koper	mg/kg ds	120	80	100	< 100
Zink	mg/kg ds	370	325	325	< 300
Kalium	mg/kg ds	1.700	5.200	2.000	NB
Calcium	mg/kg ds	275.000	24.000	215.000	NB
Magnesium	mg/kg ds	9.000	2.700	47.000	NB
Aluminium	mg/kg ds	1.750	160.000	1.500	NB
IJzer	mg/kg ds	2.400	1.900	1.900	< 10.000
Fosfor	mg/kg ds	105.000	140.000	140.000	> 110.000
Stikstof Kjeldahl	mg/kg ds	NB	NB	14.000	NB

In de volgende paragrafen is op basis van de analyses globaal de samenstelling van precipitaten berekend. Hierbij zijn de volgende aannames gedaan:

- de geprecipiteerde producten zijn voornamelijk calciumfosfaat, calciumcarbonaat, aluminiumfosfaat, ammoniumstruviet;
- calciumfosfaat is aanwezig in de vorm van Ca₃(PO₄)₂.

Hierbij is niet gecorrigeerd voor de opgeloste zouten die bij het indampen zijn achtergebleven.

5.6 SAMENSTELLING PRECIPITAAT VAN CALCIUMHYDROXIDE

TABEL 12 GEMETEN HOEVEELHEDEN CALCIUM, MAGNESIUM EN FOSFAAT IN HET PRECIPITAAT VAN CALCIUMHYDROXIDE

parameter	gr/mol	gr/kg ds	mol/kg ds
CALCIUM	40	275	6,9
MAGNESIUM	24	9	0,4
FOSFOR	31	105	3,4

TABEL 13 BEREKENING SAMENSTELLING PRECIPITAAT

precipitaat	gr/mol	mol/kg ds	gr/kg ds	%
Ca ₃ (PO ₄) ₂	310	(3,4 - 0,4)/2	465	47
CaCO ₃	100	6,9-3 * 1,5	240	24
MgNH ₄ PO ₄	137	0,4	55	6
rest			240	24
Totaal			1.000	100

Circa 47% van het precipitaat bestaat uit calciumfosfaat.

5.7 SAMENSTELLING PRECIPITAAT VAN ALUMINIUMCHLORIDE

TABEL 14 GEMETEN HOEVEELHEDEN CALCIUM, MAGNESIUM, ALUMINIUM EN FOSFAAT IN HET PRECIPITAAT VAN ALUMINIUMCHLORIDE

parameter	gr/mol	gr/kg ds	mol/kg ds
Calcium	40	24	0,6
Magnesium	24	2,7	0,1
Aluminium	28	160	5,7
Fosfor	31	140	4,5

TABEL 15 BEREKENDE SAMENSTELLING PRECIPITAAT

precipitaat	gr/mol	mol/kg ds	gr per kg ds	%
AlPO ₄	123	4,5 - 0,1	541	54
CaCO ₃	100	0,6	60	6
MgNH ₄ PO ₄	137	0,11	15	2
Rest			384	38
Totaal			1.000	100

Het aandeel aluminiumfosfaat in het precipitaat is circa 54%.

5.8 SAMENSTELLING PRECIPITAAT VAN MAGNESIUMOXIDE

TABEL 16 GEMETEN HOEVEELHEDEN CALCIUM, MAGNESIUM, STIKSTOF EN FOSFAAT IN HET PRECIPITAAT VAN MAGNESIUMOXIDE

parameter	gr/mol	gr/kg ds	mol/kg ds
Calcium	40	215	5,4
Magnesium	24	47	2,0
Fosfor	31	125	4,0
Stikstof	14	14	1,0

TABEL 17 BEREKENDE SAMENSTELLING PRECIPITAAT

precipitaat	gr/mol	mol/kg ds	gr/kg ds	%
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	310	(4,0 - 2,0)/2	310	31
CaCO_3	100	5,4-3	240	24
MgNH_4PO_4	137	2,0	274	27
rest			176	18
Totaal			1.000	100

Het aandeel ammoniumstruviet in het precipitaat is circa 27%.

In het precipitatieproduct is 14 gr N per kg product gemeten. Dit komt overeen met 1 mol per kg. Het precipitaat bevat dus op basis van de N analyse 137 gram struviet, wat overeenkomt overeen met 14%. Dit is een groot verschil met de waarde in tabel 17. Mogelijk spelen ook andere magnesiumprecipitaten een rol. Het kaliumgehalte is erg laag (2 g/kg, dat is dus 0,05 mol/kg ds). Kaliumstruviet zal het dus niet zijn.

5.9 RÖNTGENDIFFRACTIE ANALYSE

Met een röntgendiffractie analyse is getracht meer zicht op de samenstelling van de precipitaten te krijgen. In bijlage 4 zijn de resultaten vermeld. Hieruit bleek echter dat er vrijwel geen patronen herkend konden worden. De precipitaten bleken amorf. Bij het Ca precipitaat is alleen calciet (CaCO_3) herkend.

5.10 PH EFFECTEN

De start-pH bij de experimenten was circa 7. In tabel 18 zijn de resultaten vermeld van de eind-pH en de zuur/loogdosering die bij de precipitatie is toegepast.

TABEL 18 TOEGEPASTE DOSEERVERHOUDINGEN, EIND-PH EN PH-CORRECTIE

	toegepaste doseerverhouding	eind pH	zuur/loog bij vaste pH ml/g precipitaat
molfosfaat: Ca	1 : 2	7,9	88 ml 0,1 M HCl
molfosfaat: Al	1 : 1,5	6,3	-
molfosfaat: Mg	1 : 2,5	9,2	53 ml 1 M NaOH

Bij de Ca-dosering is de pH vastgezet op 8,0 om insluiting van zware metalen zoveel mogelijk te voorkomen. Om deze pH te handhaven is zuur gedoseerd en is de verhouding P: Ca opgevoerd naar 1: 2 om voldoende stof te verkrijgen. In de praktijk lijkt loslaten van de pH gunstiger om minder zuur te hoeven toevoegen en een betere precipitatie te verkrijgen bij een lagere P: Ca verhouding, zie bijlage 2.

Bij Al is de pH niet gecorrigeerd en daalt daardoor. Dit heeft als voordeel dat er minder CaCO_3 ontstaat, zie ook tabel 15.

Voor de vorming van struviet is de pH op 9,2 ingesteld. Wegens het hoge bufferende vermogen van het stripperwater (wordt onttrokken aan het begin van het zuiveringsproces) is veel extra NaOH nodig om de pH omhoog te krijgen. Om voldoende product te krijgen is de doseerverhouding opgevoerd van 1:1 naar 1:2,5. Volgens bijlage 2 heeft dit echter maar een beperkt effect op de productie van struviet. Mogelijk is het nodig de pH nog verder op te voeren.

In de hoofdstukken 6 en 7 wordt nader ingegaan op de mogelijkheid CO₂ te strippen en worden respectievelijk de gevolgen van alkaliteitseffecten op de pH in de rwzi in beeld gebracht.

5.11 CONCLUSIES LABORATORIUMONDERZOEK

De ortho-fosfaat concentratie in het stripperwater van de rwzi Deventer (28,7 mg/l) komt goed overeen met de theoretisch verwachte waarde van 30 mg/l. Binnen enkele dagen na inbedrijfname van de strippertank was het ortho-fosfaat gehalte op niveau. Het afgetapte water van de strippertank is nagenoeg helder.

De koper-, aluminium- en ijzergehalten in het stripperwater bedragen circa 30-40% van de voorbezonden influentconcentratie. Voor de concentraties zink en calcium is dat tussen de 80 en 100%. Deze verbindingen zijn grotendeels in oplossing. De kalium- en magnesiumgehalten nemen toe. Dit kan worden verklaard aan de hand van het metabolisme van fosfaat-accumulerende bacteriën (PAO's). De afgifte van fosfaat gaat gepaard met de afgifte van kalium en magnesium.

De precipitatie van het fosfaat met calcium en aluminium verloopt zeer snel (circa 5 min). Bij struviet is meer tijd nodig (20-30 min). Bij calcium en magnesium vindt het proces bij hogere pH plaats. Nadeel hiervan is dat er tevens een neerslag van calciumcarbonaat ontstaat. De precipitatie van aluminium vindt in zuur milieu plaats, met als gevolg relatief weinig calciumcarbonaat en minder verontreinigingen in het precipitaat. Bij Ca-precipitatie zal in de praktijk pH sturing niet echt nodig zijn. Daarmee wordt op chemicaliën bespaard. In dat geval is een aanbeveling nader te onderzoeken hoeveel invloed de pH heeft op de insluiting van zware metalen. Bij de vorming van struviet is veel NaOH nodig om de pH voldoende hoog te krijgen (> 9). Dit wordt veroorzaakt door het grote bufferend vermogen van het stripperwater op deze plaats in het zuiveringsproces.

De samenstelling van de precipitaten is niet exact bekend. Uit röntgendiffractieanalyse blijkt dat de precipitaten grotendeels amorf zijn. Op basis van de verwachte verbindingen en analyses is de samenstelling berekend. Hieruit volgt dat bij precipitatie met calcium circa 47% calciumfosfaat ontstaat met als nevenproduct 24% calciëet (wel zichtbaar bij de röntgenanalyse). Bij de precipitatie met aluminium ontstaat 54% aluminiumfosfaat met weinig CaCO₃ (6%). Bij de struvietvorming uit MgO ontstaat 27% struviet, met 31% Ca₃(PO₄)₂ en 24% CaCO₃. Het aandeel nevenproducten is bij deze precipitatiereactie groot. Het rendement van de struvietvorming is laag. De reacties naar calciumfosfaat en calciëet verlopen sneller. Dat is vermoedelijk veroorzaakt door de hoge verhouding P:Mg van 1: 2,5. Niettemin is de netto hoeveelheid struviet gering. Mogelijk zou het rendement bij hogere pH hoger zijn, maar dat vraagt weer dosering van extra NaOH.

Door het hoge bicarbonaatgehalte van het stripperwater op deze plaats in het zuiveringproces is het bufferend vermogen groot. Daardoor is voor de vorming van struviet, waarbij de pH tot > 9 moet worden opgevoerd veel NaOH nodig. Mogelijk hangt de relatief lage opbrengst van product hier ook mee samen. Dat maakt de struvietprecipitatie uit stripperwater daardoor relatief duur. Indien echter de gevormde $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ook meegerekend wordt, zijn de kansen voor afzet bij Thermphos wellicht weer groter.

