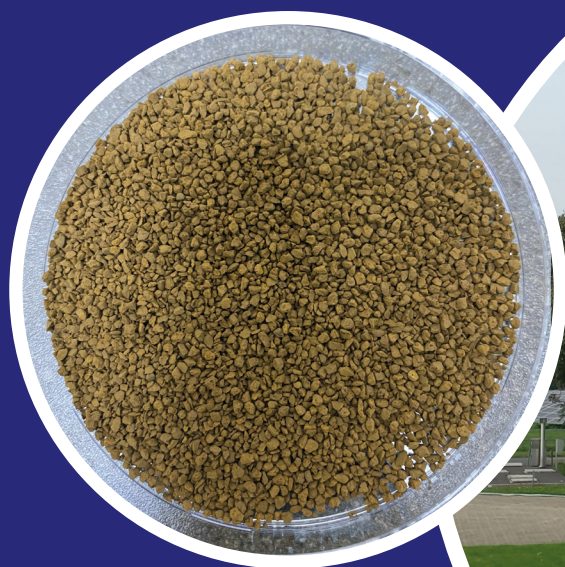


# PILOTONDERZOEK VERGAANDE FOSFAATVERWIJDERING UIT RWZI-EFFLUENT MET DE BIOPHREE® TECHNOLOGIE



RAPPORT

2025  
28



PILOTONDERZOEK VERGAANDE FOSFAATVERWIJDERING UIT RWZI-EFFLUENT MET  
DE BIOPHREE® TECHNOLOGIE

**RAPPORT**

2025

**28**

ISBN 978.94.6479.078.8



# COLOFON

UITGAVE      Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer  
Postbus 2180  
3800 CD Amersfoort

AUTEURS      Mathijs Oosterhuis (Royal Haskoning)  
Helena Verloo (Royal Haskoning)  
Pim de Jager (Aquacare Europe)

BEGELEIDINGSCOMMISSIE  
Anne Marieke Motelica Wagenaar (Waternet)  
Chris Kaper (Waterschap Zuiderzeeland)  
Koen van Gijn (Waterschap Rijn en IJssel)  
Bart Joosse (Waterschap Brabantse Delta)  
Andries Vonken (Waterschap Limburg)  
Cora Uijterlinde (STOWA)

FOTO OMSLAG      Mathijs Oosterhuis (Royal Haskoning)  
VORMGEVING      Buro Vormvast  
STOWA      STOWA 2025-28  
ISBN      978.94.6479.078.8

De inhoud van deze uitgave is met de grootst mogelijke zorg samengesteld. Niettemin aanvaarden de auteurs en de uitgever geen enkele aansprakelijkheid voor mogelijke onjuistheden in de publicatie, of eventuele gevolgen door toepassing van de inhoud ervan.

STOWA spant zich in de rechthebbenden van in de uitgave gebruikte afbeeldingen te respecteren conform het auteursrecht. Indien u desondanks van mening bent dat uw rechten in het geding zijn, dan verzoeken wij u contact met ons op te nemen.

# TEN GELEIDE

## **PILOTONDERZOEK TOONT AAN DAT LAGE EFFLUENT FOSFAAT WAARDEN MOGELIJK ZIJN MET BIOPHREE® TECHNOLOGIE**

Ondanks een gemiddelde fosfaatverwijdering van bijna 90% op Nederlandse rwzi's voldoet het oppervlaktewater in veel waterlichamen niet aan de eisen die de Europese Kaderrichtlijn Water stelt. Fosfaatgehaltes zijn regelmatig te hoog en verdergaande fosfaatverwijdering uit rioolwater zal bijdragen aan een betere waterkwaliteit. De gangbare oplossing voor vergaande fosfaatverwijdering is de toepassing van een nageschakeld zand- of doekfilter met dosering van ijzerchloride waarmee ongeveer 0,25 mg P/l kan worden gehaald. In dit STOWA-project is de BiOPhree-technologie op pilotschaal getest, een fosfaatverwijderingstechniek waarmee een P-gehalte van 0,1 mg P/l haalbaar is. De superieure effluentkwaliteit tegen lage kosten en chemieverbruik in combinatie met fosfaatterugwinning maken BiOPhree tot een aantrekkelijke nabehandelingstechniek op rwzi's met een strenge fosfaateis vanwege de Europese Kaderrichtlijn Water. De positieve pilotresultaten geven voldoende vertrouwen voor het demonstreren van de technologie op praktijkschaal. Verschillende waterschappen overwegen momenteel een demonstratieproject met deze technologie.

Mark van der Werf  
Directeur STOWA

# SAMENVATTING

Van oktober 2023 t/m december 2024 is de BiOPhree®-technologie voor vergaande fosfaatverwijdering uit rwzi-effluent op pilotschaal getest op rwzi Dronten. BiOPhree is gebaseerd op fosfaatadsorptie aan ijzergranules. De technologie is ontwikkeld door het bedrijf Aquacare Europe BV voor de behandeling van koelwater voor preventie van biofouling. Sinds 2020 werkt Aquacare samen met Haskoning aan een doorontwikkeling van BiOPhree voor vergaande fosfaatverwijdering uit rwzi-effluent.

## WERKING BIOPHREE

Het effluent wordt eerst gefilterd voor verwijdering van zwevende stof en wordt daarna over een adsorptiekolom geleid waarin het opgeloste fosfaat vergaand wordt verwijderd tot  $< 0,1$  mg P/l. Na verloop van tijd is het adsorbens (de ijzergranules) verzadigd en is regeneratie nodig om het verwijderde fosfaat te desorberen. Dit gebeurt met natronloog. Na de regeneratie is het adsorbens weer geschikt voor fosfaatadsorptie in een volgende cyclus.

Het natronloog dat vrijkomt bij een regeneratie (het regeneraat) wordt behandeld met een nanofiltratiemembraan om maximaal natronloog terug te winnen en het gedesorbeerde fosfaat verder op te concentreren. Het teruggewonnen natronloog wordt in het BiOPhreeproces opnieuw gebruikt bij een volgende regeneratie. Het geconcentreerde fosfaat kan worden geprecipiteerd met calcium tot hydroxy-apatiet of worden mee verwerkt in een struvietreactor. Per locatie moet bekeken worden wat de meest optimale route voor P-terugwinning is.

## ONDERZOEKSDOEL

Het onderzoek op rwzi Dronten had twee hoofddoelen:

1. Aantonen dat vergaande P-verwijdering uit effluent mogelijk is na meerdere regeneraties van het adsorbens.
2. Vaststellen in hoeverre natronloogterugwinning mogelijk is uit het regeneraat met behulp van nanofiltratie.

## PROEFOPZET

### *Pilotinstallatie*

De pilot bestond uit 3 parallelle adsorptiekolommen met 1 voorgeschakeld zandfilter. Daarnaast was de installatie uitgerust met een natronloogtank voor regeneratie. De capaciteit van de pilot bedroeg 3 m<sup>3</sup>/uur waarbij maximaal twee kolommen (elk 1,5 m<sup>3</sup>/uur) tegelijk in bedrijf waren en 1 kolom stand-by stond.

De pilot werd bediend door een stagiair die dagelijks de toe- en afvoer bemonsterde en fosfaatmetingen deed. Regeneraties werden uitgevoerd door de stagiair en een medewerker van Haskoning.

### *Membraanproef*

De terugwinning van natronloog uit het regeneraat dat werd opgevangen bij de regeneraties, is onderzocht in samenwerking met EMI-Twente. Hiervoor is een batch regeneraat naar een pilotlocatie in Enschede getransporteerd waar het effect van nanofiltratie op het regeneraat is getest.

### Labproeven

Labproeven zijn uitgevoerd om meer inzicht te krijgen in een aantal aspecten:

- de regeneratiestrategie;
- fosfaatprecipitatie uit het regeneraat;
- gecombineerde verwijdering van zwevende stof en fosfaat in de adsorptiekolom.

### RESULTATEN

Uit de pilotproef is gebleken dat P-verwijdering tot 0,1 mg P/l mogelijk was uit effluent van rwzi Dronten dat gemiddeld 0,9 mg P/l bevatte. Op tijd regenereren bleek een belangrijke voorwaarde te zijn omdat na verzadiging van het adsorbens de fosfaatgehalten in de afloop van de kolom relatief snel oplopen. De adsorptiekolom is zes keer geregenereerd waarmee aangetoond is dat de ijzergranules goed kunnen worden hergebruikt.

Bij de regeneratie kon gemiddeld 82% van het verwijderde fosfaat weer worden gedesorbeerd (6 regeneraties). De onvolledige desorptie werd zeer waarschijnlijk veroorzaakt door een te laag loogverbruik bij de eerste regeneraties en soms door oververzadiging van het adsorbens door een te late regeneratie. Op labschaal kon onder meer gecontroleerde condities worden aangetoond dat 90-100% van het fosfaat kon worden gedesorbeerd bij 10 opeenvolgende cycli (adsorptie, regeneratie, adsorptie, etc.). Naarmate de pilotproef vorderde en de bedrijfsvoering beter werd, nam het desorptie percentage toe tot 88%.

Uit de behandeling van het regeneraat met nanofiltratie bleek dat 70-90% van het natronloog kon worden teruggewonnen met het membraan. Het natronloog komt daarbij in het permeaat en het fosfaat in het concentraat. Labtesten lieten 70-90% P-precipitatie met calcium zien uit het regeneraat.

Behandelen van het regeneraat met een NF-membraan en fosfaatterugwinning met behulp van calciumprecipitatie lijkt dus een geschikte methode voor terugwinning van hulp- en grondstoffen voor een zo duurzaam mogelijke procesvoering.

### BUSINESS CASE

In een business case zijn de kosten van BiOPhree berekend voor een schaal van 100.000 i.e (625 m<sup>3</sup>/uur DWA, huidige effluent: 0,7 mg P/l gemiddeld) voor twee scenario's:

- A: P-eis van 0,3 mg P/l (jaargemiddeld)
- B: P-eis van 0,1 mg P/l (jaargemiddeld)

Voor scenario A volstaat een BiOPhree-installatie met een capaciteit van 750 m<sup>3</sup>/uur (1,2 x DWA-debiet) die 70% van het effluent jaardebiet behandelt. Voor scenario B is een BiOPhree-installatie nodig met een capaciteit van 3.750 m<sup>3</sup>/uur (6 x DWA-debiet) die 100% van het effluent jaardebiet behandelt.

De kostprijs varieert van 0,18 euro/m<sup>3</sup> (scenario A) tot 0,53 euro/m<sup>3</sup> (scenario B). Voor scenario A zijn de kosten vergeleken met referentietechnieken zoals doek- en zandfiltratie met coagulantdosering die 3 x DWA behandelen (90% van het effluent jaardebiet) en daarmee ook uitkomen op 0,3 mg P/l jaargemiddeld. De kosten van deze technieken liggen in dezelfde range: 0,17-0,22 euro/m<sup>3</sup>. Voor scenario B is er geen referentietechniek bekend met praktijkervaring en kon dus geen vergelijking worden gemaakt.

De CO<sub>2</sub>-emissie van BiOPhree (scenario A) komt uit op ongeveer 19 g CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>, vergelijkbaar met doek- en zandfiltratie: 18-22 g CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>.

BiOPhree is dus vergelijkbaar qua kosten en CO<sub>2</sub>-emissie met referentietechnieken maar heeft nog een aantal extra voordelen:

- Bij DWA wordt door BiOPhree 0,1 mg P/l gehaald waar referentietechnieken blijven steken op 0,25 mg P/l. Aangezien er 75% van de tijd DWA wordt behandeld op een rwzi, is dit al een groot voordeel.
- Als BiOPhree wordt ontworpen voor een groter debiet (> 1,2 x DWA) dan kan het P-gehalte nog verder zakken van 0,3 mg P/l richting 0,1 mg P/l.
- Bij BiOPhree wordt het extra verwijderde fosfaat teruggewonnen, bij referentietechnieken belandt het extra verwijderde fosfaat in het slib en neemt de slibproductie hierdoor meer toe.

Daarnaast zullen er voor BioPhree nog een aantal optimalisaties plaats vinden vanwege de nieuwheid van de technologie die bij de referentie technieken niet te verwachten zijn waardoor de verwachte kosten verder zullen dalen. BiOPhree is dus een duurzame fosfaat-verwijderingstechnologie die een stap verder kan komen dan referentietechnieken. Voor rwzi's die lozen op gevoelig oppervlaktewater (met een strenge KRW-norm voor fosfaat) kan BiOPhree daarom een belangrijke maatregel zijn voor het halen van de KRW-doelen.

# STOWA IN HET KORT

## HOE WE WERKEN

STOWA is het kennis- en innovatiecentrum voor regionale waterbeheerders in Nederland; de waterschappen en provincies. We helpen ze met het verkrijgen van nieuwe kennis en inzichten die nodig zijn om de opgaven van de regionale waterbeheerders beter te kunnen uitvoeren. Dat doen we door kennisvragen te formuleren en te selecteren in programmacommissies. We zetten ons onderzoek uit bij een keur aan experts, adviesbureaus, instituten en universiteiten, die we begeleiden tijdens hun werk. We zorgen voor de beschikbaarstelling en verspreiding van de kennis, inzichten en antwoorden aan de gezamenlijke waterbeheerders. We stimuleren de uitwisseling van kennis en ervaringen, via bijeenkomsten, werkgroepen, excursies, conferenties en communities of practice. We werken samen met onder andere ministeries, Rijkswaterstaat, gemeenten, drinkwaterbedrijven.

## WAT WE ONDERZOEKEN

Inhoudelijk richt STOWA zich op alle onderdelen van waterbeheer, van waterkering en stedelijk waterbeheer tot waterzuivering en watersystemen. Belangrijke thema's daarbij zijn klimaatadaptatie, waterveiligheid, waterkwaliteit en ecologie, energietransitie en circulaire economie.

De kennisvragen die STOWA beantwoordt liggen meestal op technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk-juridisch of sociaalwetenschappelijk gebied. Onze kennis is altijd gericht op de praktijk van regionale waterbeheerders. Dat is waar we voor staan, als Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer.

## WIE WE ZIJN

STOWA is als kennisorganisatie onafhankelijk, onpartijdig en transparant. De afnemers van onze kennis moeten erop kunnen vertrouwen dat de inhoud van onze rapporten objectief en representatief is. Alleen zo kan onze kennis worden ingezet voor beter waterbeheer en innovaties die antwoord geven op de uitdagingen van vandaag en morgen. Het is aan regionale waterbeheerders zelf te bepalen hoe ze de kennis van STOWA in de praktijk gebruiken. STOWA kan daarbij een rol spelen als adviseur, maar is geen uitvoerder of regisseur.

STOWA is een stichting die de richtlijnen volgt voor organisaties zonder winstoogmerk (RJ-640). In ons jaarverslag is daarom naast de cijfermatige jaarrekening onder meer ook een directieverslag over de stichting, haar activiteiten en kentallen opgenomen.