Uitgaande van de gestelde afzeteisen van de fosfaatindustrie voldoen de 3 precipitatieproducten wat betreft de concentratie fosfaat aan de eis van minimaal 250 gr $\text{P}_2\text{O}_5/\text{kg}$ product (ofwel 110 g P/kg product). Eveneens voldoen de gevormde producten aan de afzeteis voor ijzer. Koper en zink zitten beide op de grens. Circa 25% van de precipitaten bestaat uit gloeiverlies. Dat bestaat deels uit kristalwater, CO_3 en organische stof. Het gehalte koolstof is te hoog.

6

CO₂ STRIPPEN UIT STRIPPERWATER DOOR BELUCHTEN

6.1 INLEIDING

Door verlaging van het gehalte bicarbonaat in het stripperwater, wordt het aandeel calcium-carbonaat in het precipitaat verminderd en dat is gunstig voor de mogelijkheden tot hergebruik. Daarnaast vermindert het bufferend vermogen en dat is gunstig voor het veranderen van de pH.

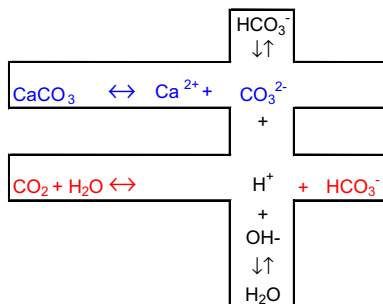
Door beluchten kan op relatief eenvoudige wijze de alkaliteit worden verlaagd door CO₂ te strippen. Dit is op labschaal getest. In dit hoofdstuk zijn de resultaten daarvan beschreven.

6.2 KALK-KOOLZUUREVENWICHT

De pH, de buffercapaciteit en de alkaliteit van huishoudelijk afvalwater worden in sterke mate beïnvloed door het kalk-koolzuurevenwicht. De onderlinge samenhang tussen de bovengenoemde evenwichten is weergegeven in figuur 7.

FIGUUR 7

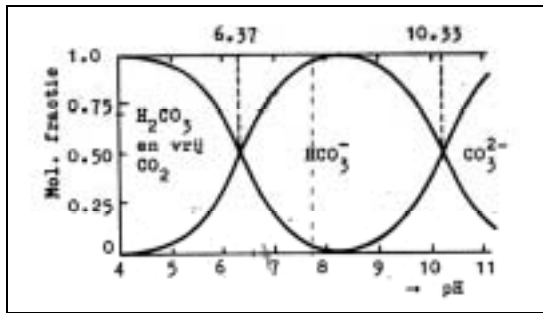
KALK-KOOLZUUREVENWICHT IN WATER [8]



Bij een normale pH van het afvalwater (tussen pH 7 en 8) zijn de belangrijkste componenten CO₂ en HCO₃⁻ en is het bufferende vermogen hoog, zie figuur 8. Bij een pH hoger dan 7,8 en lager dan 5 is de buffercapaciteit vrij gering en kunnen flinke pH-schommelingen optreden.

FIGUUR 8

KOOLZUUREVENWICHT ALS FUNCTIE VAN DE PH [8]



6.3 MATERIALEN EN METHODEN

Het influent van de rwzi Deventer bestaat bij DWA grotendeels uit drinkwater uit de omgeving. Het drinkwater heeft gemiddeld een hardheid van circa 9°DH (= 1,6 mmol/l). Dat wordt bevestigd door het Ca en Mg gehalte van 47 mg/l respectievelijk 11 mg/l (tabel 19: $47/40 + 11/24 = 1,6$). Als voornaamste tegen ion wordt een bicarbonaatgehalte HCO_3^- verwacht van $2 \cdot 1,6 \text{ mmol} = 3,3 \text{ mmol/l}$.

Er is een HCO_3^- gehalte gemeten van 317 mg/l (tabel 19). Dat komt overeen met 5,2 mmol/l. Het hogere bicarbonaatgehalte zal waarschijnlijk zijn veroorzaakt door de biologische omzettingen.

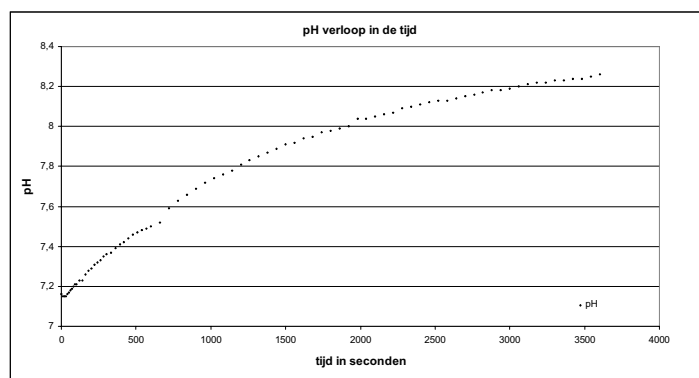
Voor en na aanvang van de beluchtingsproef is het stripperwater in duplo geanalyseerd op o-fosfaat, alkaliteit (HCO_3^- en CO_3^{2-}), Mg en Ca. De proef is uitgevoerd met een opstelling bestaande uit een reactorvat met een inhoud van 7,5 l, voorzien van een continue pH meting en een beluchtungssteentje. De luchttoevoer (20 liter lucht per liter stripperwater per uur) is geregeld met een regelbare klep voorzien van een flowmeter. Gedurende 60 minuten is de pH gemeten van het beluchte stripperwater. Na 60 minuten is de luchttoevoer stop gezet. Na circa 75 minuten is van de bovenstaande vloeistof in het reactorvat een monster genomen.

6.4 RESULTATEN

In figuur 9 is het pH verloop tijdens de proef weergegeven. De pH stijgt van 7,15 naar 8,3. In tabel 19 zijn de analyseresultaten weergegeven.

FIGUUR 9

PH-VERLOOP STRIPPERWATER GEDURENDE 60 MINUTEN BELUCHTEN



TABEL 19

ANALYSERESULTATEN STRIPPERWATER VOOR EN NA BELUCHTINGSPROEF

parameter	waarde voor beluchting (mg/l)	waarde na beluchting (mg/l)
Bicarbonaat	317	317
Carbonaat	<0,1	<0,1
Calcium*	36	47
Magnesium	11	11
Fosfor	22	22

* vooralsnog is er geen verklaring voor het toegenomen calciumgehalte

Na afloop van de proef is een rustperiode van 30 minuten ingesteld voor bezinking van eventueel gevormde neerslagproducten. Visueel is geen verschil geconstateerd met betrekking tot onopgeloste delen voor en na beluchten. Er ontstaat dus door beluchten alleen geen precipitaat. Dat wordt ook bevestigd door de analyseresultaten.

Bij een pH van 8,3 is geen vrij CO₂ meer aanwezig. Dat komt overeen met de verwachting uit figuur 8.

6.5 KWANTITATIEVE BESCHOUWING CO₂ STRIPPEN

In deze paragraaf is berekend hoeveel CO₂ we uit het stripperwater kunnen strippen.

Uitgangspunten:

$$K_a = [\text{HCO}_3^-][\text{H}_3\text{O}^+]/[\text{H}_2\text{CO}_3] = 4,3 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 317 \text{ mg/l} = 0,0052 \text{ mol/l}$$

$$\text{start pH } 7,15 = 7,08 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$$

$$\text{eind pH } 8,3 = 5,0 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$$

Totaal is er in het stripperwater aanwezig 53 mg H₂CO₃ /l (berekend op basis van 0,0052 mol/l [HCO₃⁻]). Dat is in overeenstemming met figuur 8. Bij een pH van 7,15 is het percentage HCO₃⁻ ten opzichte van het totaal HCO₃⁻ + CO₂: 86% (317/(317+53)).

Na een uur beluchten bleek het koolzuurgehalte af te nemen met 49 mg/l (H₂CO₃=1/4,3*10⁻⁷*0,005*[H₃O⁺]²-[H₃O⁺]¹). Stel dat in de praktijk uitgegaan wordt van 15 min beluchten, volgt uit figuur 9 een pH van 7,7 (H₃O⁺ =1,9*10⁻⁸ mol/l). Daaruit volgt een afname van 39 mg H₂CO₃. Dan is 39/53 = 73% van de aanwezige CO₂ gestript

6.6 CONCLUSIES

Na een kwartier beluchten wordt circa 73% van de aanwezige CO₂ gestript. Hiermee wordt circa 10% van de totale alkaliteit (HCO₃⁻ + CO₂) verminderd. Dit heeft een positief effect op de precipitatiereacties. Er ontstaat een verminderd CaCO₃ gehalte in het eindproduct en er is een lagere chemicaliëndosering voor de pH correctie nodig.

7

ALKALITEITSBALANS RWZI DEVENTER

7.1 INLEIDING

Bij het precipiteren van fosfaat uit het stripperwater treden diverse chemische reacties op, waarbij de alkaliteit van het stripperwater en dus van de totale rwzi wordt beïnvloed. Indien het bufferend vermogen van de rwzi onvoldoende is om dit op te vangen, kan de pH dalen. Bij een te grote daling zal de nitrificatie worden geremd en dat is niet acceptabel. In deze notitie worden enkele berekeningen uitgevoerd en wordt op basis van beschikbare literatuur ingeschat hoe kritisch de chemicaliëndosering voor fosfaatprecipitatie is.

7.2 ALKALITEITSBALANS RWZI DEVENTER

Bij de zuivering van afvalwater wordt de alkaliteit beïnvloed door vele biologische en chemische processen en bijbehorende chemische- en of biologische reacties. Voor een rwzi is de stikstofbalans grotendeels bepalend. In tabel 20 zijn de belangrijkste processen weergegeven.

TABEL 20 BELANGRIJKSTE PROCESSEN DIE DE ALKALITEIT BEINVLOEDEN [8]

proces	reactievergelijking	wijziging alkaliteit (mol/mol N)
1. ammonificatie	$H_2N-CO-NH_2 + 3H_2O + CO_2 \rightarrow 2NH_4^+ + 2HCO_3^-$	+ 1
2. nitrificatie	$NH_4^+ + 2O_2 + 2HCO_3^- \rightarrow NO_3^- + 2H_2CO_3 + H_2O$	- 2
3. productie biomassa	$NH_4^+ + HCO_3^- \rightarrow \text{org. N} + H_2CO_3$	- 1
4. denitrificatie	$4NO_3^- + 4H_2CO_3^- \rightarrow 2N_2 + 5O_2 + 4HCO_3^- + 2H_2O$	+ 1

In tabel 21 zijn de ontwerpgegevens van de rwzi Deventer uit het HSA-model welke van toepassing zijn bij de balansberekening weergegeven.

TABEL 21 ONTWERPGEGEVENS RWZI DEVENTER (UIT HSA MODEL) [6]

parameter	eenheid	waarde
Gemiddeld debiet	m ³ /dag	18.240
N-kj in voorbezonden influent	mg/l	47,7 (75 % NH ₄ -N)
N- in effluent	mg/l	3
N- in slib	mg/l	6,9
NO ₃ -N in effluent	mg/l	6,0

In tabel 22 is de specifieke alkaliteitsbalans voor de rwzi Deventer, zonder fosfaatprecipitatie weergegeven.

TABEL 22 ALKALITEITSBALANS RWZI DEVENTER

proces	berekening	alkaliteit (mmol/l)
1. ammonificatie	$47,3 \cdot (25/100) / 14 \cdot (+1)$	+ 0,84
2. nitrificatie	$(47,3 - 6,9 - 3) / 14 \cdot (-2)$	- 5,34
3. productie biomassa	$6,9 / 14 \cdot (-1)$	- 0,49
4. denitrificatie	$(37,4 - 6) / 14 \cdot (+1)$	+ 2,24
totaal		- 2,75

In het stripperwater is 317 mg/l (= 5,2 mmol/l HCO_3^-) aanwezig bij een pH van 7,15. Daarnaast is nog 53 mg/l CO_2 (= 0,9 mmol/l) aanwezig. De processen weergegeven in tabel 22 veroorzaken een afname tot: $5,2 + 0,9 - 2,8$ mmol/l = 3,3 mmol/l. Dat betekent dat het percentage bicarbonaat zakt van 86% naar $(3,1 - 0,9) / 3,3 = 75\%$ (figuur 9). Bij deze verdeling is de pH 6,9. Bij de normale procesvoering neemt de alkaliteit dus af tot een pH van 6,9. Bij deze pH wordt de nitrificatie nog niet significant geremd.

7.3 INVLOED OP ALKALITEIT DOOR FOSFAATPRECIPITATIEREACTIES

In tabel 23 is een overzicht gegeven van de alkaliteitseffecten van enkele processen die bij de fosfaatprecipitatie reacties een rol spelen.

TABEL 23 ALKALITEITSEFFECTEN FOSFAATPRECIPITATIEREACTIES [8]

proces	reactievergelijking / berekening	wijziging alkaliteit (mol/mol Me)
vorming CaCO_3	$\text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	- 2
vorming $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$3 \text{Ca}^{2+} + \text{HPO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{PO}_4^- + 3 \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3 \text{H}_2\text{CO}_3$	- 2
toevoegen $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2 \text{HCO}_3^-$	+ 2
vorming AlPO_4	$\text{Al}^{3+} + \frac{1}{2} (\text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HPO}_4^{2-}) + \frac{1}{2} \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{AlPO}_4 + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{CO}_3$	- 2
vorming $\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}^{3+} + 3 \text{HCO}_3^- + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}_2\text{CO}_3$	- 3

Via de stripper op de rwzi Deventer kan maximaal 80 kg fosfaat per dag worden afgevoerd. Dit komt overeen met 2,5 kmol fosfaat per dag en dat is 0,14 mmol P/l omgerekend naar het gemiddelde effluentdebiet. Voor het inschatten van de alkaliteitseffecten is van deze hoeveelheid uitgegaan. In de praktijk zal het rendement waarschijnlijk lager zijn en moet met een lagere hoeveelheid rekening worden gehouden.

In de tabellen 24 en 25 zijn de maximale alkaliteitseffecten van de precipitatie van $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ en AlPO_4 berekend. Voor de vorming van struviet zijn de precieze alkaliteitseffecten niet bekend. Hierbij stijgt de pH echter en zijn geen pH problemen te verwachten.

Bij de precipitatie reacties zijn commerciële chemicaliën toegepast. Indien in een praktijk situatie restproducten (zoals bijvoorbeeld aluminaat) worden gedoseerd, moet ook rekening gehouden worden met alkaliteitseffecten van de nevenproducten in deze chemicaliën. In het onderhavige onderzoek zijn deze effecten buiten beschouwing gelaten.

Bij de precipitatie van fosfaat met $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wordt naast $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ook CaCO_3 gevormd. Om voldoende product te krijgen is een dosering van P:Ca = 1:2 toegepast. Dat betekent dat

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ met een factor 2 is gedoseerd. Er wordt aan calcium 1,5 maal de fosfaathoeveelheid in $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ gebonden. Blijft er voor CaCO_3 0,5 over. In tabel 24 zijn de alkaliteitseffecten voor precipitatie van fosfaat met Ca in beeld gebracht.

TABEL 24 ALKALITEITSEFFECTEN PRECIPITATIE MET $\text{Ca}(\text{OH})_2$

proces	reactievergelijking / berekening	alkaliteit (mmol/mmol P)
vorming CaCO_3	$0,5 \cdot 0,14 \cdot -2$	- 0,14
vorming $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1,5 \cdot 0,14 \cdot -2$	- 0,42
toevoegen $\text{Ca}(\text{OH})_2$	$2,0 \cdot 0,14 \cdot +2$	+ 0,56
Totaal		- 0,00

Afgezien van de chemicaliën voor de pH correctie heeft deze precipitatiereactie geen effect op de alkaliteit.

Bij precipitatie van fosfaat met AlCl_3 wordt naast AlPO_4 in principe geen CaCO_3 gevormd. Dit wordt in de eerste plaats bepaald door de pH. De precipitatiereactie heeft plaatsgevonden bij een pH van 6,3. Uit de K_a voor koolzuur ($K_a = [\text{CO}_3^{2-}] \cdot [\text{H}^+] / \text{HCO}_3^- = 4,7 \cdot 10^{-11} \text{ mol/l}$) volgt een concentratie $[\text{CO}_3^{2-}]$ van 0,03 mg/l CO_3^{2-} . Met een Ca-concentratie in het stripperwater van 1,18 mmol/l (47/ 40) wordt het oplosbaarheidsproduct ($[\text{Ca}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] = 4,9 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$) niet overschreden ($0,58 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l CaCO}_3$).

Bij de precipitatie van fosfaat met AlCl_3 worden weinig bijproducten gevormd. Er is een dosering van P:Al = 1:1,5 toegepast. Dat betekent dat AlCl_3 met een factor 1,5 is gedoseerd. Er wordt aan aluminium 1,0 maal de fosfaat hoeveelheid in AlPO_4 gebonden. De rest (0,5) wordt omgezet in $\text{Al}(\text{OH})_3$. In tabel 25 zijn de alkaliteitseffecten voor precipitatie van fosfaat met Al in beeld gebracht.

TABEL 25 BALANSBEREKENING FOSFAAT PRECIPITATIE MET AlCl_3

proces	reactievergelijking / berekening	alkaliteit (mmol/mmol P)
vorming van AlPO_4	$1 \cdot 0,14 \cdot -2$	- 0,28
vorming van $\text{Al}(\text{OH})_3$	$0,5 \cdot 0,14 \cdot -3$	- 0,21
Totaal		- 0,49

De processen weergegeven in tabel 25 veroorzaken een afname van de alkaliteit van : $3,3 \text{ mmol/l HCO}_3^-$ naar $(3,3 - 0,48) = 2,83 \text{ mmol/l}$. Hieruit volgt een molfractie H_2CO_3 van: $0,86 \text{ mmol/l} / 2,83 \text{ mmol/l} = 0,30 \hat{=} 30\%$. Uit figuur 8 blijkt vervolgens een pH van 6,7.

De alkaliteit wordt door bovengenoemde reacties dus negatief beïnvloed. Het is een aandachtspunt dat de pH niet nog verder daalt. In dat geval is het nodig aanvullend NaOH te doseren.

7.4 CONCLUSIES

Bij de precipitatie van Ca en Mg producten is de alkaliteit geen aandachtspunt. Er moet sowieso NaOH worden gedoseerd om de pH te verhogen. Bij Al precipitaat zakt de pH doordat de reactie in zuur milieu plaatsvindt. In dat geval moet eventueel de pH worden gecorrigeerd door aanvullend NaOH te doseren. In de praktijk is het echter ook mogelijk om een basisch restproduct met aluminium toe te passen. In dat geval is er waarschijnlijk geen alkaliteitsprobleem.

8

HAALBAARHEID FOSFAATTERUGWINNING IN DE PRAKTIJK

8.1 INLEIDING

Na uitvoering van de in dit rapport beschreven experimenten is gebleken dat fosfaatterugwinning uit het stripperwater van BCFS rwzi's op labschaal mogelijk is. Alvorens te kunnen beslissen of de fosfaatterugwinning op semi-technische schaal onderzocht gaat worden, is het nodig een haalbaarheidsstudie uit te voeren.

In dit hoofdstuk wordt deze haalbaarheidsstudie beschreven. Hierbij wordt de terugwinning opgeschaald en zijn diverse kosten geraamd. Daaruit kan worden afgeleid of het geld oplevert of geld kost en of dit in verhouding is met andere (exploitatie)kosten bij de zuivering van stedelijk afvalwater.

8.2 UITGANGSPUNTEN ONDERZOEKRESULTATEN

In tabel 26 zijn de resultaten van het labonderzoek nog eens samengevat.

TABEL 26 SAMENVATTING RESULTATEN LABONDERZOEK

experiment	doseerverhouding chemicaliën in mol/mol	zuur/loog bij vaste pH ml/g precipitaat	precipitaat in (g/g P)
Ca-dosering	P:Ca = 1: 2	88 ml 0,1 M HCl	7,8
Al-dosering	P:Al = 1:1,5	geen	7,2
Mg-dosering	P:Mg = 1:1	53 ml 1 M NaOH	5,6

Het fosfaatgehalte in het stripperwater was 28,7 mg/l. Voor de haalbaarheidsstudie wordt uitgegaan van 30 mg/l. Naar verwachting is dit in de praktijk haalbaar.

Bij de labexperimenten is voor de reproduceerbaarheid (bijvoorbeeld ten aanzien van de zware metalen) de pH constant gehouden. Bij de Ca-dosering is HCl gedoseerd om de pH op 8,0 te houden. Er wordt vanuit gegaan dat in de praktijk geen pH correctie nodig is. Bij de struvietproductie moet de pH zover worden opgevoerd, dat wel met de extra NaOH dosering rekening wordt gehouden.

Na een kwartier beluchten wordt circa 10% van de totale alkaliteit ($\text{HCO}_3^- + \text{CO}_2$) vermindert. Dit is in de haalbaarheidsstudie zodanig verwerkt dat bij de struvietvorming 10% minder NaOH nodig is en het product financieel 10% meer opbrengt.