# PILOTONDERZOEK VERGAANDE FOSFAATVERWIJDERING UIT RWZI-EFFLUENT MET DE BIOPHREE® TECHNOLOGIE

## INHOUD

|            |                                            |           |
|------------|--------------------------------------------|-----------|
|            | TEN GELEIDE                                |           |
|            | SAMENVATTING                               |           |
|            | STOWA IN HET KORT                          |           |
| <b>1</b>   | <b>INLEIDING</b>                           | <b>1</b>  |
| <b>2</b>   | <b>DE BIOPHREE® TECHNOLOGIE</b>            | <b>3</b>  |
| <b>3</b>   | <b>PROEFOPZET</b>                          | <b>4</b>  |
| <b>3.1</b> | <b>Pilotonderzoek</b>                      | <b>4</b>  |
| 3.1.1      | Locatie                                    | 4         |
| 3.1.2      | Pilotinstallatie                           | 4         |
| 3.1.3      | Fasering van het project                   | 6         |
| 3.1.4      | Monsternamen en Analyses                   | 7         |
| <b>3.2</b> | <b>P-fracties berekenen</b>                | <b>8</b>  |
| <b>3.3</b> | <b>Massabalansberekeningen</b>             | <b>9</b>  |
| <b>3.4</b> | <b>Membraantest voor NaOH-recovery</b>     | <b>10</b> |
| <b>3.5</b> | <b>Aanvullend labonderzoek</b>             | <b>11</b> |
| 3.5.1      | Kolomtesten Aquacare                       | 11        |
| 3.5.2      | Ca-precipitatietesten                      | 11        |
| 3.5.3      | Zwevende stofverwijdering in BiOPhreekolom | 12        |

|                  |                                                        |           |
|------------------|--------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4</b>         | <b>ONDERZOEKSRESULTATEN EN DISCUSSIE</b>               | <b>14</b> |
| <b>4.1</b>       | Pilot testen                                           | 14        |
| 4.1.1            | P-verwijdering fase 1                                  | 14        |
| 4.1.2            | P-verwijdering fase 2                                  | 15        |
| 4.1.3            | P-adsorptie en P-desorptie kolom 1                     | 17        |
| 4.1.4            | P-fracties voor en na kolom                            | 20        |
| 4.1.5            | Online PO <sub>4</sub> -P-monitoring                   | 20        |
| 4.1.6            | pH                                                     | 21        |
| 4.1.7            | Verwijdering overige componenten                       | 22        |
| 4.1.8            | UV-transmissie                                         | 25        |
| <b>4.2</b>       | Resultaten membraantest NaOH-recovery                  | 25        |
| <b>4.3</b>       | Resultaten labonderzoek                                | 27        |
| 4.3.1            | Kolomtesten                                            | 28        |
| 4.3.2            | Ca-precipitatietesten                                  | 29        |
| 4.3.3            | Zwevende stofverwijdering in BiOPhreekolom             | 30        |
| <b>4.4</b>       | Discussie                                              | 32        |
| <b>5</b>         | <b>TOEPASSING BIOPHREE IN DE PRAKTIJK</b>              | <b>35</b> |
| <b>5.1</b>       | Procesontwerp                                          | 35        |
| <b>5.2</b>       | Business case                                          | 38        |
| <b>5.3</b>       | Gevoeligheidsanalyse                                   | 40        |
| <b>5.4</b>       | Duurzaamheid                                           | 40        |
| <b>5.5</b>       | Discussie                                              | 41        |
| <b>6</b>         | <b>CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN</b>                     | <b>47</b> |
| <b>7</b>         | <b>LITERATUURREFERENTIES</b>                           | <b>49</b> |
| <b>BIJLAGE A</b> | <b>KENGETALLEN KOSTEN EN DUURZAAMHEIDSBEREKENINGEN</b> | <b>50</b> |

## 1

## INLEIDING

Van oktober 2023 tot en met december 2024 heeft op rwzi Dronten (Waterschap Zuiderzeeland) pilotonderzoek plaatsgevonden naar de BiOPhree-technologie. Met deze technologie kan vergaand fosfaat worden verwijderd tot  $< 0,1$  mg P-tot/l. Deze zeer lage P-gehalten zijn interessant voor nabehandeling van rwzi-effluent op locaties waar aan strenge KRW-eisen voldaan moet worden. Fosfaatgehalten zijn in veel waterlichamen nog te hoog wat leidt tot eutrofiering van het oppervlaktewater (Compendium voor de leefomgeving, 2021). Op locaties waar de fosfaatgehalten sterk beïnvloed worden door lozing van rwzi-effluent, is vergaande fosfaatverwijdering noodzakelijk.

Met bestaande technieken zoals nageschakelde zand- of doekfiltratie kan fosfaat verwijderd worden tot circa  $0,25$  mg P/l (STOWA 2024-27) maar in sommige situaties is een nog lagere concentratie nodig. De BiOPhree-technologie is dan een veelbelovende oplossing.

BiOPhree is oorspronkelijk ontwikkeld door Aquacare Europe BV (hierna Aquacare) voor behandeling van koelwater om biofouling te voorkomen. Door vergaand fosfaat te verwijderen uit koelwater kan in principe biofouling worden teruggedrongen. De naam is een zinspeling op dit principe; bio free wordt Bio(P)hree.

De technologie is ook toepasbaar voor fosfaatverwijdering uit effluent van een afvalwaterzuivering. Dit is gedurende meerdere jaren getest op labschaal (met kunstmatig verontreinigd water en met echt effluent) en in enkele kortere pilottesten in het buitenland. Dit onderzoek is een volgende stap in de ontwikkeling van de BiOPhree-technologie. Samen met waterschap Zuiderzeeland en STOWA hebben Aquacare en Haskoning een langdurige pilottest met de BiOPhree-technologie uitgevoerd op rwzi Dronten.

#### DOEL VAN HET ONDERZOEK

Hoofddoel van het onderzoek was het aantonen van een stabiele fosfaatverwijdering uit effluent tot circa  $0,1$  mg P/l, met behoud van adsorptiecapaciteit van de granules in de adsorptiekolom na meerdere regeneraties. Daarnaast is de terugwinning van natronloog en fosfaat onderzocht omdat deze in belangrijke mate de businesscase en de duurzaamheid van het concept bepalen.

#### SAMENWERKING BIOPHREE

Haskoning en Aquacare werken sinds 2020 samen aan de doorontwikkeling van de BiOPhree-technologie om deze geschikt te maken voor vergaande P-verwijdering uit effluent. Daarnaast wordt samengewerkt met Wetsus waar binnen het fosfaatthema fundamenteel onderzoek wordt gedaan naar de ontwikkeling van geschikte adsorbentia voor vergaande P-verwijdering. Dit valt buiten de scope van dit STOWA-project.

Binnen het pilotonderzoek is samengewerkt met waterschap Zuiderzeeland en STOWA. Het waterschap heeft ruimte beschikbaar gemaakt op rwzi Dronten om de pilottesten uit te kunnen voeren. STOWA heeft door middel van een begeleidingscommissie de onderzoeksresultaten gevolgd en meegedacht over de vertaling naar een praktijkinstallatie.

Praktische ondersteuning is verleend door HBO-studenten chemische technologie die tijdens het project stage hebben gelopen op rwzi Dronten en door de beheerders van rwzi Dronten.

### **LEESWIJZER**

Dit rapport beschrijft de resultaten van het pilotonderzoek en verschillende labonderzoeken naar de BiOPhree-technologie. Het rapport is als volgt opgebouwd:

- In hoofdstuk 2 wordt de BiOPhree technologie toegelicht;
- In hoofdstuk 3 wordt de proefopzet besproken;
- In hoofdstuk 4 wordt ingegaan op de resultaten;
- In hoofdstuk 5 wordt ingegaan op de toepassing van BiOPhree in de praktijk. Hierbij wordt ingegaan op de economische haalbaarheid en de belangrijkste technische aandachtspunten;
- In hoofdstuk 6 wordt afgesloten met conclusies en aanbevelingen.

## 2

## DE BIOPHREE® TECHNOLOGIE

De BiOPhree-technologie is gebaseerd op fosfaatadsorptie aan ijzeroxihydroxide ( $\text{FeOOH}$ ) granules (hierna afgekort tot ijzeroxides of ijzergranules). Deze granules worden door verschillende leveranciers geproduceerd voor met name arseenverwijdering. Arseen is in grondwater aanwezig als arsenaat ( $\text{AsO}_4^{3-}$ ) en wordt door de negatieve lading goed gebonden aan ijzeroxides.

Fosfaat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) lijkt sterk op arsenaat en wil eveneens goed binden aan ijzergranules. In verschillende onderzoeken is reeds aangetoond dat het fosfaat weer loslaat (desorbeert) bij hoge pH (zie o.a. Sperlich et al, 2010). De ijzergranules kunnen dus ook goed worden ingezet voor fosfaatverwijdering in plaats van arseenverwijdering.

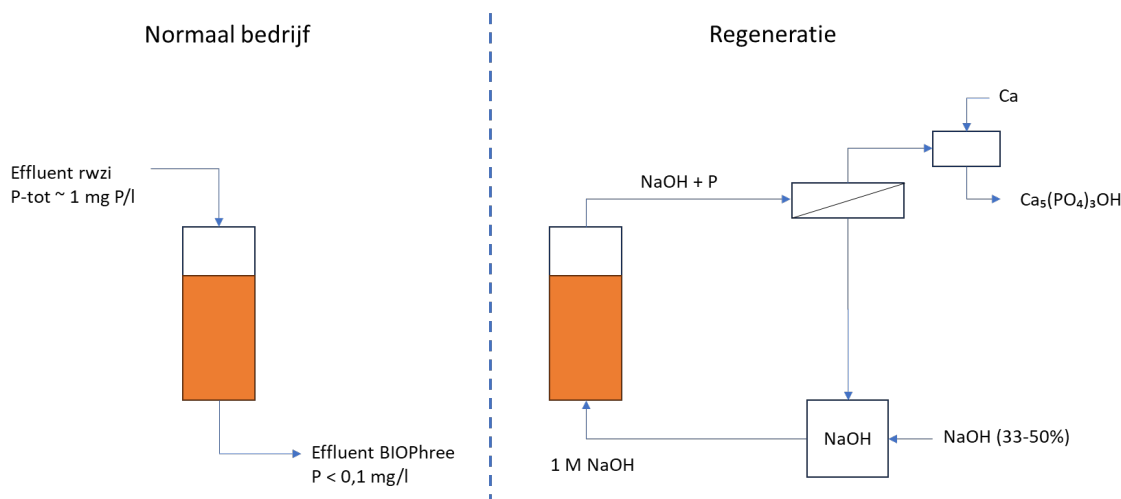
Het BiOPhreeproces verloopt in principe als volgt:

1. Rwzi-effluent wordt ontdaan van zwevende stof door voorfiltratie.
2. Vervolgens wordt het effluent over een vast bed met ijzergranules (de BiOPhree-kolom) geleid waarbij het opgeloste fosfaat wordt gebonden door middel van adsorptie.
3. Het uitgaande water heeft een P-gehalte van  $< 0,1$  mg P/l totdat de kolom verzadigd is en begint door te slaan. De P-gehalten beginnen dan op te lopen richting 0,2-0,3 mg P/l.
4. Na verzadiging van het adsorbens is regeneratie nodig. Hierbij wordt het gebonden fosfaat gedesorbeerd door de kolom te spoelen met natronloog ( $\text{NaOH}$ ). Het adsorbens is daarna weer geschikt voor een volgende adsorptiecyclus.
5. Het natronloog kan na een regeneratie worden behandeld met een nanofiltratiemembraan waarbij het merendeel van het natronloog wordt teruggewonnen uit het permeaat en zodoende opnieuw kan worden gebruikt voor een volgende regeneratie.
6. Fosfaat wordt grotendeels door het membraan tegengehouden en kan uit het concentraat worden teruggewonnen door precipitatie met calcium of een ander kation.

In Figuur 1 zijn de verschillende stappen van BiOPhree schematisch weergegeven.

Figuur 1

Schematische weergave van het BiOPhree-proces



# 3

## PROEFOPZET

### 3.1 PILOTONDERZOEK

#### 3.1.1 LOCATIE

Het pilotonderzoek met de BiOPhree-technologie vond plaats op rwzi Dronten van waterschap Zuiderzeeland. Deze zuivering heeft een biologische capaciteit van 65.000  $\text{ie}_{150}$  en bestaat uit een conventioneel actiefslibstelsysteem met voorbezinking. Fosfaat en stikstof worden biologisch verwijderd (m-UCT configuratie) met aanvullende simultane fosfaatprecipitatie met poly-aluminiumchloride (PAC). Primair en secundair slib worden op de rwzi vergist en daarna ontwaterd met zeefbandpersen.

De pilotinstallatie werd gevoed met het effluent van de rwzi. Dit effluent had tijdens de testperiode een gemiddelde fosfaatconcentratie van 0,91  $\text{mg P}_{\text{tot}}/\text{l}$  en 0,83  $\text{mg PO}_4\text{-P}/\text{l}$ . De concentraties varieerden sterk per dag, zie hoofdstuk 4. In hoofdstuk 3.5.1 zijn ook de concentraties van andere parameters weergegeven voor het effluent van rwzi Dronten en voor het effluent van rwzi den Bosch dat is gebruikt voor labtesten.

Figuur 2

Foto van rwzi Dronten, waterschap Zuiderzeeland



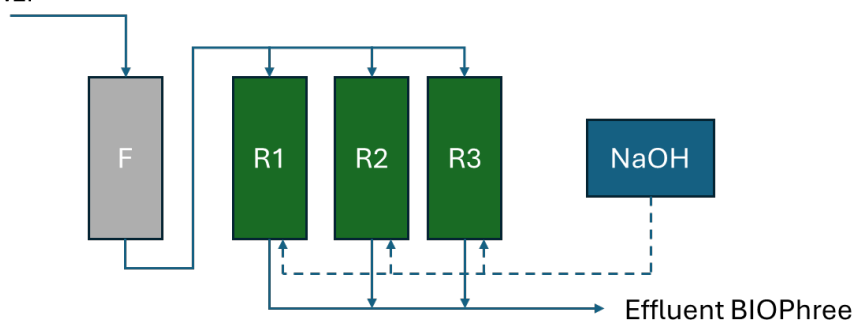
#### 3.1.2 PILOTINSTALLATIE

De pilotinstallatie bestond uit een voorfiltratie en drie parallelle adsorptiekolommen (Figuur 3 en Figuur 4).

Figuur 3

Vereenvoudigd processchema BiOPhree pilot. F: filter, R1 t/m R3: BiOPhree-adsorptiekolommen, NaOH: loogtank

Effluent rwzi



#### BEHANDELING VAN HET EFFLUENT

Het effluent van de rwzi werd eerst ontdaan van zwevende stof door het over een multimediafilter te leiden. Het filterbed in dit type filters is vergelijkbaar met een zandfilter. Het filter werd meerdere keren per dag teruggespoeld met BiOPhree-effluent om opgehoopte zwevende stof uit te wassen. Het terugspoelwater werd geloosd op het terreinriool. Na de voorfiltratie werd het water over de BiOPhree-adsorptiekolommen geleid (van boven naar beneden) voor vergaande P-verwijdering. Doorgaans werden twee van de drie identieke kolommen parallel gevoed en bedreven. De derde kolom stond stand-by. In de laatste maand van de test is alleen kolom 1 bedreven om een hogere hydraulische belasting te kunnen bereiken. Na passage van de adsorptiekolommen werd het BiOPhree-effluent via een buffertank geloosd op de terreinriolering van de rwzi.