8.3 VASTSTELLEN SCHAALGROOTTE BIJ OPSCHALEN

Een ander belangrijk uitgangspunt is de te kiezen schaalgrootte. Er zijn in theorie een aantal verschillende mogelijkheden in beeld:

- fosfaatterugwinning per waterschap;
- fosfaatterugwinning per regio met alleen grote rwzi's.
- fosfaatterugwinning per grotere rwzi.

Voor deze haalbaarheidsstudie wordt onder een grote rwzi verstaan een rwzi groter dan circa 180.000 ie.

Terugwinning per waterschap is niet realistisch. Er zijn doorgaans veel kleine rwzi's aanwezig, waarbij het bij voorbaat economisch niet aantrekkelijk is deze te voorzien van fosfaat-terugwinning.

De meest reële mogelijkheid lijkt de terugwinning per grote rwzi. Op locatie wordt fosfaat geprecipiteerd en zover mogelijk ontwaterd zodat het kan worden afgevoerd naar Thermphos in Vlissingen. Vooralsnog is uitgegaan van de rwzi Deventer om deze als voorbeeld verder uit te werken.

Daarnaast is ook gekeken naar de haalbaarheid bij toepassing van een 7-tal grote rwzi's in midden Nederland. Een mogelijke regio is weergegeven in tabel 27. Op elke rwzi wordt ingedikt precipitaat geproduceerd. Dat wordt vervolgens getransporteerd naar één centrale plek waar het wordt ontwaterd (bijvoorbeeld de rwzi Ede) en vervolgens in steekvast vorm getransporteerd naar Thermphos in Vlissingen.

De rwzi's in tabel 27 zijn in zekere zin willekeurig gekozen. Er is met name gelet op de ligging (midden Nederland) en de capaciteit (> 180.000 ie) en dus niet speciaal op de aanwezigheid van een strippertank.

TABEL 27 MOGELIJKE REGIO MIDDEN NEDERLAND MET GROTE RWZI'S

rwzi	Bio-P	capaciteit (ie 136)	afstand tot rwzi Ede (km)
Harderwijk	+	250.000	60
Apeldoorn	+	350.000	30
Deventer	+	185.000	60
Ede	+	300.000	0
Nieuwgraaf	+	400.000	40
Nijmegen	+	285.000	40
Utrecht	-	450.000	50
Totaal		2.220.000	280

8.4 ONTWERPUITGANGSPUNTEN

In Nederland is de fosfaatvrucht in stedelijk afvalwater 1,4 g P/ie. Van deze fosfaathoeveelheid is circa 40% terug te winnen via het stripperwater van BCFS reactoren. Voor de rwzi Deventer kan maximaal 80 kg P/d worden teruggewonnen. Voor de regio rwzi's is een vrucht ingeschat van 1.288 kg P/d. In tabel 28 zijn de ontwerpuitingangspunten weergegeven.

TABEL 28 ONTWERPUITGANGSPUNTEN

scenario	eenheid	rwzi Deventer	7 grote rwzi's
capaciteit	i.e.	185.000	2.220.000
vrachten			
max. terug te winnen P	kg/d	80	1288
P in stripperwater	mg/l	30	30
stripperwaterdebiet	m ³ /d	2.667	42.933
	m ³ /h	111	1.789
chemicaliëndosering			
Ca(OH) ₂	kg/d	382	6.150
Al(Cl) ₃	kg/d	937	15.100
MgO	kg/d	104	1.675
NaOH (pellets)	kg/d	800	13.000
precipitaatproductie 100 % ds			
Ca-slib (10,5 % P)	kg/d	624	10.050
Al-slib (14 % P)	kg/d	576	9.275
Struviet-slib (12,5 % P)	kg/d	448	7.213

8.5 SYSTEEMKEUZE EN DIMENSIONERING

Voor de terugwinning zijn twee technieken globaal uitgewerkt en op kosten gezet:

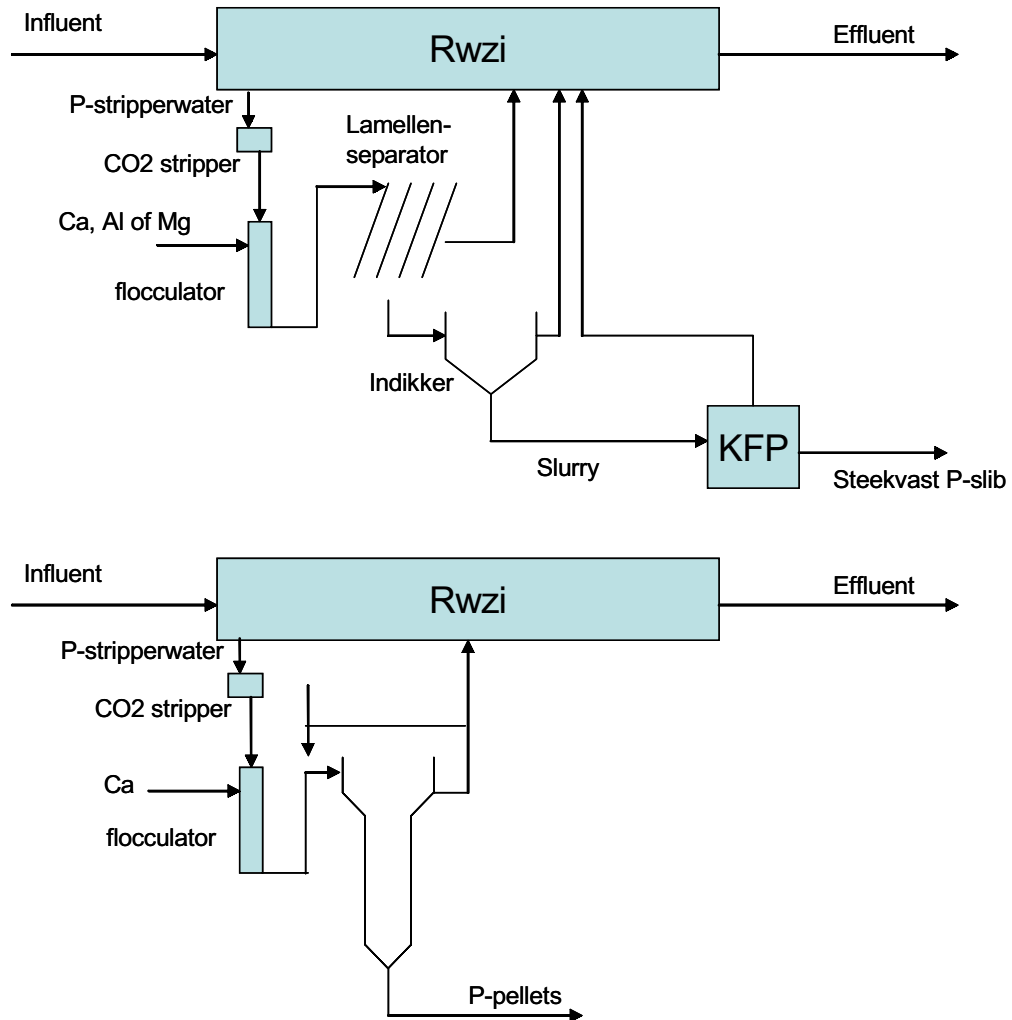
- flocculatie, precipitatie en sedimentatie, indikking en ontwatering (voor Ca, Al en Mg);
- toepassen korrelreactor voor de rwzi variant (alleen voor Ca).

Voor de productie van struviet is het overigens technisch ook mogelijk een korrelreactor in te zetten. Dit is in dit rapport niet verder uitgewerkt.

In figuur 11 zijn de verschillende installatieonderdelen voor de twee technieken schematisch weergegeven.

FIGUUR 11

SCHEMATISCHE WEERGAVE FOSFAATTERUGWINNINGSINSTALLATIES MET LAMELLENSEPARATOR EN KORRELREACTOR



Bij de methode met lamellenseparator wordt het aanwezige fosfaat in het stripperwater door middel van een buisfloculator, waarin de chemicaliën worden gedoseerd (inclusief de pH-correctie) geprecipiteerd. In de lamellenafscheider neemt het drogestofgehalte toe van circa $0,2 \text{ kg/m}^3$ naar 5 kg/m^3 ($0,5 \text{ ds\%}$). Via een conventionele indikker wordt de slurry ingedikt tot 5 ds\% . Dit slib wordt vervolgens met een kamerfilterpers ontwaterd tot minimaal 50 ds\% . Dit slib kan vervolgens worden afgevoerd naar de fosfaatverwerkende industrie.

Bij toepassing van de korrelreactor wordt het stripperwater na de buisfloculator direct in de reactor geleid. Het water uit de reactor wordt gerecirculeerd. De pellets worden periodiek uit de reactor afgevoerd naar de fosfaatverwerkende industrie.

In tabel 29 zijn de dimensies weergegeven van de terugwininstallatie met lamellenseparator, zowel voor rwzi Deventer als voor de groep rwzi's (met dus 7 maal een gemiddelde grote rwzi van 317.000 i.e). Voor de slibontwatering is gekozen voor een centrale ontwatering op de rwzi Ede. Hierbij is uitgegaan van aanlevering per as van fosfaatslib van de 7 grote rwzi's uit de omgeving met een ds-gehalte van 5%. De verschillen in dimensioneringen bij de pre-

cipitaten van Ca, Al en Mg zijn klein. Om die reden is bij het ontwerp van gemiddelde afmetingen uitgegaan.

TABEL 29 ONTWERP CONVENTIONELE FOSFAATTERUGWININSTALLATIE

onderdeel terugwininstallatie	eenheid	waarde	
		RWZI DEVENTER	7 GROTE RWZI'S
debiet	m ³ /h	111	7 * 190
CO ₂ strippertank			
verblijftijd	min	15	15
inhoud	m ³	30	7 * 50
buisflocculator			
verblijftijd	min	2	2
ontwerp		4 verdiepingen 16 bochten	7 * 4 verdiepingen 16 bochten
lamellenafscheider			
oppervlaktebelasting	m/h	1	1
oppervlak	m ²	111	7 * 190
rendement	%	90	90
ds uit	%	1	1
debiet uit	m ³ /d	50	7 * 120
gravitaire indikker			
oppervlaktebelasting		0,5	0,5
oppervlakte	m ²	5	7 * 10
diameter	m	2,5	3,5
diepte	m	3	3 m
% ds in ingedikt slib	%	5	5
debiet uit	m ³ /d	10	7 * 21
chemicaliënopslag		rwzi Deventer	Centrale ontwatering op rwzi Ede
inhoud	m ³	5	7 * 5
slibbuffer			
opslagtijd	dagen	3	3
inhoud	m ³	30	7 * 60
ontvangbuffer		-	
inhoud	m ³		500
kamerfilterpers			
capaciteit	m ³ /d	10	150
aantal charges per dag		4	4
verwerkingstijd	min	120	120
inhoud kamers	m ³	2,5	35
% ds ontwaterd slib	%	50	50
hoeveelheid	m ³ /d	0,8	13

In tabel 30 is het ontwerp van de korrelreactor gegeven voor calciumprecipitaat bij de rwzi Deventer. Deze is ontworpen op een capaciteit van 111 m³/h

TABEL 30 ONTWERP KORRELREACTOR

scenario	eenheid	rwzi Deventer
CO₂ strippertank		
Verblijftijd	min	15
Inhoud	m ³	30
korrelreactor		
capaciteit	m ³ /h	111
hydr. belasting	m ³ /m ² .h	40
recirculatiefactor		2
diameter	m	2,8
hoogte	m	6
pH		7,5 - 9,5
chemicaliënopslag		
inhoud	m ³	5

8.6 KOSTENRAMING

In deze paragraaf zijn schattingen gemaakt van de bouwkosten en de jaarlijkse kosten. In bijlage 6 is een gedetailleerd kostenoverzicht opgenomen.

Zowel voor de variant met lamellenseparator als voor de korrelreactor zijn de bouwkosten (civiel, werktuigbouwkundig en elektrotechnisch) geraamd. De nauwkeurigheid wordt geschat op circa 30%. De bedragen zijn in euro's en hebben het prijspeil van medio 2004.

In tabel 31 is de raming de bouw- en stichtingskosten weergegeven. Om van de bouwkosten tot de stichtingskosten te komen is van een gebruikelijk percentage (60%) uitgegaan.

TABEL 31 RAMING BOUW- EN STICHTINGSKOSTEN

variant rwzi Deventer	eenheid	bouwkosten	stichtingskosten	stichtingskosten/i.e.
conventionele terugwininstallatie	€	272.000	440.000	2,4
korrelreactor	€	495.000	800.000	4,3
variant centrale ontwatering	€	1.900.000	3.000.000	1,4

De jaarlijkse kosten zijn opgebouwd uit kapitaalslasten, onderhoudskosten, energiekosten, personeelskosten en kosten van chemicaliën. De volgende uitgangspunten zijn gehanteerd: kapitaalslasten op basis van lineaire afschrijving met de volgende afschrijvingstermijnen:

- civiel 30 jaar
- werktuigbouwkundig / elektrisch 15 jaar

onderhoudskosten zijn berekend als een percentage van de bouwkosten:

• civiel	0,5	%
• werktuigbouwkundig / elektrisch	2,0	%
• kosten energie	0,105	€/kWh
• personeelskosten	36.000	€ / mensjaar
• transportkosten	0,10	€ / ton.km
• kosten slibverwerking	500	€/ton ds
• opbrengst fosfaatslib	250	€/ton P
• chemicaliënkosten		
Ca(OH) ₂ (100%)	100	€/ton
AlCl ₃ (restproduct)	120	€/ton
MgO (100%)	240	€/ton
FeCl ₃ (40%)	110	€/ton
NaOH (100%)	125	€/ton

In de praktijk worden voor rwzi's met betrekking tot aluminium doorgaans afvalproducten gebruikt. Om die reden is voor de haalbaarheidsstudie daarvan uitgegaan. De precieze prijs is niet exact bekend.

Het energieverbruik is moeilijk in te schatten. Vooralnog wordt ervan uitgegaan dat voor de rwzi Deventer 10 kW volcontinu voldoende is. Naast kosten zijn er ook opbrengsten:

- besparing op FeCl₃ gebruik voor de aanvullende dosering bij bio-P rwzi's;
- besparing op de slibproductie doordat fosfaat apart wordt afgevoerd;
- opbrengst fosfaatslib door hergebruik Thermphos.

In veel gevallen wordt bij bio-P rwzi's de biologische fosfaatverwijdering ondersteund door chemische fosfaatverwijdering. Er is voor de kostenraming van uitgegaan dat landelijk gemiddeld over het hele jaar 0,3 mol Fe/mol fosfaat wordt gedoseerd. In tabel 32 is ingeschat hoeveel op chemicaliën en slibverwerking kan worden bespaard (P is de influent fosfaatvracht na voorbezinking en is circa 85% van het influent). In individuele gevallen kan dit behoorlijk afwijken, doordat hetzij geen aanvullende chemicaliëndosering nodig is (bijvoorbeeld bij snelle slibontwatering), hetzij meer moet worden gedoseerd, bijvoorbeeld in de slibgisting om fosfaatrelease te voorkomen.

TABEL 32 BESPARING OP IJZERDOSERING EN SLIBVERWERKING

parameter	eenheid	185.000 ie (Deventer)	2.220.000 ie (7 in de regio)
aanvullende Fe dosering*	mol/mol	0,3	0,3
influent fosfaatgehalte	g/ie		1,4
voorbezonden fosfaatvracht	kg/d	172	2.640
Fe-dosering	kmol Fe/d	1,7	26
FeCl ₃ (100%) vracht	kg/d	276	4.225
FeCl ₃ (40%) vracht	ton/jaar	252	3.855
extra FePO ₄ slib	kg/d	257	3.926
FePO ₄ slib per jaar (100 ds%)	ton/jaar	94	1.433

* over het hele jaar

In tabel 33 is een raming van de jaarlijkse kosten weergegeven voor de rwzi Deventer. In tabel 34 is een raming weergegeven van de situatie waarbij de slurry centraal wordt ingezameld en ontwaterd op rwzi Ede.

TABEL 33 RAMING JAARLIJKSE KOSTEN RWZI DEVENTER IN EURO'S

parameter	lamellenseparator			korrelreactor
	Ca	Al	Mg	Ca
afschrijving	27.000	27.000	27.000	50.000
onderhoud	7.000	7.000	7.000	12.000
energiekosten	9.000	9.000	9.000	9.000
chemicaliën	14.000	41.000	4.000	14.000 [†]
loogdosering	0	0	37.000	0
transportkosten	8.000	8.000	6.000	8.000
personeel	18.000	18.000	18.000	36.000
besparing op aanvullende Fe dosering	-28.000	-28.000	-28.000	-28.000
besparing slibverwerkingskosten	-47.000	-47.000	-47.000	-47.000
opbrengst fosfaatslib	-5.000	-6.000	-4.000	-5.000
Totaal	4.000	30.000	29.000	50.000
Totaal per i.e.	0,021	0,16	0,16	0,27
Totaal per kg P	0,21	1,25	1,81	2,63

betreft alleen Ca(OH)₂

TABEL 34 RAMING EXPLOITATIEKOSTEN CENTRALE INZAMELING EN ONTWATERING

parameter	eenheid	centrale ontwatering		
		Ca	Al	Mg
afschrijving	€	190.000	190.000	190.000
onderhoud	€	50.000	50.000	50.000
energiekosten	€	90.000	90.000	90.000
chemicaliën	€	225.000	660.000	60.000
loogdosering	€	0	0	600.000
transportkosten*	€	370.000	345.000	267.000
personeel	€	72.000	72.000	72.000
besparing op aanvullende Fe dosering	€	-425.000	-425.000	-425.000
besparing slibverwerkingskosten	€	-715.000	-715.000	-715.000
opbrengst fosfaatslib	€	77.000	95.000	66.000
Totaal	€	-225.000	165.000	110.000
Totaal per i.e.	€	- 0,10	0,075	0,050
Totaal per kg P	€	- 0,73	0,43	0,42

*zowel van slib naar de centrale ontwatering als ontwaterd slib naar Thermphos

8.7 CONCLUSIES

Uit de haalbaarheidsstudie met kostenraming kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

- De opbrengst van de precipitaten bij de fosfaatindustrie is op dit moment nog gering. Verreweg het grootste voordeel wordt behaald in het uitsparen van aanvullende Fe-dosering en het uitsparen van slibverwerkingskosten van het aanvullende chemische slib. Hierbij moet wel worden vermeld dat het in individuele gevallen sterk kan verschillen of wel of geen aanvullende ijzerdosering nodig is.
- Uitgaande van besparing op aanvullende ijzerdosering bedragen voor een grote rwzi als Deventer de kosten van fosfaatterugwinning circa 0 tot 0,3 euro per ie.
- De verwerking van fosfaat uit calciumprecipitaat is de goedkoopste oplossing.

- Fosfaatterugwinnen met de korrelreactor is de duurste oplossing. Hoewel hier nogal wat onzekerheden inzitten, komt dit overeen met de bevindingen vanuit de huidige praktijk.
- Daaropvolgend is de verwerking van aluminiumprecipitaat de duurste oplossing, met name door de relatief hoge kosten van de aluminiumgrondstoffen. Hoewel er voor de kostenraming reeds van een restproduct is uitgegaan, zijn er wellicht nog andere, goedkopere restproducten verkrijgbaar.
- De kosten van struvietprecipitatie zijn ook relatief hoog. Deze worden negatief beïnvloed door de benodigde loogdosering, wegens het hoge bufferend vermogen van het stripperwater.
- Centrale inzameling van fosfaatslurries met decentrale ontwatering is goedkoper dan terugwinning per grote rwzi. Dat wordt grotendeels bepaald door het schaaffect. Het extra transport weegt hier niet tegen op.

Samengevat kunnen we stellen dat op rwzi-niveau fosfaatterugwinning uit stripperwater met conventionele technieken mogelijk is voor circa 0 tot 0,3 euro per ie (bij 185.000 ie). Bij centrale inzameling zijn de kosten lager. De opbrengst van het precipitaat bij Thermphos is gering en speelt in verhouding slechts een kleine rol. Het grootste deel van de kosten voor terugwinning wordt gecompenseerd door het uitsparen van FeCl_3 en de verwerking van minder chemisch slib. In individuele gevallen kan dit zowel positiever als negatiever uitvallen.

8.8 DISCUSSIE

De precipitatie van het fosfaat uit het stripperwater met calcium, aluminium en magnesium is goed mogelijk. Het gehalte bicarbonaat in het stripperwater is echter behoorlijk hoog, waardoor bij de precipitatie met calcium en magnesium (door de hoge pH) een aanzienlijk deel calciet (calciumcarbonaat) ontstaat. Door het stripperwater te beluchten kan de aanwezige CO_2 worden gestript. Dat zal een positief effect hebben op het chemicaliënverbruik en het gehalte calciet. De precipitatie met calcium of magnesium brengt de alkaliteit van de rwzi niet in gevaar.