Figuur 4

Links: Binnenkant van de pilot (op de voorgrond het multimediafilter, daarachter drie adsorptiekolommen en NaOH-tank) Rechts: Container waarin de pilot geplaatst was op rwzi Dronten



#### ADSORBENS EN CONTACTTIJD

De adsorptiekolommen waren gevuld met ijzergranules waarmee fosfaat selectief uit het effluent kan worden verwijderd door middel van adsorptie. Tijdens de pilottesten zijn twee soorten granules getest:

Tabel 1

**IJzergranules die getest zijn in het pilotonderzoek**

| IJzergranule | Korrelgrootte | Bulkdichtheid | Spec. oppervlak   |
|--------------|---------------|---------------|-------------------|
|              | mm            |               | m <sup>2</sup> /g |
| GEH          | 0,2 – 2,0     | 1150          | 300               |
| GFH          | 0,3 – 2,0     | 530           | 150               |

Beide typen ijzergranules verschillen dus qua specifiek oppervlak en bulkdichtheid. De dichtheid van GEH is op basis van vochtige korrels, de dichtheid van GFH op basis van gedroogde korrels. Onder gelijke condities is de dichtheid van beide korrels nagenoeg gelijk.

De contacttijd van het water met het adsorptiebed wordt doorgaans uitgedrukt als leegbed-contacttijd (Empty Bed Contact Time; EBCT) Deze wordt berekend door het totale bedvolume te delen door het debiet. De EBCT waarop de adsorptiekolommen zijn bedreven varieerde van 5 – 10 minuten. Het volume van het adsorptiebed was ongeveer 160 liter.

**REGENERATIE VAN HET ADSORBENS**

Na verloop van tijd (na circa 3.000 bedvolumes<sup>1</sup>) raakte het adsorbens verzadigd met fosfaat en trad doorslag van fosfaat op. Het fosfaatgehalte in het effluent van de adsorptiekolom steeg hierbij naar waarden boven de 0,1 mg P/l. Vanaf dit moment moest geregenereerd worden met een natronloogoplossing. In het pilotonderzoek zijn twee regeneratiestrategieën toegepast; stagnante regeneratie en single-passregeneratie.

***Stagnante regeneratie***

In de eerste fase van het onderzoek (okt 2023 t/m januari 2024) is met een beperkte hoeveelheid NaOH (1 M) (circa 0,7 bedvolumes) geregenereerd door de adsorptiekolom eenmalig van onder te vullen met NaOH, circa 30 minuten te wachten en daarna te legen.

***Single-passregeneratie***

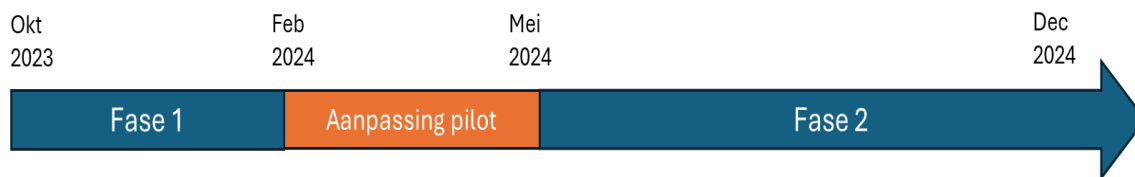
Toen de stagnante regeneratie onvoldoende bleek te werken, is de pilot aangepast zodat een single-passregeneratie kon worden toegepast. Tijdens deze regeneratie werd met circa 5 bedvolumes natronloog geregenereerd. Natronloog werd van onder naar boven door de kolom heen gepompt en bovenin opgevangen. De kolom werd voor en na regeneratie gespoeld met onthard water om de pH te verlagen en calciumprecipitatie tegen te gaan. Deze strategie is getest vanaf mei 2024 t/m december 2024.

**3.1.3 FASERING VAN HET PROJECT**

De pilottest is opgesplitst in twee fases (zie Figuur 5 en Tabel 2). In fase 1 (oktober 2023 t/m januari 2024) is de stagnante regeneratie toegepast. Omdat dit onvoldoende succesvol bleek, is er een aantal aanpassingen aan de pilot gedaan, zodat in fase 2 (mei t/m december 2024) de verbeterde regeneratiestrategie (single pass regeneratie) kon worden toegepast.

In fase 1 waren kolommen R2 en R3 in gebruik. In fase 2 waren kolommen 1 en 2 in gebruik. In fase 2 is ook gestart met nieuwe ijzergranules waarbij kolom 1 gevuld is met GFH-granules en kolom 2 met GEH-granules. Tussen januari en mei heeft de pilot wel gedraaid, maar zonder het adsorbens te regenereren.

<sup>1</sup> Een bedvolume staat gelijk aan het totale volume dat wordt ingenomen door de ijzergranules in een kolom.

**Figuur 5 Fasering van het Pilot Project BiOPhree, in fase 1 is stagnante regeneratie toegepast, in fase 2 single pass regeneratie****Tabel 2 Instellingen pilotinstallatie fase 1 en fase 2**

|                     | Eenheid | Fase 1   | Fase 2            |
|---------------------|---------|----------|-------------------|
| Kolommen in bedrijf | n       | R2 en R3 | R1 en R2          |
| EBCT                | min     | 10       | 5-10              |
| Type regeneratie    |         | Stagnant | Single pass       |
| Korreltype          |         | GEH      | R1 (GFH) R2 (GEH) |
| Bedrijfsuren        | uur/dag | 24       | 24                |

### 3.1.4 MONSTERNAME EN ANALYSES

#### VERWIJDERING VAN FOSFAAT

De pilot werd zoveel mogelijk dagelijks bemonsterd. Van het effluent van de rwzi (toevoer van de pilot) werd 7 dagen per week een 24-uurs debietproportioneel monster genomen. Van de afloop van de BiOPhreekolommen werd van maandag t/m vrijdag een steekmonster genomen. De monsters werden geanalyseerd op P-totaal, PO<sub>4</sub>-P en pH.

#### VERWIJDERING OVERIGE COMPONENTEN

Eind augustus – begin september is op 8 verschillende dagen een 24-uurs debietproportioneel monster van het effluent van de rwzi en een steekmonster na kolom 1 en kolom 2 genomen en geanalyseerd met ICP-OES<sup>2</sup> (iCAP PRO, Thermo Scientific) op metalen en P, K en S. Daarnaast is incidenteel CZV gemeten met Hach Lange cuvettesten.

#### REGENERATIES

Bij de verschillende regeneraties zijn monsters genomen van het regeneraat (de natronloogoplossing die vrijkomt bij regeneratie van de kolom) voor bepaling van o.a. de hoeveelheid P-desorptie die optrad tijdens regeneratie. Deze monsters zijn eveneens met ICP-OES geanalyseerd.

Met behulp van cuvettest LCK514 is in de regeneratiemonsters ook CZV bepaald. Van een aantal regeneratiemonsters zijn tevens de DOC (dissolved organic carbon) en humuszuren bepaald door een extern laboratorium (DOC-Labor, Mannheim).

<sup>2</sup> Inductively coupled plasma optical emission spectroscopy

Figuur 6

**Online  $\text{PO}_4\text{-P}$  monitor****ONLINE FOSFAATMONITOR**

De pilot was voorzien van een online fosfaatmonitor (AMI-Phosphate II, Swan Analytical instruments) (Figuur 6). Hiermee werd afwisselend orthofosfaat gemeten in de toevoer van de pilot (na de voorfiltratie) en in de afloop van de drie kolommen. Het meetbereik van de analyzer was volgens de specificaties 0,1 – 16 mg  $\text{PO}_4\text{-P/l}$ . Het was voorafgaand aan het onderzoek niet duidelijk wat de meetnauwkeurigheid was in het lage meetbereik (rond 0,1 mg P/l), vandaar dat de analyzer in dit project alleen is gebruikt om te onderzoeken of deze geschikt is voor het detecteren van fosfaatdoorslag.

**OVERIGE ONLINE METINGEN**

Verder was de pilot uitgerust met de volgende online metingen:

- debietmeting per kolom;
- drukmetingen per kolom (zowel in de aanvoer als in de afvoer);
- pH-meting in de gezamenlijke afvoerleiding van 3 kolommen.

Tabel 3

**Offline en online analyses en meetfrequentie toevoer en afloop pilot en regeneraat**

| Parameter                | Analysemethode    | Frequentie  |
|--------------------------|-------------------|-------------|
| P-tot <sup>1</sup>       | Hach Lange LCK349 | Dagelijks   |
| $\text{PO}_4\text{-P}^1$ | Hach Lange LCK349 | Dagelijks   |
| $\text{PO}_4\text{-P}$   | Online analyser   | online      |
| CZV                      | Hach Lange LCK314 | Incidenteel |
| pH                       | pH-meter          | Dagelijks   |
| Elementen                | ICP-OES           | Incidenteel |

<sup>1</sup> Gedurende enkele weken is voor en na de pilot P-tot en  $\text{PO}_4\text{-P}$  bepaald in ongefilterde en gefilterde monsters (met een 0,45  $\mu\text{m}$  filter) om hieruit de P-fracties te kunnen afleiden.

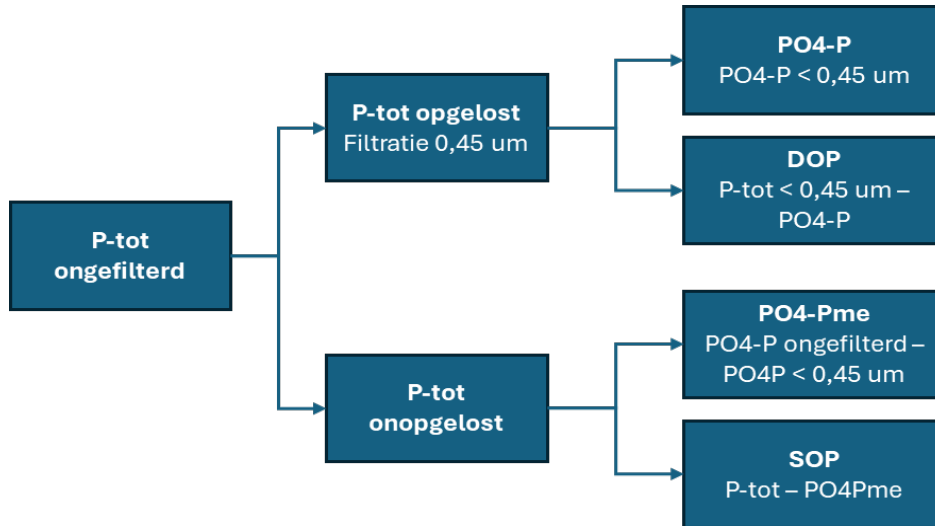
**3.2 P-FRACTIES BEREKENEN**

Tijdens de pilotproef zijn incidenteel de P-fracties bepaald in de toevoer naar de pilot en in de afloop van de kolommen. De P-fracties zijn bepaald door in de monsters P-tot en  $\text{PO}_4\text{-P}$  tweemaal te meten: voor en na filtratie van het monster over een 0,45  $\mu\text{m}$  filter.

Dit is niet voor alle monsters gedaan maar met een frequentie van ongeveer eenmaal per week in periode A en ongeveer eenmaal per twee dagen in periode B. De berekening van de P-fracties uit de P-analyses is onderstaand weergegeven:

Figuur 7

**P-fractionering effluent rwzi's (SOP: suspended organic phosphorus, DOP: dissolved organic phosphorus, PO<sub>4</sub>Pme: metaalgebonden ortho-fosfaat, P-tot; totaal fosfaat, PO<sub>4</sub>-P: ortho-fosfaat)**



### 3.3 MASSABALANSBEREKENINGEN

Om de adsorptie en desorptie van fosfaat goed te evalueren is een massabalans over de kolom opgesteld:

1.  $P_{\text{adsorptie}}$  = Toevoerdebiet \* ( $P_{\text{tot,voeding}} - P_{\text{tot,afloop kolom}}$ )
2.  $P_{\text{adsorptie spec.}}$  =  $P_{\text{adsorptie}} / \text{granules in kolom}$
3.  $P_{\text{desorptie}}$  =  $P_{\text{tot,regeneraat}} * \text{volume}_{\text{regeneraat}} + P_{\text{tot,spoelwater}} * \text{volume}_{\text{spoelwater}}$
4.  $P_{\text{desorptie spec.}}$  =  $P_{\text{desorptie}} / \text{granules kolom}$

Waarin:

- $P_{\text{adsorptie}}$ : Geadsorbeerde P aan ijzergranules per cyclus (g P);
- $P_{\text{adsorptie spec.}}$ : Specifieke P-adsorptie per kg ijzergranules (g P/kg);
- $P_{\text{desorptie}}$ : Gedesorbeerde P per regeneratie (g P);
- $P_{\text{desorptie spec.}}$ : Gedesorbeerde P per kg ijzergranules (g P/kg);
- Toevoerdebiet: Effluentdebiet naar pilot (m<sup>3</sup>/uur)
- $P_{\text{tot,voeding}}, P_{\text{tot,afloop kolom}}$ : P-gehalten toe en afvoer pilot (g P/m<sup>3</sup>)
- $P_{\text{tot,regeneraat}}, P_{\text{tot,spoelwater}}$ : P-gehalten regeneraat en spoelwater regeneratie (g P/m<sup>3</sup>);
- Granules kolom: Hoeveelheid granules in 1 kolom (kg)
- $\text{Volume}_{\text{regeneraat}}$ : Hoeveelheid NaOH per regeneratie (m<sup>3</sup>)
- $\text{Volume}_{\text{spoelwater}}$ : Hoeveelheid spoelwater per regeneratie (m<sup>3</sup>)

NB: omdat in de weekenden geen monster werd genomen van de afloop van de BiOPhreekolom is voor een massabalans het volgende aangenomen:

- P-afloop BiOPhree op zaterdag is gelijk aan P-afloop BiOPhree op vrijdag.
- P-afloop BiOPhree op zondag is gelijk aan P-afloop BiOPhree op maandag.

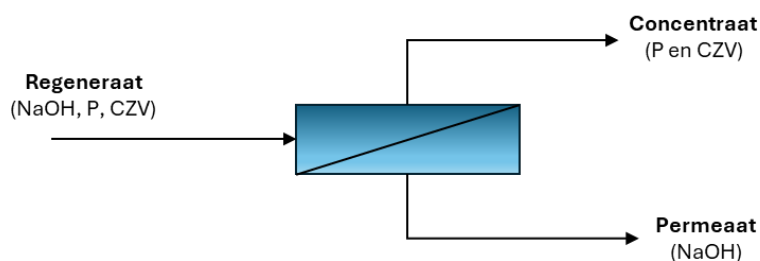
Aangezien de fosfaatconcentratie in het effluent van de BiOPhreekolommen tot aan het moment van doorslag<sup>3</sup> (wanneer  $> 0,2 \text{ mg/l P}$  wordt bereikt) constant vrij laag is ( $< 0,2 \text{ mg P/l}$ ), is bovenstaande methode vrij nauwkeurig en geschikt om een goede indicatie te krijgen van de P-verwijdering in het weekend.

### 3.4 MEMBRAANTEST VOOR NaOH-RECOVERY

Herwinnen van natronloog uit de regeneratievloeistof is getest met behulp van nanofiltratie in een pilotopstelling (zie Figuur 9) bij EMI-Twente in Enschede (een onderzoeksinstituut dat gelieerd is aan de universiteit Twente en contractonderzoek doet op het gebied van membraantechnologie). Op circa 500 liter regeneraat van één regeneratie zijn verschillende membraantesten uitgevoerd met een spiraalgewonden NF-module van 2,5'' (membraanoppervlak  $1,6 \text{ m}^2$ ) bij een debiet van 80-200 liter/uur en een druk van 35 bar. Figuur 8 geeft het principe van de membraanfiltratie weer.