De precipitatie met aluminium vindt in zuur milieu plaats en heeft daardoor vrijwel geen calciet. Deze precipitatie geeft dan ook de hoogste P opbrengst. Ook bevat dit precipitaat de minste verontreinigingen. Bij toepassen van aluminium daalt de pH in de rwzi omdat de alkaliteit negatief wordt beïnvloed. Het zit op de grens voor optimaal functioneren van de rwzi. Er zijn echter veel verschillende aluminiumrestproducten op de markt verkrijgbaar (ook basische), waardoor dit probleem naar alle waarschijnlijkheid kan worden opgelost.

Met betrekking tot de gestelde afzeteisen van de fosfaatindustrie voldoen de 3 precipitatieproducten wat betreft de concentratie fosfaat aan de eis van minimaal 110 g P/kg product. Eveneens voldoen de gevormde producten aan de afzeteis voor ijzer. Koper en zink zitten beide op de grens. Circa 25% van de precipitaten bestaat uit gloeiverlies. Dat bestaat uit kristalwater, CO_3 en organische stof. Het gehalte koolstof is hoog.

Uit de haalbaarheidsstudie blijkt dat de P terugwinning uit stripperwater mogelijk is voor circa 0 tot 0,3 euro per ie. De opbrengst van het precipitaat bij Thermphos speelt slechts een kleine rol. Het grootste deel van de kosten voor terugwinning kan worden gecompenseerd door het uitsparen van FeCl_3 en de verwerking van minder chemisch slib. Als de kosten van

fosfaatterugwinning afgezet worden tegen de totale kosten van het zuiveren van afvalwater, is dit in verhouding laag. Circa 70% van de kosten van de gemiddelde verontreinigingsheffing van 50 euro is bedoeld voor de jaarlijkse kosten van de communale waterzuivering: 35 euro/ie. Uitgaande van de gemiddelde verwerkingskosten van 0,1 euro/ie bedragen de kosten voor fosfaatterugwinning 0,3%. De overheid zou met een aanmoedigingssubsidie hergebruik van fosfaat kunnen stimuleren.

Op basis van de huidige labexperimenten en haalbaarheidsstudie lijkt terugwinning van fosfaat uit stripperwater technisch en economisch haalbaar. Alvorens dit op praktijkschaal te kunnen uitvoeren, is het nodig een aantal zaken nog verder in detail te onderzoeken:

- Kan het koolstofgehalte verder omlaag worden gebracht? Er zijn centrifuges op de markt, die er vanuit industriële toepassingen om bekend staan dat ze een goede afscheiding geven, met weinig ingesloten organische stof.
- Zijn er goedkopere aluminium restproducten beschikbaar?
- Hoe goed werken de lamellenseparator, indikkers en kamerfilterpers in het concentreren van precipitaat? Welke rendementen zijn werkelijk haalbaar?
- Is het mogelijk om het drogestofgehalte verder te verhogen? Er is nu uitgegaan van 50 ds%. Er zijn signalen dat de industrie een voorkeur heeft voor nog hogere drogestofgehalten.
- In hoeverre zijn nieuwe technieken, zoals het toepassen van kunstmatige entmaterialen met weinig calciëtprecipitatie-volgens Maezawa industries [23] kansrijk?

9

CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

9.1 CONCLUSIES

- Stripperwater van de BCFS rwzi's bevat voldoende fosfaat om te precipiteren met Ca, Al of Mg.
- De precipitaten uit het stripperwater bevatten voldoende fosfaat (> 10%) om voor hergebruik bij de fosfaatindustrie in aanmerking te komen.
- Met uitzondering van koolstof is het gehalte aan verontreinigingen gelijk aan of net onder de eisen van Thermphos.
- De oorzaak van het hoge koolstofgehalte is niet bekend.
- Dosering van aluminium levert het product met het hoogste fosfaatgehalte, met name door het ontbreken van calciet. Door de gebruikte grondstoffen is aluminium-precipitatie wel duurder dan de precipitatie met calcium of magnesium.
- De opbrengst van het precipitaat bij verwerking door de fosfaatindustrie speelt maar een geringe rol. Interessant is de mogelijke besparing op chemicaliënverbruik en slibverwerkingskosten door de lagere hoeveelheden te verwerken slib als aanvullende ijzerdosering in de hoofdstroom niet nodig is. In individuele gevallen (wel of geen aanvullende Fe-dosering) kan de balans zowel positief als negatief doorslaan.
- De kosten van calciumfosfaatterugwinning blijken het laagst. De baten kunnen opwegen tegen de kosten. In verhouding met de totale zuiveringskosten per i.e., zijn de verwerkingskosten bovendien marginaal.

9.2 AANBEVELINGEN

- in overleg met de fosfaatindustrie nader vaststellen of de kwaliteit van de producten mogelijkheden biedt voor verdere verwerking. Voor extra analyses is meer product nodig;
- nader onderzoek naar de precieze samenstelling van de precipitaten en onderzoek naar mogelijkheden om het koolstofgehalte te verminderen;
- inventarisatie van alternatieve goedkopere aluminiumrestproducten;
- onderzoek op pilot-plantschaal om de werkelijke rendementen te bepalen en het haalbare drogestofgehalte in het uiteindelijke product vast te stellen;
- onderzoek van innovatieve technieken, zoals toepassing van decanteercentrifuges met een hoge organische stof afscheiding, toepassen van kunstmatig entmateriaal van Maezawa [23];
- de terugwinning van fosfaat kan worden gestimuleerd door het toepassen van een aanmoedigingssubsidie van de overheid.

10

SYMBOLLEN EN AFKORTINGEN

Anox	anoxische tank
AT	Actiefslib Tank
BCFS	Biologische Chemische Fosfaat- en Stikstof verwijdering
Bio-P	Biologische fosfaat
Ca	Calcium
CaO	Calciumoxide
CaCO ₃	Calciumcarbonaat
Ca(OH) ₂	Calciumhydroxide
CO ₃ ²⁻	Carbonaat
DPB's	Denitrificerende Fosfaatverwijderende Bacteriën
DWA	Droog Weer Aanvoer
FeCl ₃	Ijzerchloride
HCO ₃ ⁻	Bicarbonaat
H ₂ PO ₄	Fosforzuur
HSA-model	HochSchuleAnsatz model
i.e.	inwoner equivalent
K	Kalium
Ka	zuurconstante
kmol	kilomol
MAP	Magnesium Ammonium Fosfaat
Mg	Magnesium
MgNH ₄ PO ₄	Struviet
MgO	Magnesiumoxide
N	Stikstof
NaOH	Natriumhydroxide
NH ₃	Ammonium
P	Fosfor
PAO	Phosphate Accumulating Organism
PO ₄	Fosfaat
RWZI	RioolWaterZuiveringsInstallatie
STOWA	Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer
WGS	Waterschap Groot Salland

11

LITERATUUROVERZICHT

1. Tauw B.V. 2003, Literatuuronderzoek naar de terugwinning van fosfaat uit de deelstroom bij BCFS®-processen, H. Kuipers en B. Reitsma, rapportnummer R002-0416415HUI-D01-D;
2. STOWA 1992-11, Fosfaatverwijdering uit huishoudelijk afvalwater met de korrelreactor, semi-technisch onderzoek naar de toepasbaarheid;
3. STOWA 1995-14, Behandeling van stikstofrijke retourstromen op rioolwaterzuiverings-inrichtingen, Afzetmogelijkheden voor reststoffen van stripper en MAPproces;
4. STOWA 2001-08 en Thermphos, Hergebruik van fosfaatreststoffen uit rwzi's;
5. STOWA 2002-00, Slibnotitie, de uitdaging van zuiveringsslib in de toekomst;
6. Waterschap Groot Salland, Tauw (1998), Definitief ontwerp rwzi Deventer;
7. Mondelinge mededelingen Mw. ir. A. Verhoek;
8. STOWA 1992, Invloed van drinkwaterontharding op de fosfaat en N-verwijdering uit afvalwater;
9. STOWA 2002-41, Buitenlandse technieken, Een zoektocht naar andere oplossingen;
10. N. Walraven, Intermediair nr. 39, september 2004 pp. 41 – 43;
11. W. Schipper ea (2001), Phosphate recycling in the phosphorus industry, Environmental Technology, Vol 22, No 11, pp 1337-1347;
12. W. Schipper (2002, 2003) Thermphos Vlissingen, schriftelijke + mondelinge mededelingen;
13. The DHV Crystallactor plant at Geestmerambacht, phosphates & potash insight, special clearwater issue, phosphate recovery 2001;
14. STOWA 1999-08, Modelling van biologische fosfaatverwijdering in actiefslibsystemen;
15. Woods ea, Phosphate Recovery An Economic Assessment, www.nhm.ac.uk;
16. F. Brandse, Waterboard Reest en Wieden, The Netherlands (2000), Sewage treatment and methods for phosphate recovery in BSFS® processes, 4th Japan-Nederland Workshop in water, 7 – 15 oktober 2000;
17. STOWA 2001-15, Handboek biologische fosfaatverwijdering;
18. F. Brandse, Waterschap Reest en Wieden, Meppel (2002), schriftelijke mededelingen;
19. Conference Summary, second international conference on the recovery of phosphates from sewage and animal wastes, Noordwijk 12-13 March 2001;
20. International Conference 'from nutrient removal to recovery' Amsterdam, 2-4 October 2002;
21. Neerlag 09-10-2002, Milieuvriendelijk Chemisch defosfateren van anaëroob gezuiverd afvalwater of slibwater;

22. Scientific Committee On Phosphates In Europe, Newsletter, no. 41-2001, Phosphate Recovery where do we stand today;
23. Katsumi, Moriyama ea, Maezawa Industries Inc, Development of artificial seed crystal for crystallization of calcium phosphate, www.nhm.ac.uk/mineralogy;
24. CEEP, Centre Europeen d'Études de Polyphosphates, a sector group of CEFIC, (1998), Phosphates a sustainable future in recycling;
25. Struvite Formation and controle, www.cranfield.ac.uk;
26. CEEP, Centre Europeen d'Études de Polyphosphates, a sector group of CEFIC, 4. Phosphates a sustainable future in recycling;
27. Phosphates & potash insight, special clearwater issue, phosphate recovery 2001, The STP struvite plant in Japan;
28. M. Marskamp, Verwerking van communaal zuiveringslib in Nederland: status 2001;
29. K. Moriyama, T. Kojima, Y. Minawa, S. Matsumoto and K. Nakamachi (2001), Development of artificial seed crystal for crystallization of calcium phosphate, *Environmental Technology*, Vol 22, pp 1245-1252;
30. M van Waes, J. Colsen (2002), 'AnPhos', Milieuvriendelijke defosfatering door middel van struvietvorming in het anaërobie effluent', NOVEM project nr: 0351-01-02-30-004;
31. D. Donnert, U. Berg, P.G. Weidler, ea (2002), Phosphorus removal and recovery from waste water by crystallisation, *Geo- und Wassertechnologie*;

BIJLAGE 1

SPECIFICATIE GEBRUIKTE CHEMICALIËN

Calciumhydroxide (Ca(OH)₂):

- gehalte	96 %
- IJzer (Fe)	0,05 %
- zware metalen	0,005 %
- Chloride (Cl)	0,005 %
- Sulfaat (SO ₄)	0,2 %
- Calciumcarbonaat	3 %

Aluminiumchloride-6-hydraat AlCl₃*6H₂O:

- Gehalte	99 %
- Arseen (As)	0,0004 %
- IJzer (Fe)	0,0005 %
- zware metalen	0,001 %
- Sulfaat (SO ₄)	0,1 %

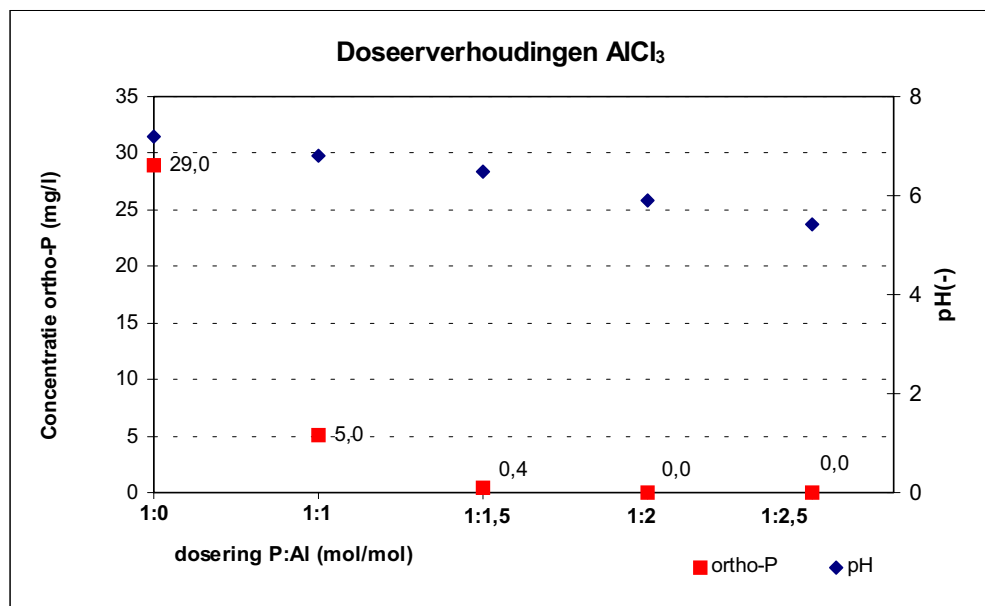
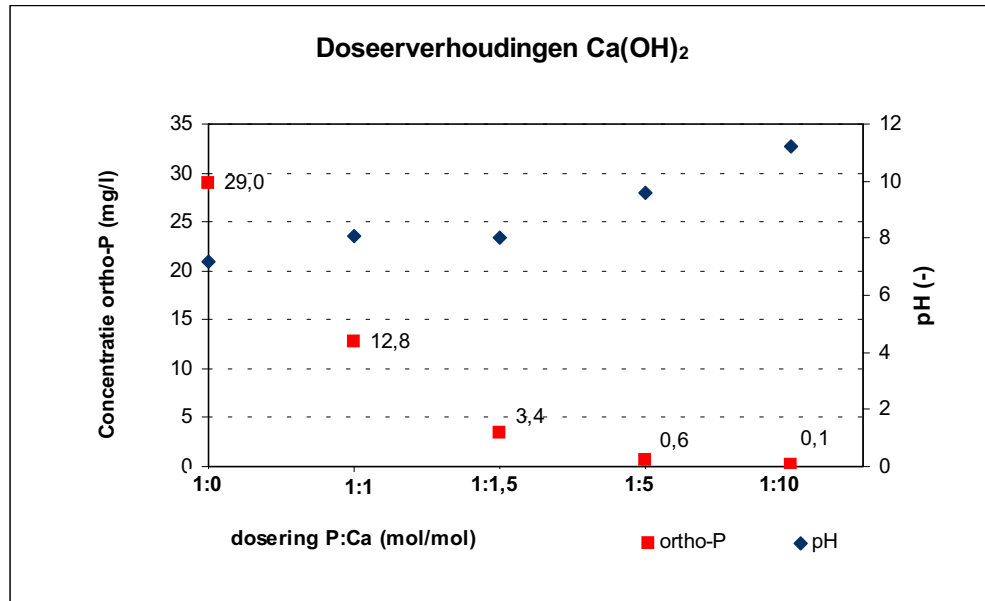
Magnesiumoxide MgO:

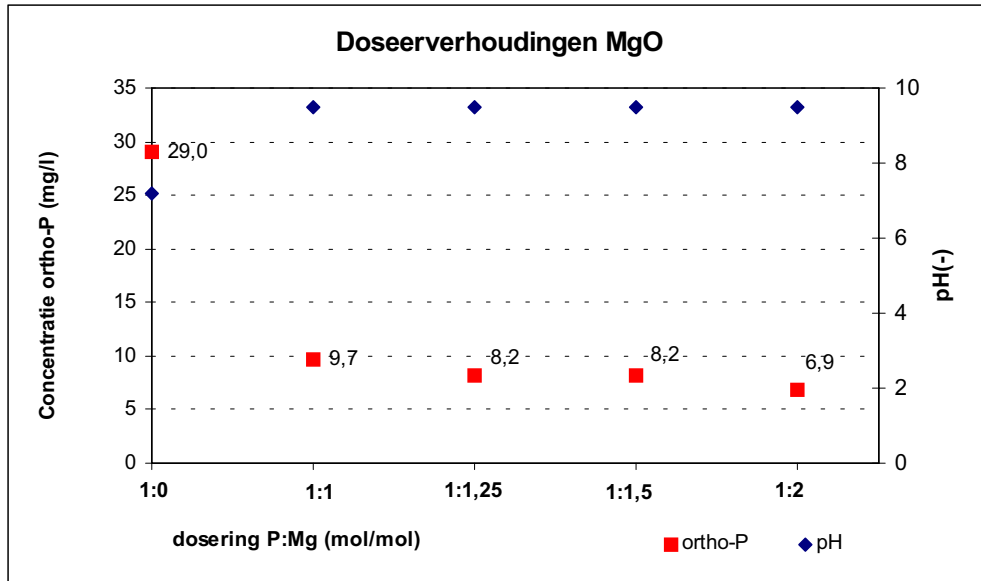
- gehalte na gloeien	98,0 – 100,5 %
- gloeiverlies bij 900 0C	5 %
- onopgelost in H ₂ O	1 %
- Chloride (Cl)	0,1 %
- Calcium	0,8 %
- IJzer (Fe)	0,05 %
- zware metalen	0,003 %

BIJLAGE 2

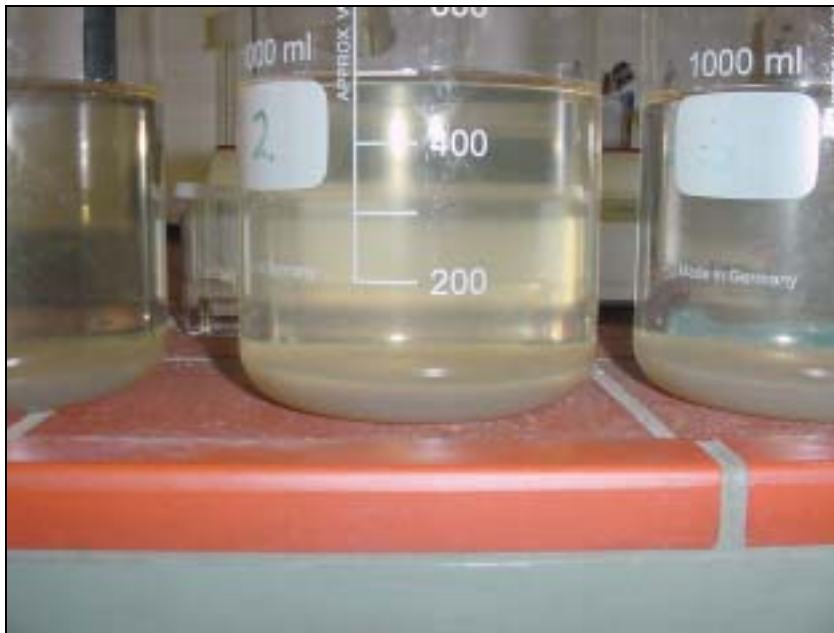
VASTSTELLEN OPTIMALE DOSEERVERHOUDINGEN

In de volgende figuren zijn de resultaten van het vaststellen van de optimale doseerverhoudingen grafisch weergegeven. Hierbij is de concentratie ortho-fosfaat uitgezet als functie van de doseerverhouding P:Me. Tevens is de pH weergegeven.