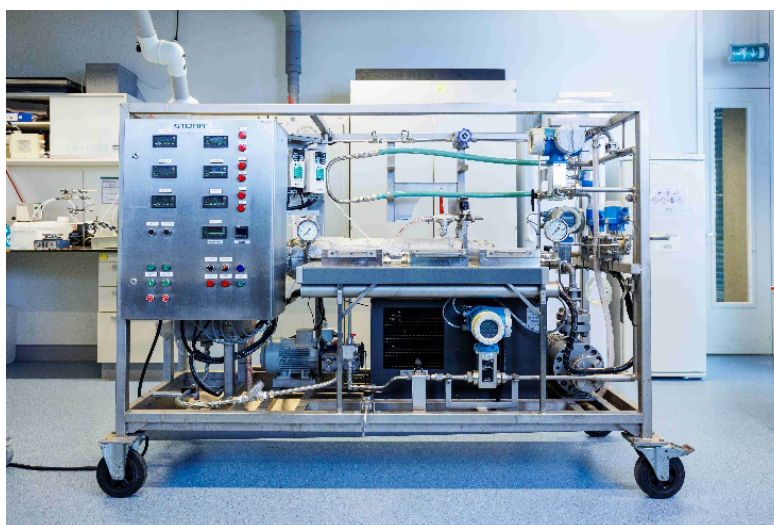
Figuur 8

Principe terugwinning NaOH m.b.v. nanofiltratie



Figuur 9

Foto van de testopstelling voor nanofiltratie bij EMI-Twente



De volgende parameters zijn tijdens de testen gevolgd:

- Drukval over het membraan (bar);
- Flux door het membraan en verloop over de tijd ( $\text{l/m}^2 \cdot \text{hr}$ );
- Recovery (deel permeaat ten opzichte van de voeding) (%);
- Retentie van fosfaat, COD, NaOH en geleidbaarheid (%).

3 In de pilottest kon om praktische redenen een cyclus niet altijd gestopt worden als het P-gehalte  $> 0,1 \text{ mg P/l}$  was. Het P-gehalte aan het eind van een cyclus was gemiddeld ongeveer  $0,2 \text{ mg P/l}$ .

### 3.5 AANVULLEND LABONDERZOEK

Er zijn verschillende aanvullende labtesten uitgevoerd bij Aquacare en Haskoning. Deze worden in deze paragraaf per onderwerp toegelicht.

#### 3.5.1 KOLOMTESTEN AQUACARE

Aquacare heeft op labschaal de BiOPhree-technologie getest met kleine kolommen. Het doel hiervan was om de verbeterde regeneratiestrategie, die in fase 2 in de pilot werd getest, onder beter gecontroleerde condities op labschaal te evalueren. Tijdens deze testen werden 2 adsorptiekolommen gebruikt van 50 ml, gevuld met GFH-granules. De kolommen werden gevoed met effluent van rwzi Den Bosch waaraan fosfaat was toegevoegd tot 4 mg P/l. Deze relatief hoge concentratie werd gebruikt zodat de kolommen sneller verzadigd raakten en er meer regeneraties konden worden uitgevoerd. In totaal zijn de kolommen tien keer gerege- nereerd. In Tabel 4 is de samenstelling van het effluent van rwzi Den Bosch en van rwzi Dronten (gemiddelde van augustus en september 2024) weergegeven.

Tabel 4 Samenstelling effluent rwzi den Bosch en rwzi Dronten

| Parameter | Eenheid | rwzi Den Bosch <sup>1</sup> | rwzi Dronten <sup>2</sup> |
|-----------|---------|-----------------------------|---------------------------|
| P         | mg/l    | 2,9 ± 1,0                   | 0,93 ± 0,7                |
| S         | mg/l    | 9,3 ± 2,4                   | 17,2 ± 1,8                |
| Ca        | mg/l    | 31,2 ± 7,7                  | 52,9 ± 5,3                |
| Si        | mg/l    | 6,3 ± 1,7                   | 6,9 ± 0,8                 |
| Mg        | mg/l    | 5,8 ± 1,0                   | 8,1 ± 1,1                 |
| pH        | -       | 7,4 ± 1,8                   | 7,7 ± 0,3                 |

<sup>1</sup> gemiddelde van 25 dagen

<sup>2</sup> gemiddelde van 29 dagen, behalve P en pH (gemiddelde over de pilotperiode)

De condities waaronder de kolommen zijn bedreven voor fosfaatadsorptie en regeneratie waren als volgt:

- Voorfiltratie over filterdoek en glaskralen. Het voorfilter bevatte (van boven naar onder): antraciet (0,8-1,6 mm), zand (0,5-1mm) en gravel (1-2mm);
- Leegbedcontacttijd: 5 minuten;

#### 3.5.2 CA-PRECIPITATIE-TESTEN

Met het regeneraat dat vrijkwam bij de regeneratie van de adsorptiekolommen op de pilot-installatie en het concentraat dat is geproduceerd tijdens de membraanproeven zijn een aantal Ca-precipitatietesten uitgevoerd om inzicht te krijgen in de fosfaatverwijdering bij verschillende molverhoudingen Ca/P.

De testen zijn uitgevoerd met 250 ml bekerglazen op kamertemperatuur. De volgende procedure werd gevolgd:

1. Aan 250 ml bekerglazen werd concentraat of regeneraat toegevoegd;
2. Vervolgens werd CaCl<sub>2</sub> oplossing toegevoegd (0,8 M) terwijl de oplossing gemengd werd met een magneetroerder (circa 100 rpm);
3. Na een reactietijd van 5 minuten werd gestopt met roeren;
4. De oplossing werd 10 minuten bezonken;
5. Een monster werd genomen van de bovenstaande waterlaag en geanalyseerd op fosfaat met behulp van Hach Lange cuvettest (LCK314).

### 3.5.3 ZWEVENDE STOFVERWIJDERING IN BIOPHREEKOLOM

Het effluent van rwzi Dronten werd gefilterd met een multimediafilter om zwevende stof te verwijderen voordat het in de BiOPhreekolom werd gepompt. Dit ter voorkoming van verstopping van de kolom. Echter, deze voorfiltratie is op praktijkschaal nog vrij kostbaar en heeft een relatief hoog ruimtebeslag. Daarom is op labschaal een eerste onderzoek uitgevoerd om te testen of de filtratiestap weggelaten kan worden en de adsorptiekolom zelf de zwevende stof kan afvangen.

Verwijdering van zwevende stof in de adsorptiekolom vereist een regelmatige terugspoeling om de afgevangen deeltjes uit te spoelen. De vraag is hoe goed de zwevende stof van de ijzergranules te scheiden is en welke terugspoelsnelheid nodig is om enerzijds zwevende stof uit te spoelen en anderzijds de granules in de kolom te houden. Een andere vraag is: wat is het effect van terugspoeling op de P-stratificatie<sup>4</sup> in het adsorptiebed? Door de kolom regelmatig terug te spoelen, zal de P-stratificatie waarschijnlijk verstoren (de ijzergranules worden als het ware steeds weer door elkaar gehusseld) wat mogelijk leidt tot een snellere doorslag van fosfaat.

In een tweetal verkennende labtesten is onderzocht welke opstroomsnelheid nodig is om zwevende stof te scheiden van ijzergranules en wat het effect is van terugspoelen op de P-stratificatie van het adsorbens.

#### SCHEIDEN VAN ZWEVENDE STOF EN GRANULES

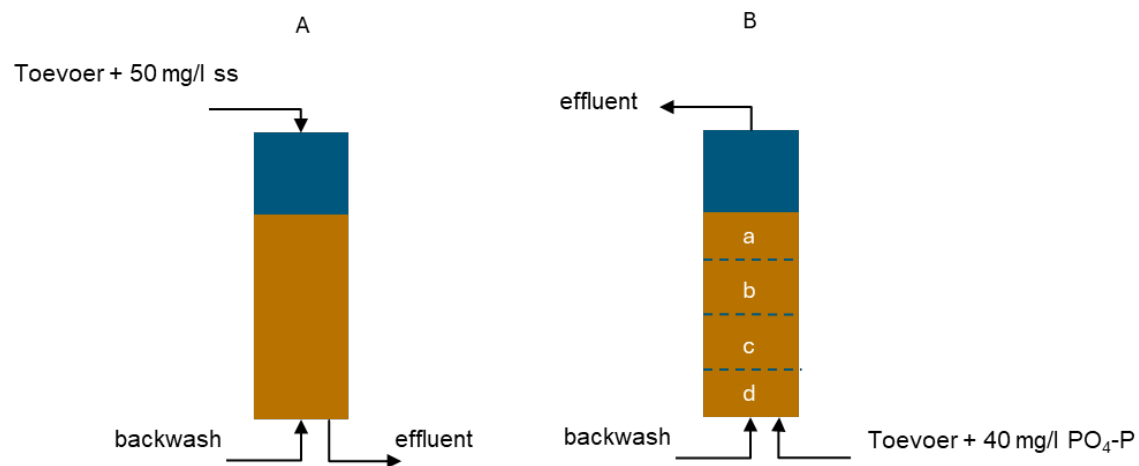
Een kolom met een diameter van 5 cm is voor een derde deel gevuld met GFH granules en daarna doorstroomd met effluent van rwzi Amersfoort waaraan 50 mg/l zwevende stof (ingedikt surplusslib) was toegevoegd. De kolom is vervolgens met verschillende snelheden (5-20 m/uur) teruggespoeld en van het effluent zijn monsters genomen waarin zwevende stof is bepaald. Visueel is vastgesteld of er ijzergranules uitspoelden.

#### EFFECT TERUGSPOELEN OP STRATIFICATIE

Een labkolom (2 cm diameter) is voor een derde gevuld met GFH-granules en beladen met fosfaat door de kolom te doorstromen met effluent (gespiked tot 40 mg P/l). Vervolgens is de kolom eenmaal teruggespoeld met een snelheid van 20 m/uur gedurende 5 minuten. Na bezinking van het korrelbed zijn monsters genomen van de verschillende lagen (hoogtes) in het korrelbed om inzicht te krijgen in de P-stratificatie in het korrelbed. De monsters zijn geanalyseerd met ICP-OES door Aquacare. De test is herhaald met een kolom die niet werd teruggespoeld zodat het meetresultaat vergeleken kon worden met een referentie.

4 Een adsorptiekolom verzadigt geleidelijk van boven naar beneden en zal bovenin de hoogste P-gehalten bevatten en onderin de laagste.

**Figuur 10** Schema labtesten A: zwevende stofafvang met backwash, B: P-belading met backwash (B)



## 4

## ONDERZOEKSRÉSULTATEN EN DISCUSSIE

In hoofdstuk 4.1 t/m 4.3 worden achtereenvolgens de resultaten van de BiOPhree-pilottesten, de membraantesten en de labtesten toegelicht.

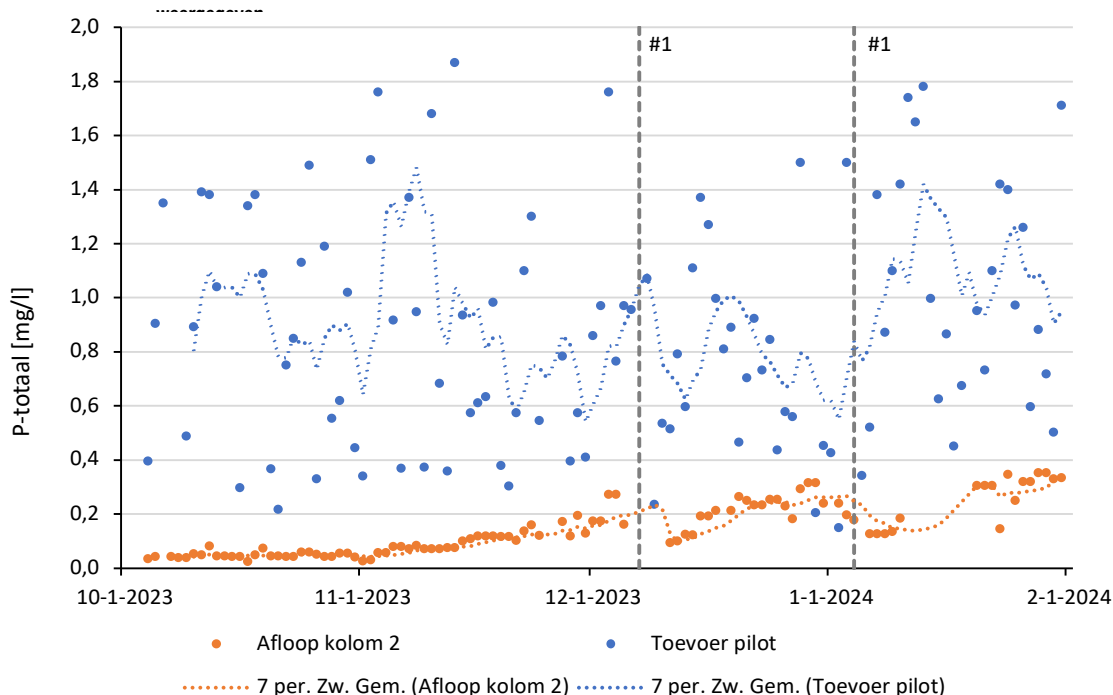
## 4.1 PILOT TESTEN

## 4.1.1 P-VERWIJDERING FASE 1

De pilot is opgestart op 4 oktober 2023 waarbij kolom 2 en 3 zijn gevuld met GEH-granules en zijn bedreven tot en met januari 2024. De in- en uitgaande P-gehalten van kolom 2 zijn te zien in Figuur 11 en van kolom 3 in Figuur 12. De ingaande P-gehalten schommelen rond de 1 mg P/l. De uitgaande P-gehalten bleven in de eerste weken (tot half november) < 0,1 mg P/l. In deze periode werd dus bijna 90% van het fosfaat in het effluent verwijderd.