PROEF AL : FOSFAAT = 1 : 1,5 (NA 60 MIN BEZINKING)



BIJLAGE 3

ANALYSERESULTATEN PRECIPITATIEPRODUCTEN

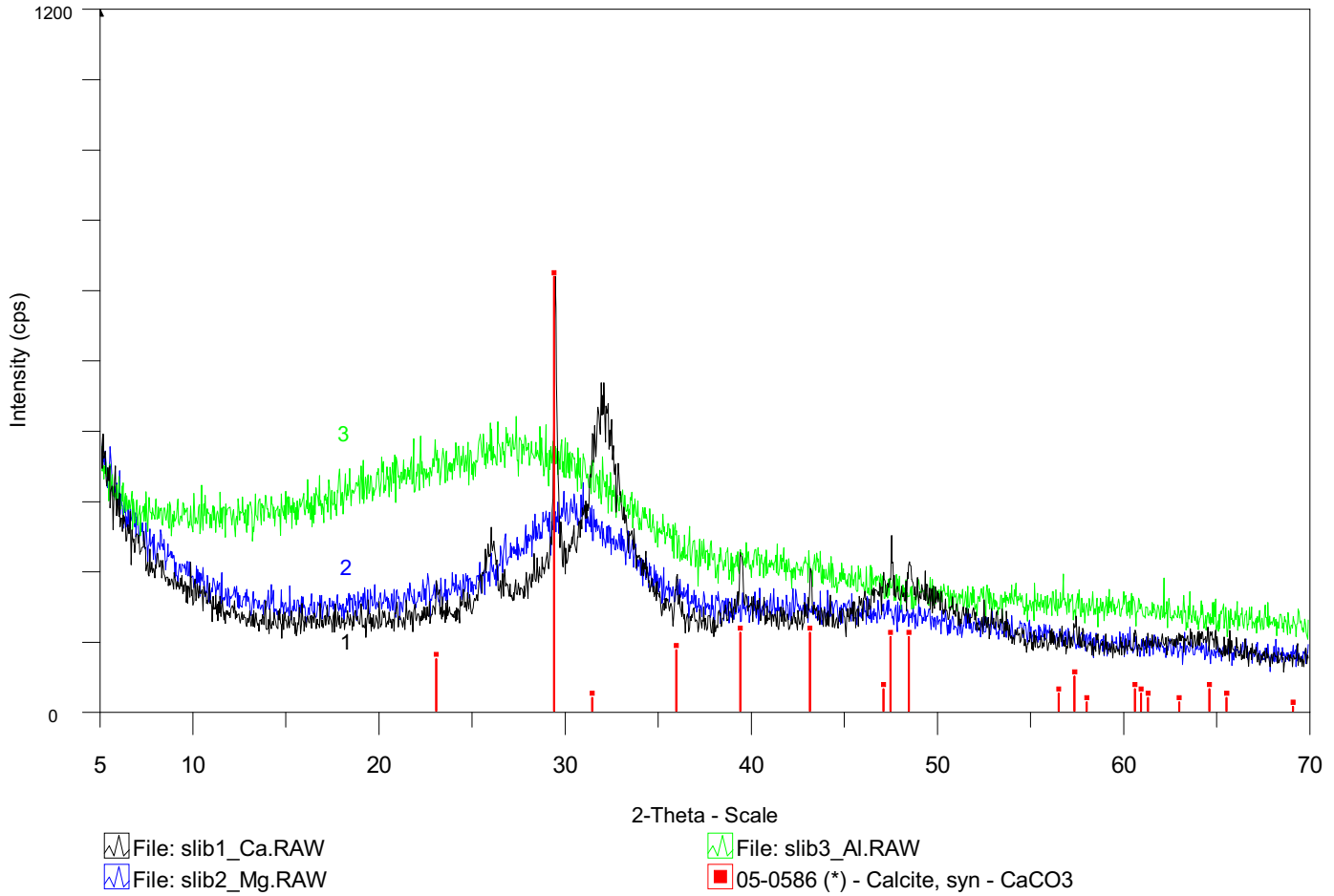
Analyseresultaten precipitatieproducten									
Parameter	Afkorting SI	Eenheid	Analyse methode	Ca-slib	Ca-slib duplo	Al-slib	Al-slib duplo	Struvietslib	Struvietslib duplo
DS/50 l	DS	mg	gravimetrie	11,26	11,26	10,27	10,27	7,97	7,97
tot.koolstof	TC	% van ds	IR-detectie	10,9	NB	7,9	NB	9,5	NB
tot.org Koolstof	TOC	% van ds	IR-detectie	9,5	NB	5,9	NB	5,4	NB
Gloeirest	GS	% van ds	gravimetrie	75,2	NB	70,3	NB	75,6	NB
Organischstof	OS	% van ds	gravimetrie	24,8	NB	29,7	NB	24,4	NB
Koper	Cu	mg/kg/ds	ICP	120	120	80	80	90	110
Zink	Zn	mg/kg/ds	ICP	370	370	330	320	290	360
Kalium	K	mg/kg/ds	ICP	1700	1700	4900	5500	2000	1100
Calcium	Ca	mg/kg/ds	ICP	280000	270000	24000	24000	230000	200000
Magnesium	Mg	mg/kg/ds	ICP	9000	9000	2700	2700	50000	44000
Aluminium	Al	mg/kg/ds	ICP	1700	1800	160000	160000	1300	1700
IJzer	Fe	mg/kg/ds	ICP	2400	2400	1900	1900	1700	2100
Fosfor	P	mg/kg/ds	ICP/foto	100000	110000	140000	140000	140000	110000

NB = niet bepaald

BIJLAGE 4

RÖNTGENDIFFRACTIE-ANALYSE

Wilsenach CuKa1 040930



BIJLAGE 5

STOFBALANSEN VOOR HAALBAARHEIDSTUDIE

Stofbalans Parameter	185.000 ie	2.220.000 ie	
P in stripperwater	30	30	mg/l
Max vracht terugwinnen	80	1.288	kg/dag
Debiet	2.667	42.933	m ³ /d
	111	1.789	m ³ /h
mol P (31 g/mol)	2.581	41.548	mol
verhouding P : Ca	1: 2	1: 2	mol/mol
mol Ca benodigd	5.161	83.097	mol
Vracht Ca(OH) ₂ (74 g/mol)	382	6.149	kg/dag
Vracht Ca precipitaat	7,8	8	g/g P
Productie	624	10.046	kg/dag
Rendement precipitatie	90	90	%
Sediment	562	9.042	kg/dag
Ds gehalte	1	1	%
Debiet	56	904	m ³ /d
Rendement indikking	90	90	%
Slurry	505	8.138	kg/dag
Ds gehalte	5	5	%
Debiet	10,1	163	m ³ /d
rendement KFP	90	90	%
Steekvast (10,5 % P)	455	7.324	kg/dag
Ds gehalte	50	50	%
Debiet	0,9	15	m ³ /d
verhouding P : Al	0	1: 1,5	mol/mol
mol Al benodigd	3.871	62.323	mol
Vracht Al(Cl) ₃ (242 g/mol)	937	15.082	kg/dag
Vracht Al precipitaat	7,2	7,2	g/g P
Productie	576	9.274	kg/dag
Rendement precipitatie	90	90	%
Sediment	518	8.346	kg/dag
Ds gehalte	1	1	%
Debiet	52	835	m ³ /d
Rendement indikking	90	90	%
Slurry	467	7.512	kg/dag
Ds gehalte	5	5	%
Debiet	9,3	150	m ³ /d
rendement KFP	90	90	%
Steekvast (14 % P)	420	6.760	kg/dag
Ds gehalte	50	50	%
Debiet	0,8	13,5	m ³ /d
verhouding P : Mg	1:1	1:1	mol/mol
mol benodigd	2.581	41.548	mol
Vracht MgO (40,3 g/mol)	104	1.674	kg/dag
Vracht MgNH ₄ PO ₄ precipitaat	5,6	5,6	g/g P
Productie	448	7.213	kg/dag
Rendement precipitatie	90	90	%
Sediment	403	6.492	kg/dag
Ds gehalte	1	1	%
Debiet	40	649	m ³ /d
Rendement indikking	90	90	%
Slurry	363	5.842	kg/dag
Ds gehalte	5	5	%
Debiet	7,3	116,8	m ³ /d
rendement KFP	90	90	%
Steekvast (12,5 %)	327	5.258	kg/dag
Ds gehalte	50	50	%
Debiet	0,7	10,5	m ³ /d
NaOH dosering	1,8	1,8	g/g ds
	806	12.983	kg/dag

BIJLAGE 6

OVERZICHT KOSTENRAMING

Onderdeel	Kostenraming conventionele installatie		korrelreactor
	185.000 ie kosten	7 rwzi's 2.220.000 ie kosten	185000 ie kosten
CO2 strippertank, incl blower	€ 12.000	105.000	12.000
buisfloculator	€ 15.000	140.000	
lamellenafscheider	€ 25.000	245.000	
indikker	€ 30.000	315.000	
chemicaliënopslag en dosering	€ 10.000	70.000	
slurry buffer	€ 15.000	154.000	
ontvangbuffer	€ 0	50.000	
kamerfilterpers	€ 120.000	500.000	
korrelreactor	€		400.000
subtotaal	€ 227.000	1.579.000	412.000
leidingwerk (10% van bouwkosten)	€ 22.700	157.900	41.200
besturing (10% van bouwkosten)	€ 22.700	157.900	41.200
totaal	€ 272.400	1.894.800	494.400
Toeslag	€ 1,6	1,6	1,6
Stichtingskosten	€ 435.840	3.031.680	791.040
Exploitatiekosten Ca-dosering			
Afschrijving	€ 27.240	189.480	49.440
Onderhoud	€ 6.810	47.370	12.360
Energiekosten	€ 8.760	87.600	8.760
Ca(OH) ₂	€ 13.941	224.444	13.941
personeel	€ 18.000	72.000	36.000
transport slurry	€ 0	237.617	0
transport steekvast	€ 8.302	133.660	8.302
besparen op FeCl ₃	€ -27.720	-424.050	-27.720
besparen op slibverwerking	€ -47.000	-716.500	-47.000
Opbrengst P-slib (19-309 ton P), incl 10 % extra	€ -4.750	-77.190	-4.750
Totale exploitatiekosten	€ 3.582	-225.568	49.332
Exploitatiekosten Al-dosering			
Afschrijving	€ 27.240	189.480	
Onderhoud	€ 6.810	47.370	
Energiekosten	€ 8.760	87.600	
Al restproduct *	€ 41.031	660.594	
personeel	€ 18.000	72.000	
transport slurry	€ 0	219.339	
transport steekvast	€ 7.663	123.378	
besparen op FeCl ₃	€ -27.720	-424.050	
besparen op slibverwerking	€ -47.000	-716.500	
Opbrengst P-slib (24-380 ton P), incl 10 % extra	€ -6.000	-94.995	
Totale exploitatiekosten	€ 28.784	164.217	
Exploitatiekosten Mg-dosering			
Afschrijving	€ 27.240	189.480	
Onderhoud	€ 6.810	47.370	
Energiekosten	€ 8.760	87.600	
MgO	€ 3.796	61.116	
NaOH dosering	€ 36.774	592.349	
personeel	€ 18.000	72.000	
transport slurry	€ 0	170.597	
transport steekvast	€ 5.960	95.961	
besparen op FeCl ₃	€ -27.720	-424.050	
besparen op slibverwerking	€ -47.000	-716.500	
Opbrengst P-slib (16-264 ton P), incl 10 % extra	€ -4.000	-65.971	
Totale exploitatiekosten	€ 28.620	109.952	

* kosten 120 euro per ton Al afvalproduct