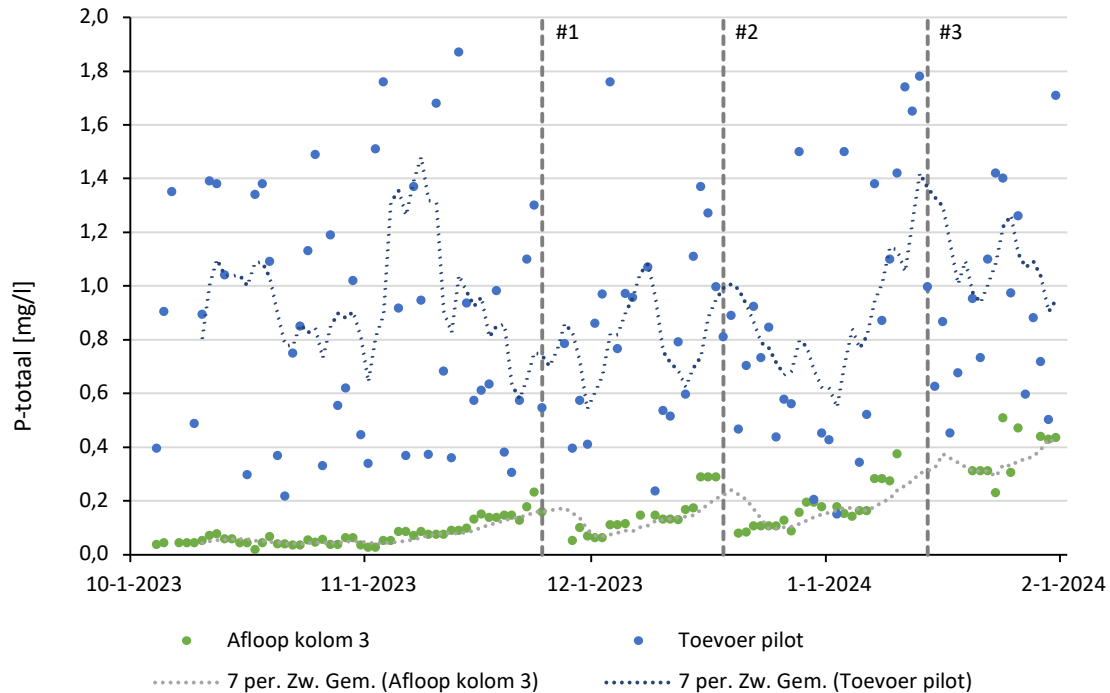
Vanaf half november trad doorslag op met P-gehalten > 0,1 mg P/l, zie Figuur 11 en Figuur 12. Beide kolommen zijn vervolgens geregenereerd met een zogenaamde stagnante regeneratie, zie hoofdstuk 3.1. Kolom 3 is eind november geregenereerd en kolom 2 is half december geregenereerd. De figuur laat een korte daling zien in het P-gehalte na beide regeneraties, maar bij beide kolommen stijgt het P-gehalte vervolgens weer vrij snel > 0,2 mg P/l. Half december en eind december zijn beide kolommen nogmaals geregenereerd wat weer een korte daling van het P-gehalte tot gevolg heeft gehad. Na een korte stop vanwege vorst begin januari stijgt het P-gehalte bij beide kolommen door naar 0,3 – 0,5 mg P/l. De stagnante regeneratie had dus onvoldoende effect en een intensievere regeneratie bleek nodig voor een hogere P-desorptie. De pilot is hiervoor aangepast en de kolommen zijn eveneens opnieuw gevuld met ijzergranules. In de volgende paragraaf worden de resultaten hiervan besproken.

**Figuur 11** P-tot concentratie in toevoer pilot en afloop kolom 2 in fase 1. De verticale grijze stippellijnen geven de regeneraties aan. In deze periode was de concentratie in de toevoer drie keer boven de 2 mg P/l. Deze datapunten zijn niet



Figuur 12

**P-tot concentratie in toevoer pilot en afloop kolom 3 in fase 1 (GEH-granules).** De verticale grijze stippellijnen geven de regeneraties aan. In deze periode was de concentratie in de toevoer drie keer boven de 2 mg P/l. Deze datapunten zijn niet weergegeven

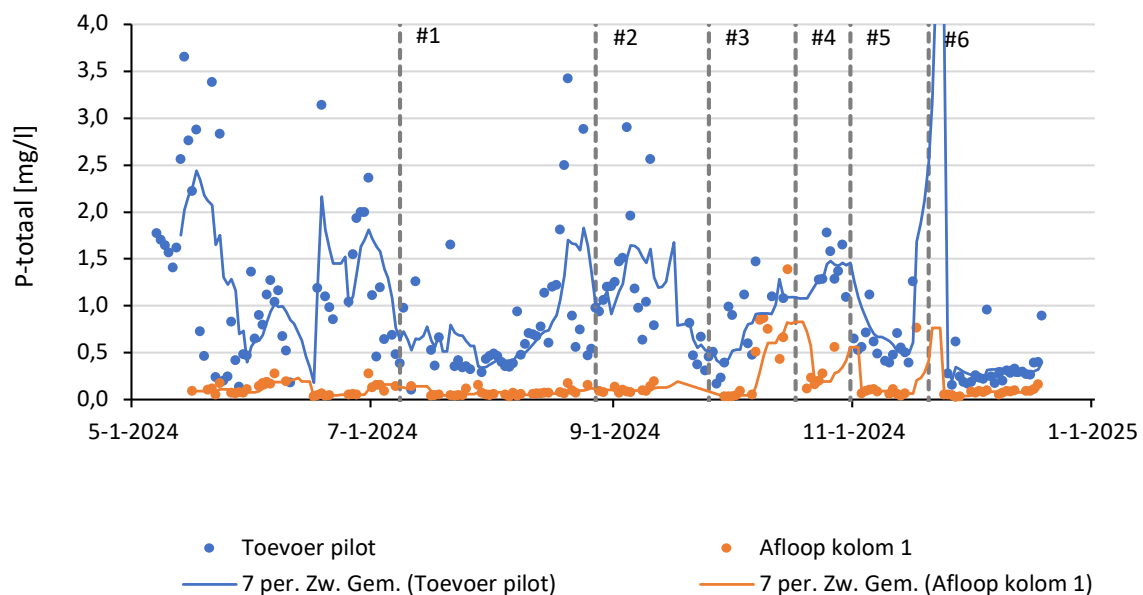


#### 4.1.2 P-VERWIJDERING FASE 2

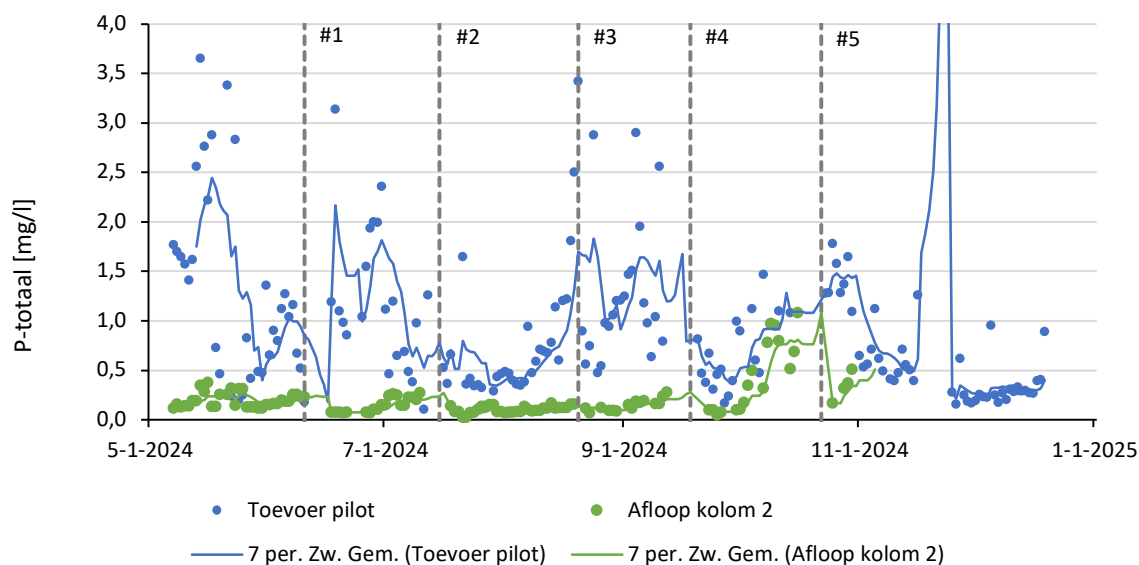
In deze fase is gewerkt met een verbeterde regeneratiestrategie, zie hoofdstuk 3.1 voor een beschrijving. Kolom 1 was gevuld met GFH-granules en kolom 2 met nieuwe GEH-granules (de granules uit fase 1 zijn verwijderd om het effect van onvolledige regeneratie (P-accumulatie in de kolom) teniet te doen en een nieuwe start te kunnen maken). Figuur 13 en Figuur 14 tonen de P-verwijdering voor beide kolommen van mei t/m december 2024.

Figuur 13

**P-totaal gehalten in toevoer pilot en afloop kolom 1 in fase 2 (GFH-granules).** De verticale grijze stippellijnen geven de regeneraties aan (1 t/m 6)



**Figuur 14** P-totaal gehalten in toevoer pilot en afloop kolom 2 in fase 2 (GEH-granules). De verticale grijze stippellijnen geven de regeneraties aan (1 t/m 5)



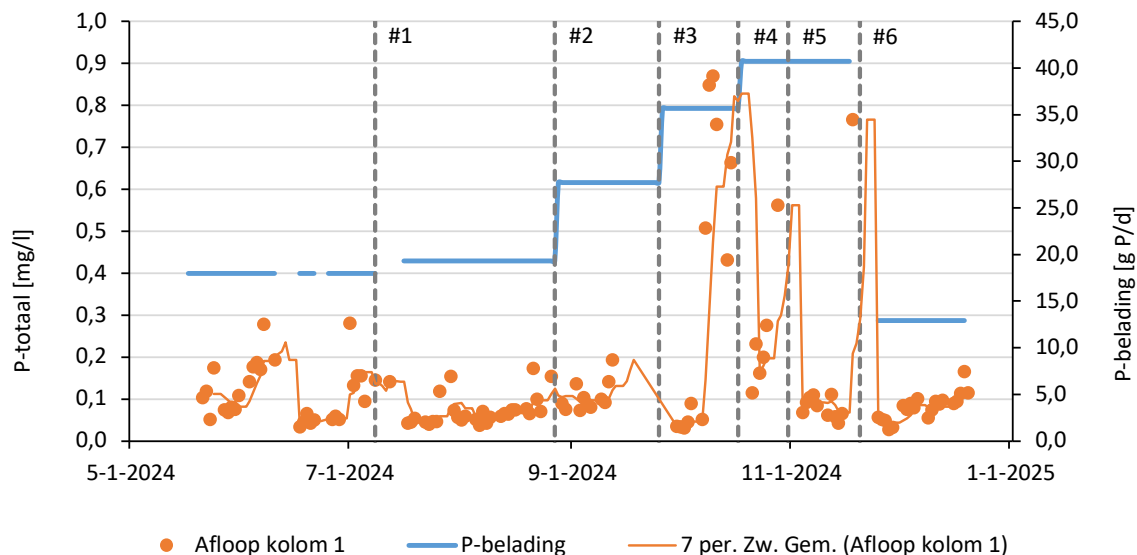
Uit Figuur 13 en Figuur 14 wordt duidelijk dat, ondanks fluctuerende P-gehalten in de toevoer naar de pilot, het P-gehalte in het effluent meestal laag blijft ( $< 0,1$  mg P/l). In Figuur 15 zijn de P-tot gehalten in het effluent van kolom 1 getoond zonder de P-gehalten in de toevoer maar met de gemiddelde P-belading van de kolom per cyclus. In deze figuur is zichtbaar wat het effect is van de verschillende regeneraties. Het volgende valt op:

- In de eerste cyclus lijkt de kolom vrij snel door te slaan met P-gehalten tot bijna  $0,3$  mg P/l aan het eind van de cyclus. De vrij snelle doorslag kan deels worden verklaard door vrij hoge P-gehalten in de toevoer (op sommige dagen  $2-3$  mg P/l).
- Regeneratie 1 laat een duidelijke daling in het P-gehalte zien tot  $< 0,1$  mg P/l. Vervolgens stijgt het P-gehalte tijdelijk  $> 0,1$  mg P/l om vervolgens lange tijd  $< 0,1$  mg P/l te blijven.
- Regeneratie 2 leidt tot P-gehalten die enkele weken rond de  $0,1$  mg P/l schommelen (dus hoger dan na regeneratie 1). Het beperkte effect van regeneratie 2 is te wijten aan een onvoldedige P-desorptie door een te geringe hoeveelheid natronloog die is gebruikt bij de regeneratie, zie verder hoofdstuk 4.1.3.
- Regeneratie 3 leidt tot P-gehalten  $< 0,1$  mg P/l met daarna een doorslag tot  $1,4$  mg P/l. In deze periode is de kolom hoog belast geweest door hoge P-gehalten in de toevoer (De P-verwijdering op de rwzi was niet stabiel door het jaar heen), zie de blauwe lijn in Figuur 15 (periode oktober).
- Regeneratie 4 t/m 6 laten steeds een daling van het P-gehalte zien en daarna weer een stijging door verzadiging van het adsorbens. In de laatste cyclus (na regeneratie 6) blijven de P-gehalten weer lange tijd  $< 0,1$  mg P/l.
- De relatief snelle verzadiging van het adsorbens na regeneratie 4 heeft te maken met vrij hoge P-gehalten in de toevoer naar de pilot en dus een hogere P-belading van de kolom.

De P-belading van de kolom wordt bepaald door de P-concentratie in de toevoer naar de pilot (effluent van de rwzi) en het debiet over een kolom. Aangezien in de loop van fase 2 de hydraulische belasting van de kolommen is verhoogd en daarmee de EBCT is verlaagd is de verandering in belasting van de kolommen niet goed zichtbaar in de figuur. In paragraaf 4.1.3 wordt hier nader op ingegaan.

Over het algemeen kan gesteld worden dat de regeneratie in deze fase voor beide kolommen duidelijk beter functioneerde dan in fase 1 waarin het P-gehalte na de kolom langzaam steeds verder opliep. In fase 2 lukt het om ook na 6 regeneraties het P-gehalte weer  $< 0,1$  mg P/l te krijgen.

**Figuur 15** P-totaal afloop kolom 1 (met voortschrijdende gemiddelde P-tot over 7 dagen) en gemiddelde P-belading kolom 1. De verticale grijze stippellijnen geven de regeneraties aan (1 t/m 6)



Kolom 1 en 2 zijn in fase 2 in totaal zes keer geregenereerd. Het viel op dat kolom 2 (gevuld met GEH granules), na een regeneratie veel sneller weer doorsloeg dan kolom 1. Deze resultaten waren in lijn met resultaten van labtesten van Aquacare waarin beide typen granules zijn getest. Een stabiele adsorptiecapaciteit van een kolom na een regeneratie is essentieel voor bedrijfsvoering op de lange termijn. GFH lijkt op basis van de lab- en pilottesten die tot nu toe zijn gedaan dus de beste ijzergranule te zijn voor een praktijktoepassing daarom worden hier alleen de P-adsorptie en -desorptie in kolom 1 besproken.

#### 4.1.3 P-ADSORPTIE EN P-DESORPTIE KOLOM 1

Tabel 5 geeft de P-adsorptie en P-desorptie weer van de 6 regeneraties van kolom 1 in fase 2. In de laatste cyclus is de kolom wel beladen maar niet meer geregenereerd, omdat de pilot hierna is stopgezet (i.v.m. de kerstvakantie).

Voor elke cyclus is het volgende weergegeven in de tabel:

- gemiddeld P-tot gehalte in het effluent van de kolom;
- P-adsorptie in g P/kg adsorbens;
- P-desorptie in % van P-adsorptie;
- het aantal bedvolumes rwzi effluent behandeld tot aan regeneratie (BV);
- de leegbed contacttijd die is gehanteerd (EBCT);
- het NaOH verbruik bij de regeneratie in bedvolumes (BV's).

Tabel 5 De adsorptie en desorptie van P in kolom 1 voor 7 cycli

| Cyclus | Periode     | P-tot eff<br>mg/l | P-ads<br>g/kg | P-des<br>% | BV's<br>n | EBCT<br>min | NaOH<br>BV's |
|--------|-------------|-------------------|---------------|------------|-----------|-------------|--------------|
| 1      | 17/05-08/07 | 0,12              | 8,2           | 30%        | 4506      | 11,9        | 3,7          |
| 2      | 08/07-27/08 | 0,07              | 8,8           | 33%        | 5605      | 7,9         | 3,7          |
| 3      | 27/08-25/09 | 0,09              | 5,8           | 64%        | 3080      | 9,0         | 5,8          |
| 4      | 25/09-17/10 | 0,37              | 5,2           | 87%        | 2784      | 6,7         | 5,4          |
| 5      | 17/10-31/10 | 0,21              | 5,3           | 106%       | 1773      | 6,4         | 4,6          |
| 6      | 31/10-20/11 | 0,12              | 5,6           | 71%        | 2370      | 5,9         | 10,0         |
| 7      | 20/11-20/12 | 0,08              | 2,9           | -          | 6352      | 5,0         | -            |

Hieronder wordt de tabel nader toegelicht.

### GEMIDDELD P-GEHALTE

Het gemiddelde P-gehalte in het effluent van de kolom is in de eerste drie cycli behoorlijk laag (circa 0,1 mg P/l) en in de vierde en vijfde cyclus beduidend hoger. In de laatste twee cycli is het P-gehalte weer vergelijkbaar met de eerste drie cycli. De reden voor het verhoogde P-gehalte in de vierde en vijfde cyclus is waarschijnlijk de onvolledige desorptie tijdens voorgaande regeneratie. Hierdoor accumuleert te veel P en raakt het adsorbens sneller verzadigd. Ook het moment van regeneratie is belangrijk. Om praktische redenen kon die pas een week na doorslag van de kolom plaatsvinden waardoor P zich blijft ophopen in het adsorbens. In de laatste week, na verzadiging van het adsorbens, lopen de P-gehalten soms snel op, wat invloed heeft op het gemiddelde P-gehalte in een cyclus.

### P-ADSORPTIE

De P-adsorptie aan de granules is eerst hoog (rond 8 g P/kg granules), en stabiliseert vanaf de derde cyclus rond 5 – 6 g P/kg. Een hoge adsorptiecapaciteit voor de eerste en/of tweede regeneratie werd vaker gezien bij lab kolomtesten die eerder zijn gedaan door Aquacare en heeft waarschijnlijk te maken met een evenwicht dat zich nog moet instellen. Een deel van de geadsorbeerde P dringt mogelijk dieper in de granules door en kan niet gedesorbeerd worden. Als dit eenmaal is gebeurd dan stabiliseert de P-adsorptie op een lager niveau en blijft min of meer constant.

In de laatste cyclus is sprake van een aanmerkelijk lagere adsorptie in vergelijking met de zes voorgaande cycli. Hier moet bij opgemerkt worden dat in deze periode sprake was van lage P-gehalten in de toevoer naar de kolom (gemiddeld 0,32 mg P/l) waardoor pas na circa 6.000 bedvolumes doorslag optrad (vlak voor kerst). De logische verklaring hiervoor is dat de maximale P-adsorptie afhankelijk is van het P-gehalte in de toevoer naar de kolom omdat er sprake is van een evenwicht tussen het P-gehalte in het water en het P-gehalte op de granules. De adsorptiecapaciteit neemt toe bij een hoger P-gehalte in de waterfase. Daarnaast geldt dat er ook sulfaat en COD wordt verwijderd (zie hoofdstuk 4.1.7) en er waarschijnlijk sprake is van meer competitie om adsorptieplekken als er bij lage P-gehalten naar verhouding meer sulfaat en COD aanwezig is in het water.

### P-DESORPTIE EN LOOGVERBRUIK

De P-desorptie is vooral in de eerste twee cycli met circa 30% erg beperkt waardoor er relatief veel P accumuleert in de kolom. Vanaf de derde cyclus wordt een veel hogere P-desorptie bereikt van gemiddeld 82% in cyclus 3 t/m 6. De reden is enerzijds een hoger NaOH-verbruik (gemiddeld 5 bedvolumes in cyclus 3 t/m 5 en eenmalig 10 bedvolumes in cyclus 6) en anderzijds een betere neutralisatie na de regeneratie. Door de kolom te spoelen met onthard water werd vanaf cyclus 2 na een regeneratie geneutraliseerd tot pH 8.

Hierdoor kon zich minder calciumneerslag vormen en werd een hogere P-desorptie bereikt. NB: eenmalig regenereren met 10 bedvolumes natronloog (regeneratie 6) lijkt geen verhogend effect te hebben gehad op de P-desorptie. Het is niet duidelijk waarom dit zo was.

#### BEDVOLUMES BEHANDELD EN EBCT

Het aantal bedvolumes dat is behandeld tot aan een regeneratie varieerde van circa 1.800 tot ruim 6.000. De P-belading van de kolom (P-gehalte in toevoer x debiet) bepaalt vooral het aantal bedvolumes tot aan doorslag. De gemiddelde P-belading per cyclus varieerde van circa 13 g P/d tot 41 g P/d (zie Figuur 15). De figuur laat zien dat bij een hogere P-belading frequenter geregenereerd moet worden.

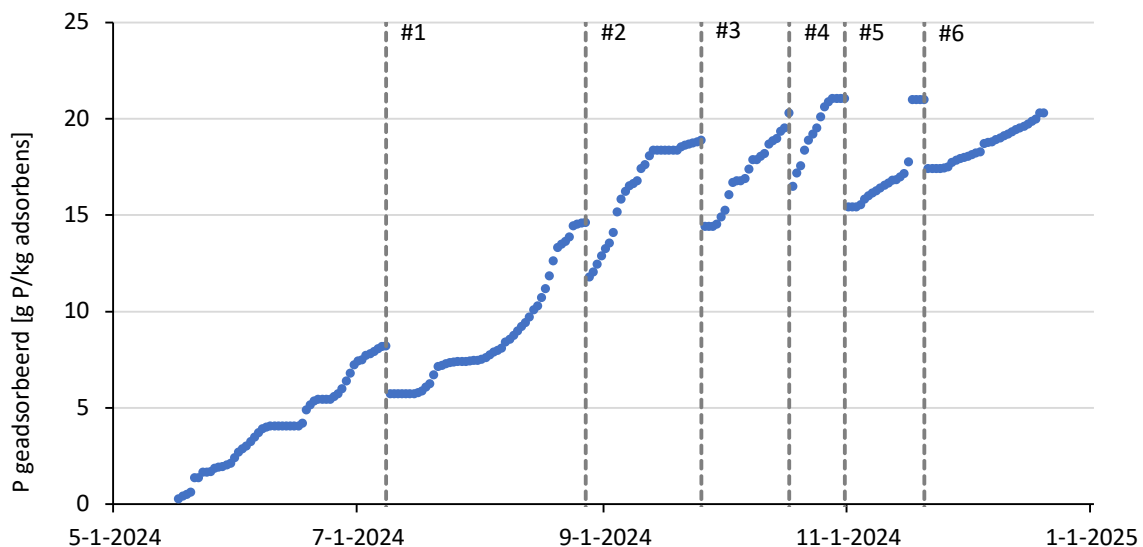
Gedurende fase 2 is de leegbed contacttijd (EBCT) steeds verder verlaagd omdat deze parameter belangrijk is voor het ontwerp van een praktijkinstallatie (hoe lager de contacttijd, hoe compacter en kosteneffectiever de reactor). Uit de resultaten bleek dat een EBCT van 5-6 minuten nog steeds lage P-gehaltes gaf in het effluent.

Figuur 16 toont de P adsorptie en desorptie van kolom 1 voor de periode van 17 mei t/m 20 december 2024. De P-accumulatie (die ook blijkt uit de onvolledige desorptie Tabel 5) is hierin goed zichtbaar. Over de tijd neemt de hoeveelheid P in de kolom steeds meer toe. Vanaf de 4<sup>e</sup> cyclus zijn P-adsorptie en desorptie meer in balans en treedt een soort evenwicht op.

NB: Bij de zesde cyclus is sprake van een zeer sterke toename in P-adsorptie tegen het eind van de cyclus: ongeveer 200 g P toename in 1 dag. De reden hiervoor is een zeer hoog P-gehalte in de toevoer naar de pilot (8 mg P/l). Op deze dag was er sprake van RWA en een incident waardoor de P-verwijdering op de rwzi niet goed functioneerde en ook de online metingen in het actief slib vergelijkbare waarden lieten zien.

Of de pilot ook constant gevoed is met 8 mg P/l op deze dag is niet zeker. Het effluent van de rwzi werd namelijk debietproportioneel bemonsterd en de gemeten 8 mg P/l is een afspiegeling van de gemiddelde concentratie in het effluent op een RWA-dag. De pilot werd echter met een constant debiet gevoed en heeft waarschijnlijk een lager gemiddeld P-gehalte in de toevoer gehad dan het P-gehalte in het debietproportionele effluentmonster. Als gevolg is de totale adsorptie in deze cyclus waarschijnlijk lager en de procentuele P-desorptie juist wat hoger dan de waarden voor cyclus 6 in Tabel 5.

**Figuur 16** P-adsorptie en desorptie voor kolom 1 (GFH) in fase 2. De verticale grijze lijnen geven de regeneraties aan



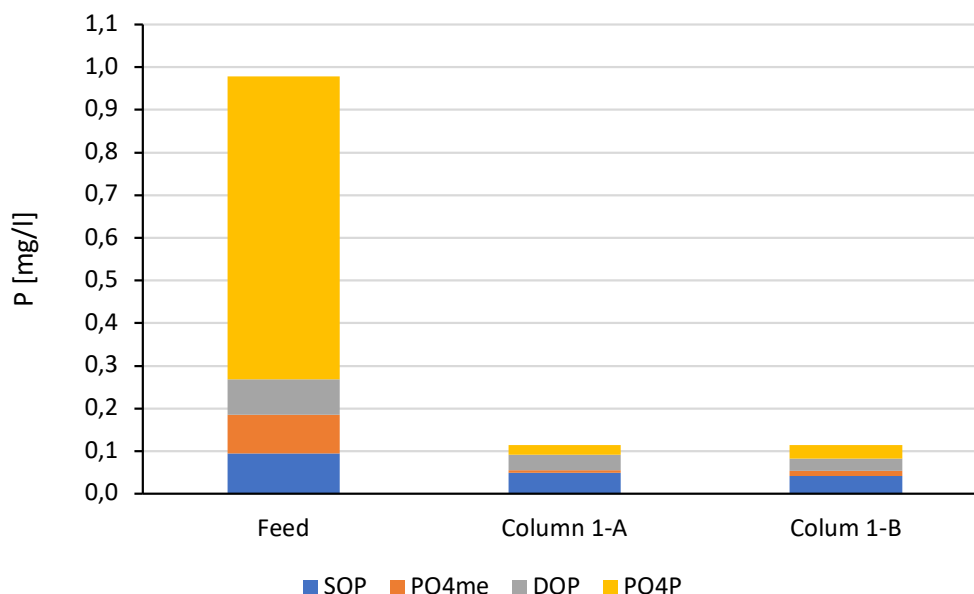
#### 4.1.4 P-FRACTIES VOOR EN NA KOLOM

Figuur 17 toont de gemiddelde P-fracties in de toevoer naar de pilot in twee periodes (A en B) en afloop van kolom 1 voor beide periodes apart. De figuur maakt duidelijk dat in beide periodes het P-tot gehalte sterk afneemt over de kolom tot respectievelijk 0,11 en 0,12 mg P/l in periode A en B. Verder blijkt dat de afname vooral veroorzaakt wordt door  $\text{PO}_4\text{-P}$  verwijdering maar dat ook de andere P-fracties fors afnemen. De over het algemeen lastig te verwijderen DOP-fractie neemt af van gemiddeld 0,08 mg P/l naar gemiddeld 0,04 mg P/l. De gemiddeldes zijn gebaseerd op in totaal 55 influentmonsters en 36 monsters van de afloop van kolom 1 (15 monsters in periode A en 21 monsters in periode B).

Een kanttekening bij het berekenen van P-fracties is wel dat gerekend is met de meetwaarde zoals weergegeven op de het display van de Hach Lange spectrofotometer. Als de meetwaarde  $< 0,05$  mg P/l was (detectielimiet) dan werd nog steeds een waarde gegeven tussen 0 en 0,05 mg P/l. deze waarden zijn gebruikt in de berekening van de P-fracties. De berekende P-fracties zijn dus meer indicatief.

Figuur 17

P-fracties in voeding en afloop kolom 1 voor periode A en B. (SOP: Suspended Organic Phosphorus,  $\text{PO}_4\text{me}$ : metaalgebonden  $\text{PO}_4\text{-P}$ , DOP: Dissolved Organic Phosphorus)

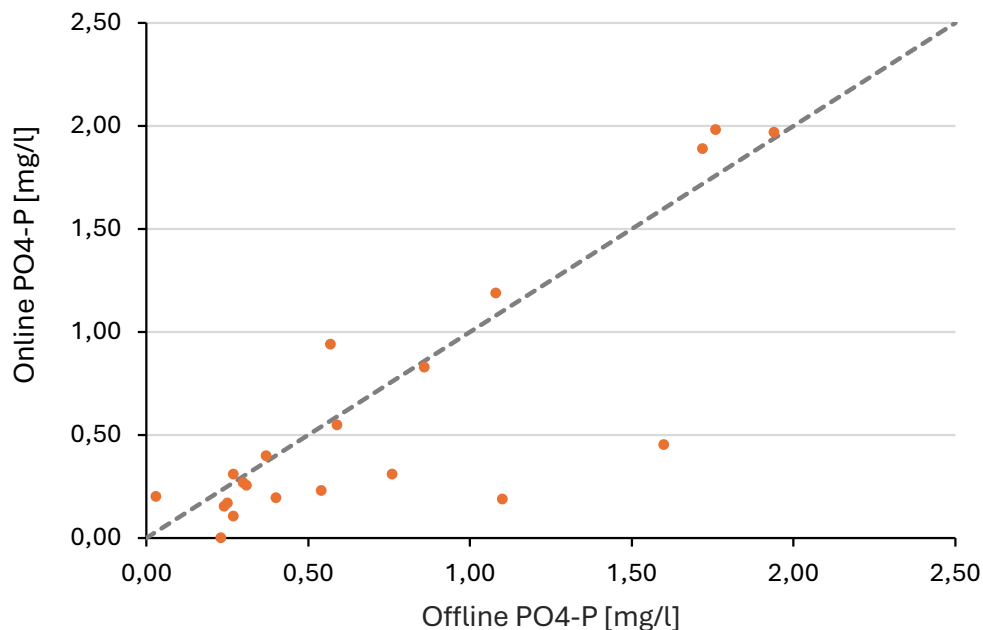


#### 4.1.5 ONLINE $\text{PO}_4\text{-P}$ -MONITORING

De pilot was uitgerust met een online  $\text{PO}_4\text{-P}$  monitor. Met behulp van deze monitor was het mogelijk om de trend van de  $\text{PO}_4\text{-P}$  gehalten te volgen zoals blijkt uit Figuur 18. Echter, aangezien het P-tot gehalte maatgevend is voor een nabehandelingstechnologie is vooral gefocust op offline P-tot en  $\text{PO}_4\text{-P}$  metingen met Hach Lange cuvetten testen. Online  $\text{PO}_4\text{-P}$  meting zal in de praktijk een goede methode zijn om op tijd doorbraak te detecteren maar de meeton nauwkeurigheid in de range 0,05 - 0,3 mg P/l blijkt nog wel vrij groot te zijn met de analyser die is gebruikt in dit project, zie Figuur 19. Waterschappen gebruiken doorgaans online  $\text{PO}_4\text{-P}$  monitoren van Hach Lange (Phosphax sc) welke een lage detectiegrens hebben van 0,015 mg  $\text{PO}_4\text{-P/l}$ . Voor een betrouwbare detectie van P-doorslag is dit apparaat waarschijnlijk geschikter dan de Swan-analyser die is gebruikt in het pilotproject. Hier moet wel bij worden opgemerkt dat er te weinig tijd was om met een stagiair de geïnstalleerde analyser goed te onderhouden.

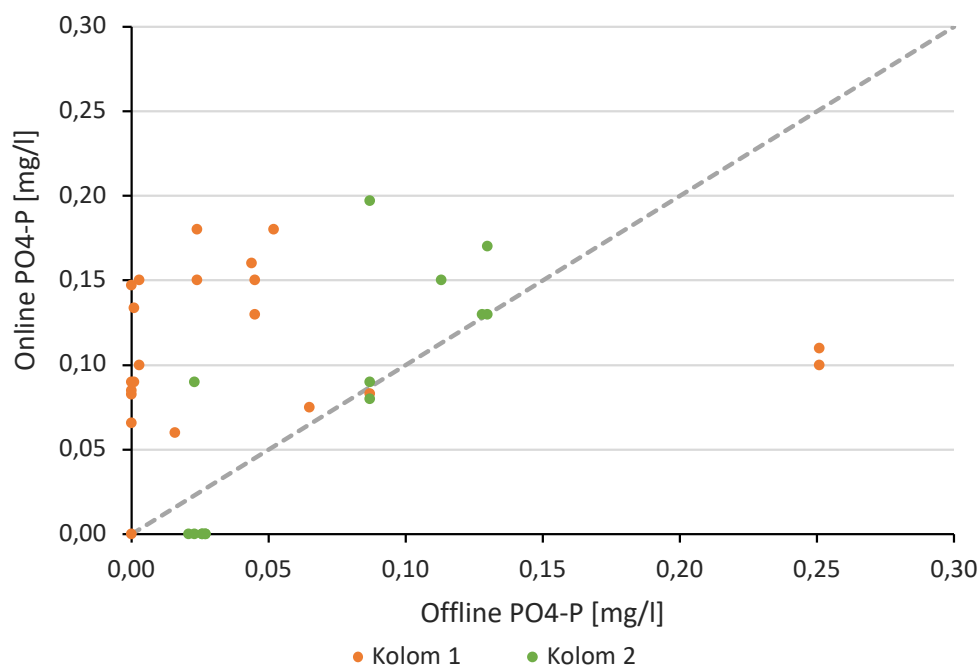
Figuur 18

Vergelijking online en offline  $\text{PO}_4\text{-P}$  meting in de toevoer van de pilot. De grijze stippellijn geeft aan wanneer de online meting gelijk is aan de offline meting. Hoe verder de datapunten af liggen van de grijze  $y=x$  lijn, des te groter de afwijking tussen online en offline meting



Figuur 19

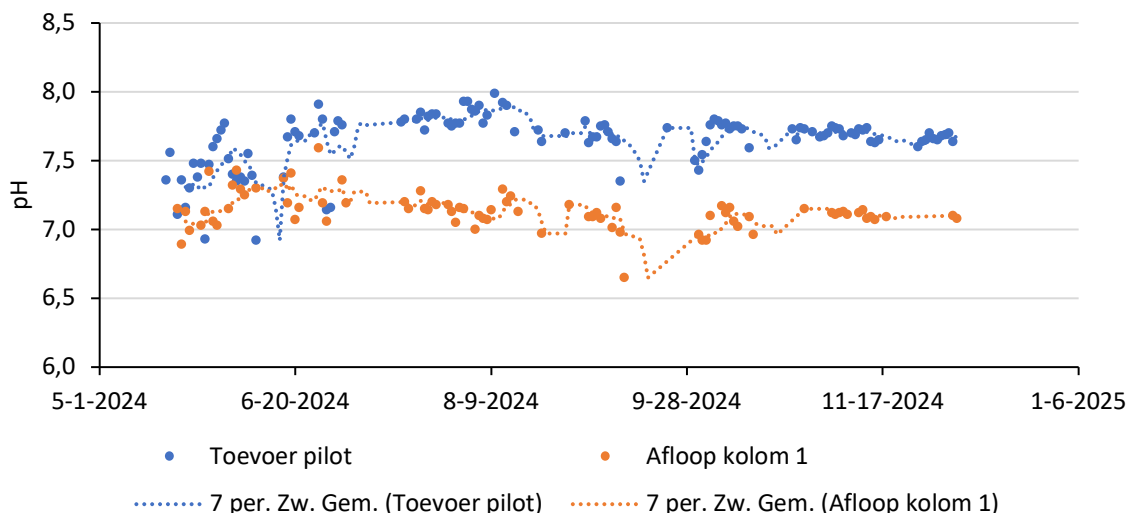
Vergelijking online en offline  $\text{PO}_4\text{-P}$  meting afloop kolom 1 en 2. De grijze stippellijn geeft aan wanneer de online meting gelijk is aan de offline meting. Hoe verder de datapunten af liggen van de grijze  $y=x$  lijn, des te groter de afwijking tussen online en offline meting



#### 4.1.6 PH

Dagelijks werd de pH van de toevoer en het effluent van de pilot gemeten met een draagbare pH-meter. Figuur 20 toont het pH-verloop in beide stromen. Opvallend is dat de pH iets daalt ten opzichte van de toevoer. Het is niet helemaal duidelijk wat de pH-daling veroorzaakt. Mogelijk wordt in de kolom een deel organische stof afgebroken en leidt de  $\text{CO}_2$  die hierbij geproduceerd wordt tot een daling van de pH. Een andere mogelijke verklaring is gedeeltelijke adsorptie van bicarbonaat ( $\text{HCO}_3^-$ ) wat leidt tot een beperkte pH-daling.

Figuur 20 pH toevoer pilot en afloop kolom 1



Na een regeneratie is de pH na de kolom tijdelijk hoog (pH 14) maar deze daalt snel naar pH 10. Door het eerste water dat na een regeneratie uit de kolom komt (met pH > 10) te recirculeren naar het actiefslibstelsysteem wordt een kortstondige pH-piek in het effluent voorkomen. Dit terugspoeldebiet is heel beperkt en heeft geen merkbare invloed op de pH in het actiefslibproces of de P-verwijdering. De pH hoeft niet lager dan pH 10 te zijn omdat er meerdere kolommen parallel in bedrijf zijn en het effluent van de kolom die geregenereerd is verdund wordt met effluent van de andere kolommen die normaal bedreven worden.

#### 4.1.7 VERWIJDERING OVERIGE COMPONENTEN

Onderstaand wordt ingegaan op de verwijdering van CZV, calcium, zwavel en zware metalen in de BiOPhreekolom.

##### CZV

In fase 1 van de pilotproef is op 19 dagen met cuvettesten het CZV-gehalte in het effluent van de rwzi bepaald (24 uren debietproportioneel monster) en op 17 dagen na kolom 2 en 3 (steekmonsters):

- Effluent rwzi: 33,1 mg CZV/l
- Afloop kolom 2: 26,3 mg CZV/l
- Afloop kolom 3: 25,3 mg CZV/l

Gemiddeld werd in de pilot dus circa 7 mg CZV/l verwijderd door het zandfilter en de BiOPhreekolom samen. Een deel van de CZV-verwijdering was echter te wijten aan de verwijdering van onopgeloste CZV (zwevende stof) door het zandfilter. Omdat zwevende stof niet structureel is gemeten is niet duidelijk hoe groot dit deel CZV-verwijdering was. Echter, aan het eind van de pilot in fase 2 is op 12 dagen de CZV-verwijdering over kolom 1 bepaald door voor en na de kolom een steekmonster te nemen met 5 minuten tijdsverschil (de contacttijd waarop de kolom toen werd bedreven). Het gemiddelde CZV-gehalte vlak voor de kolom was 28,2 mg/l en vlak na de kolom 27,4 mg/l. In deze periode verwijderde kolom 1 dus ongeveer 0,8 mg CZV/l. De verwijdering van opgelost CZV door de ijzergranules lijkt op basis van deze metingen dus heel beperkt te zijn. De verwijdering van onopgelost CZV door het zandfilter was dus circa 6 mg/l ( $7 - 0,8$ ).

In verschillende monsters van het regeneraat is eveneens CZV bepaald. Dit is CZV die aan de ijzergranules is geadsorbeerd en bij regeneratie weer desorbeert en in het natronloog terecht komt. Gemiddeld werd er ongeveer 1.500 mg CZV/l gemeten in het regeneraat. Op basis van het volume regeneraat en de totale hoeveelheid effluent in een cyclus geeft dit een CZV-verwijdering in de BiOPhreekolom van ongeveer 3 mg/l. Mogelijk heeft de matrix van het regeneraat (hoge pH) invloed gehad op de meetnauwkeurigheid van de CZV-meting. De berekende CZV-verwijdering is dus indicatief.

### HUMUSZUREN

Van regeneratie 4 en 5 zijn de regeneraatmonsters bepaald op DOC en humuszuren. Het regeneraat bevatte gemiddeld 223 mg DOC/l, 80% hiervan bestaat uit humuszuren. Deze humuszuren kunnen worden opgeconcentreerd met behulp van nanofiltratie en eventueel worden afgezet naar de land- en tuinbouw zoals wordt gedaan door Vitens die humuszuren wint uit grondwater. Een verschil met humuszuren uit grondwater is dat humuszuren uit effluent een hoger N-gehalte hebben; circa 7-8% van de humus is organisch gebonden N. Op een rwzi van 100.000<sub>ie</sub> zou circa 1 ton humuszuur/jaar teruggewonnen kunnen worden als restproduct van het BiOPhreeproces. Uiteraard moet nog wel verkend worden wat de waarde van deze humuszuren is en of voldaan kan worden aan kwaliteitscriteria voor organische meststoffen.

### CALCIUM

Het effluent van rwzi Dronten bevatte gemiddeld 53,7 mg/l calcium. Het effluent van kolom 1 en 2 bevatte respectievelijk 52,9 mg Ca/l en 51,8 mg Ca/l. Voor beide kolommen was dus sprake van een geringe calciumverwijdering uit het effluent.

Calcium is eveneens gemeten in het natronloog en spoelwater dat vrijkwam na de regeneratie. Door de hoeveelheid natronloog en spoelwater te vermenigvuldigen met de gemeten concentraties kon worden uitgerekend hoeveel calcium er werd gedesorbeerd per kg adsorbens. Voor kolom 1 varieerde dit voor de laatste 5 regeneraties tussen 0,5 en 1,6 g Ca/kg adsorbens (gemiddeld 0,94 g Ca/kg).

Calciumverwijdering door precipitatie met fosfaat en/of carbonaat speelt dus een rol. Een deel van het verwijderde calcium komt vrij bij de regeneratie, maar het aantal metingen is te beperkt geweest om een goede uitspraak te doen over eventuele ophoping van calcium in de kolom.

NB: mogelijk was een deel van de calcium in het effluent van de rwzi gebonden aan zwevende stof die werd verwijderd in de voorfiltratie. Hierdoor komt de werkelijke calciumverwijdering in de kolom lager uit dan berekend.

### ZWAVEL

In de monsters die genomen zijn in bovenstaande periode was het S-gehalte<sup>5</sup> van het effluent van de rwzi gemiddeld 17,1 mg/l. Na kolom 1 en kolom 2 was het S-gehalte gemiddeld 16,1 en 15,7 mg/l. Gemiddeld werd er op deze dagen dus 1 – 1,4 mg S/l verwijderd.

Uit de massabalans die is opgesteld voor de regeneraties blijkt dat per regeneratie gemiddeld 0,8 – 1,3 g S/kg wordt gedesorbeerd (gemiddeld 1 g S/kg).

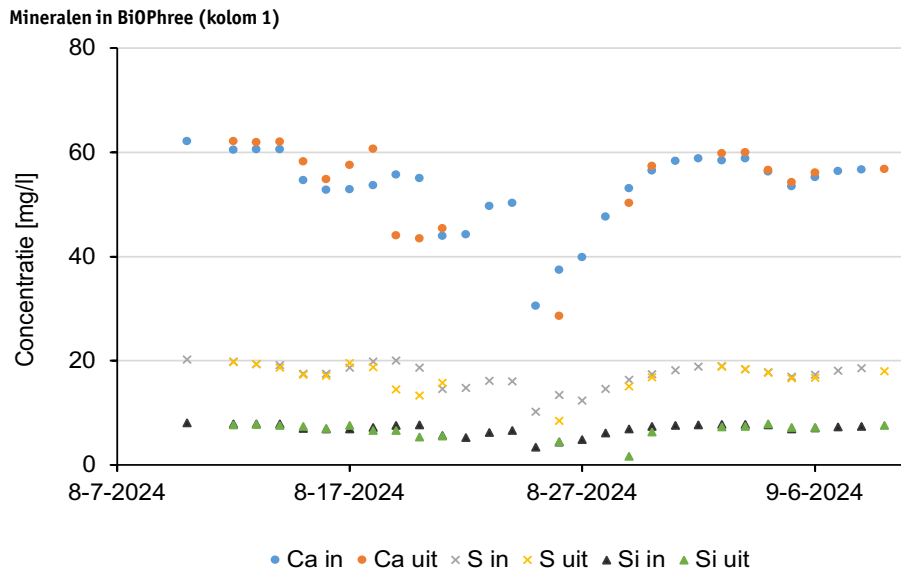
Naast fosfaat wordt er dus ook beperkt calcium en sulfaat verwijderd door de adsorptie-kolom.

### SILICIUM

De in- en uitgaande gehalten Ca, S en Si verschillen nauwelijks, zie Figuur 21.

5 Met ICP-OES worden alleen de elementen gemeten. Zwavel is in effluent aanwezig als SO<sub>4</sub> maar wordt als S gemeten met ICP-OES.

Figuur 21



De figuur bevestigt labresultaten van Aquacare waaruit blijkt dat in de eerste 3 cycli beperkt Ca, S en Si worden verwijderd en daarna de adsorptie en desorptie per cyclus min of meer gelijk zijn.

#### ZWARE METALEN

In onderstaande tabel zijn de gemiddelde gehalten metalen en zwavel en kalium weergegeven voor het effluent van de rwzi en na kolom 1 en 2. Opvallend is de sterke reductie van aluminium. Op rwzi Dronten wordt periodiek aluminium gedoseerd voor ondersteunende P-verwijdering en drijfslagbeheersing. Aluminium staat bekend als toxisch en verwijdering van dit element uit het effluent kan dus een extra voordeel zijn van de BiOPhree-technologie. Echter, als de aluminiumvracht in het regeneraat wordt vergeleken met de hoeveelheid effluent dan wordt er per regeneratie 9-18 g aluminium gedesorbeerd wat neerkomt op 0,02 – 0,05 mg Al/l effluent. Dit is een veel lagere reductie dan blijkt uit Tabel 6. Waarschijnlijk is het grootste deel van het aluminium in het effluent van de rwzi gebonden aan slibdeeltjes en wordt deze fractie verwijderd in de voorfiltratie.

Verder valt op dat zinkgehalten iets toenemen en ijzergehalten na de kolom iets lager zijn dan in het effluent van de rwzi. Van ijzeruitspoeling is bij normaal bedrijf dus geen sprake.

Tabel 6

Gehalten metalen en S en K in effluent rwzi en na kolom 1 en 2

| Element | Eenheid | Toevoer pilot | Afloop kolom 1 | Afloop kolom 2 |
|---------|---------|---------------|----------------|----------------|
| Al      | mg/l    | 0,22          | 0,03           | 0,04           |
| S       | mg/l    | 17,08         | 16,10          | 15,67          |
| Ca      | mg/l    | 53,66         | 52,87          | 51,79          |
| Zn      | mg/l    | 0,11          | 0,15           | 0,20           |
| Pb      | mg/l    | 0,01          |                | 0,05           |
| Fe      | mg/l    | 0,22          | 0,04           | 0,06           |
| B       | mg/l    | 0,08          | 0,07           | 0,07           |
| Si      | mg/l    | 7,00          | 6,20           | 6,38           |
| Mn      | mg/l    | 0,13          | 0,11           | 0,14           |
| Mg      | mg/l    | 7,86          | 7,79           | 7,57           |
| Cu      | mg/l    | 0,02          | 0,01           | 0,02           |
| Sr      | mg/l    | 0,17          | 0,17           | 0,17           |
| Na      | mg/l    | 119,68        | 119,56         | 116,43         |
| K       | mg/l    | 32,70         | 28,87          | 28,35          |

#### 4.1.8 UV-TRANSMISSIE

Doordat er in de BiOPhreekolom een deel CZV wordt verwijderd (humuszuren) neemt de helderheid van het water iets toe en daarmee ook de UV-transmissie. Dit kan waardevol zijn voor die locaties waar een nageschakelde behandeling nodig is voor verwijdering van organische micro's. Immers, lagere DOC-gehalten leiden tot een hogere UV-transmissie en/of een lagere O<sub>3</sub>-consumptie waardoor de verwijdering van micro's efficiënter zal zijn.

Zowel in fase 1 als fase 2 zijn op een aantal dagen monsters genomen van de toevoer naar de pilot en van de afloop van de adsorptiekolommen. Deze monsters zijn gefilterd met een 0,45 µm filter waarna de UV-transmissie is gemeten met een quartz cuvet bij 254 nm. Onderstaande tabel geeft de meetresultaten weer. Te zien is dat de gemeten UV-transmissie in fase 1 veel hoger is dan in fase 2. Dit wordt zeer waarschijnlijk veroorzaakt door regenweer en een sterke verdunning van het effluent. Op alle meetdagen in fase 1 viel neerslag behalve op 2 februari. Op deze dag is de transmissie duidelijk lager dan op de andere dagen. Verder blijkt dat de toename in UV-transmissie in fase 1 gemiddeld ongeveer 10% is en in fase 2 slechts 1%. Een mogelijke verklaring hiervoor is de standtijd van de kolom. De monsters in fase 1 zijn genomen vrij kort na een regeneratie. In fase 2 zijn de monsters genomen tegen het eind van een cyclus, vlak voor doorslag. Daarnaast geldt dat de kolommen in fase 2 werden bedreven met een kortere contacttijd. Mogelijk heeft dit geleid tot minder DOC-verwijdering en dus een beperkter effect op de UV-transmissie.

In het algemeen kan gesteld worden dat er een beperkte toename van UV-transmissie is.

Tabel 7 UV-transmissie in toevoer pilot en na adsorptiekolommen in fase 1 en 2

| Datum      | Fase | Toevoer | Na kolom 1 | Na kolom 2 | Na kolom3 |
|------------|------|---------|------------|------------|-----------|
| 30-1-2024  | 1    | 92%     |            | 97%        | 93%       |
| 02-2-2024  | 1    | 69%     |            | 96%        | 95%       |
| 06-2-2024  | 1    | 92%     |            | 95%        | 95%       |
| 07-2-2024  | 1    | 93%     |            | 94%        | 93%       |
| 08-2-2024  | 1    | 84%     |            | 95%        | 97%       |
| 09-2-2024  | 1    | 80%     |            | 93%        | 99%       |
| Gemiddeld  |      | 85%     |            | 95%        | 95%       |
| 13-12-2024 | 2    | 60%     | 61%        |            |           |
| 16-12-2024 | 2    | 59%     | 61%        |            |           |
| 17-12-2024 | 2    | 58%     | 59%        |            |           |
| 18-12-2024 | 2    | 56%     | 57%        |            |           |
| 19-12-2024 | 2    | 60%     | 61%        |            |           |
| Gemiddeld  |      | 59%     | 60%        |            |           |

#### 4.2 RESULTATEN MEMBRAANTEST NAOH-RECOVERY

Regeneraat van één regeneratie is bij EMI-Twente in Enschede behandeld met een nanofiltratiemembraan (2,5'' x 40'' module). Het doel van deze test was het vaststellen van de scheiding tussen fosfaat en COD in het concentraat en het natronloog in het permeaat bij verschillende procescondities zoals druk en concentratiefactor.

Onderstaande afbeelding toont een foto van het regeneraat (links), permeaat (midden) en concentraat (rechts). Het kleurverschil maakt duidelijk dat de organische stof in het regeneraat grotendeels wordt tegengehouden en er een transparante vloeistof verkregen wordt waar vooral natronloog in zit.

Figuur 22

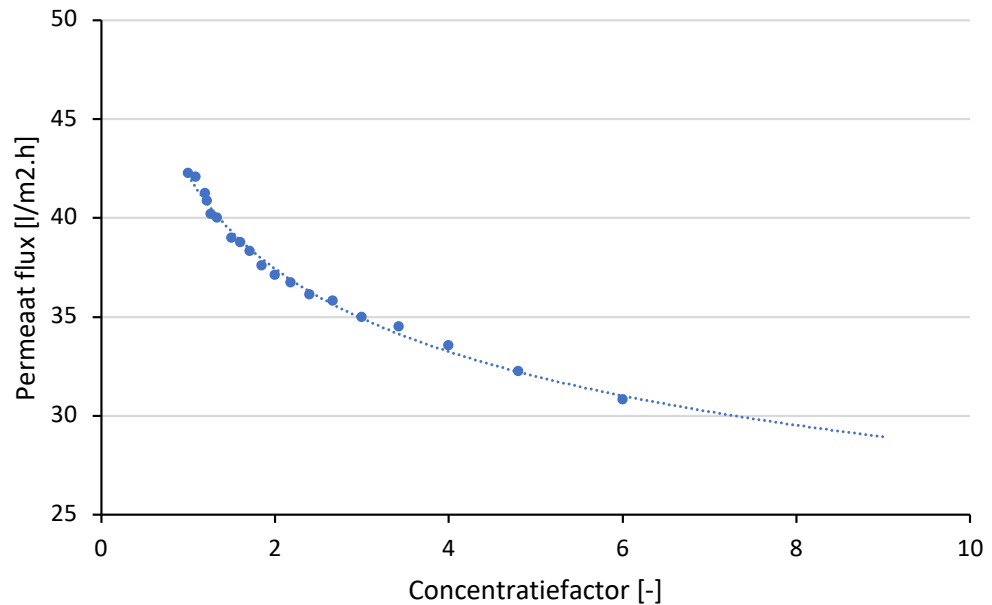
Kleurverschil tussen regeneraat (links), permeaat (midden) en concentraat (rechts)



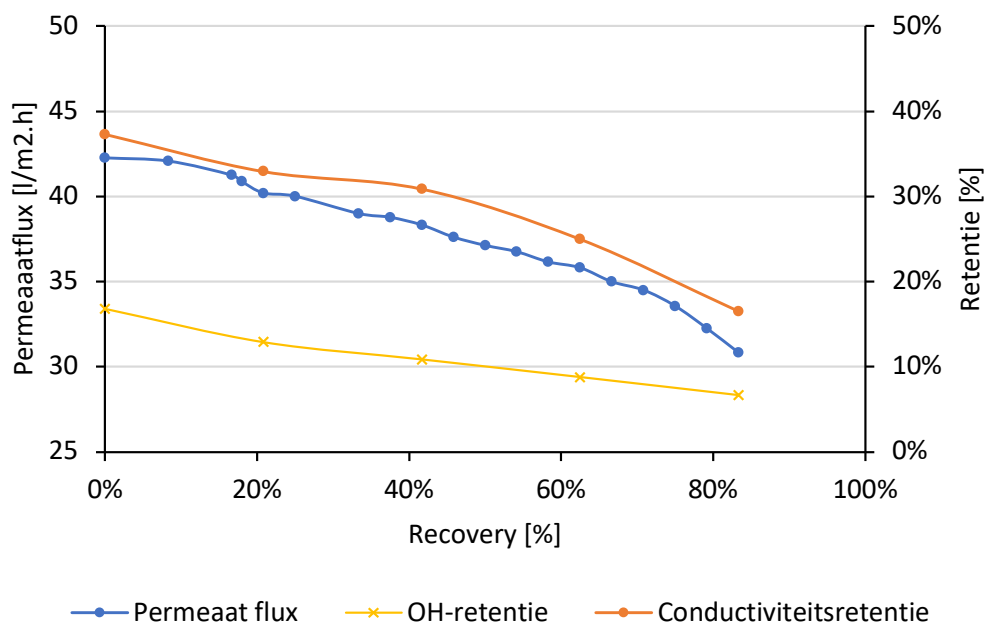
Het membraan is bestand tegen een druk van 40 bar en tegen pH 14. Figuur 23 en Figuur 24 tonen de resultaten van een experiment waarbij het concentraat gerecirculeerd is naar de voeding van het membraan waardoor de fosfaat- en COD-gehalten steeds hoger werden. Bij een concentratiefactor van 6 daalt de flux door het membraan van 42 l/m<sup>2</sup>.hr naar 30 l/m<sup>2</sup>.hr. Als de grafiek wordt geëxtrapoleerd naar een concentratiefactor van 9 dan lijkt een flux van 25 l/m<sup>2</sup>.hr nog steeds haalbaar.

Figuur 23

Daling van de flux door het NF-membraan afhankelijk van de concentratiefactor



Figuur 24

Flux door het NF-membraan en retentie van OH<sup>-</sup> en conductiviteit afhankelijk van recovery

De retentie van OH<sup>-</sup> daalt tot < 10% bij een hogere recovery van het permeaat (liter permeaat/liter regeneraat). Dit is gunstig omdat een lage OH<sup>-</sup>-retentie in combinatie met een hoge permeaatrecovery leidt tot hoge NaOH-terugwinning (het grootste deel van OH<sup>-</sup> belandt dus in het permeaat). De retentie van conductiviteit heeft dezelfde trend als de permeaatflux. De conductiviteit wordt bepaald door alle ionen in het water samen.

Bij een proef gedurende 5 uur en bij 38 bar bleek de flux na 30 minuten te stabiliseren op 30 l/m<sup>2</sup>.uur wat erop wijst dat bij voldoende cross-flow (recirculatie langs het membraan) nauwelijks vervuiling optrad op het membraan.

De verschillende monsters die zijn genomen bij de membraanproeven zijn geanalyseerd op PO<sub>4</sub>-P, COD en pH. Hieruit is de verwijdering van PO<sub>4</sub>-P, COD en pH berekend:

- PO<sub>4</sub>-P: 99% verwijdering
- COD: 88% verwijdering
- NaOH: 2% verwijdering

Fosfaat en COD worden dus voor het grootste deel tegengehouden door het membraan en natronloog wordt nauwelijks tegengehouden. De experimenten bevestigen dat circa 70-90% van het natronloog kan worden teruggewonnen uit het regeneraat.

### 4.3 RESULTATEN LABONDERZOEK

Parallel aan de pilottesten zijn ook labonderzoeken uitgevoerd. In deze paragraaf worden de resultaten beschreven van kolomtesten met effluent van rwzi den Bosch (hoofdstuk 4.3.1), Ca-precipitatietesten met het regeneraat van de pilot en het concentraat van de nanofiltratieproef (hoofdstuk 4.3.2) en onderzoek naar gecombineerde zwevende stof verwijdering en P-adsorptie in de BiOPhreekolom (hoofdstuk 4.3.3).

#### 4.3.1 KOLOMTESTEN

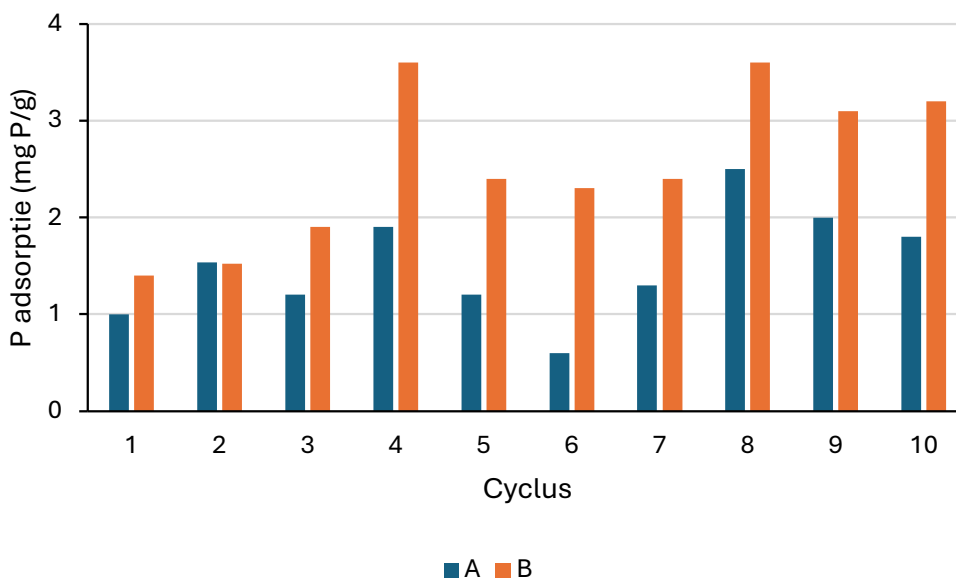
Twee labkolommen zijn gevuld met GFH-granules en gevoed met effluent van rwzi den Bosch. Steeds is bij doorslag van de kolom geregenereerd op dezelfde wijze als in de pilot. De test verschilde van de pilot op de volgende punten:

- Iets andere effluentsamenstelling, zie hoofdstuk 3.5.1;
- Voeden met een constant P-gehalte per cyclus;
- Hogere P-gehalten in de voeding, variërend van 2 – 5 mg P/l tussen de cycli;
- Afkappen van de cyclus als P-gehalte > 0,1 mg P/l uitkwam;
- Gelijke hoeveelheden natronloog en spoelwater per regeneratie.

Figuur 25 toont de P-adsorptie van de 10 cycli die zijn uitgevoerd met de 2 adsorptiekolommen (A en B). Te zien is dat de adsorptiecapaciteit op peil blijft na 10 cycli maar dat kolom B een hogere adsorptiecapaciteit heeft dan kolom A. Mogelijk kan het verschil worden verklaard door kortsluitstroming langs de wand van de kolom. Dit is op labschaal moeilijk te voorkomen omdat het wandoppervlak naar verhouding veel groter is dan bij een pilot of full-scale installatie.

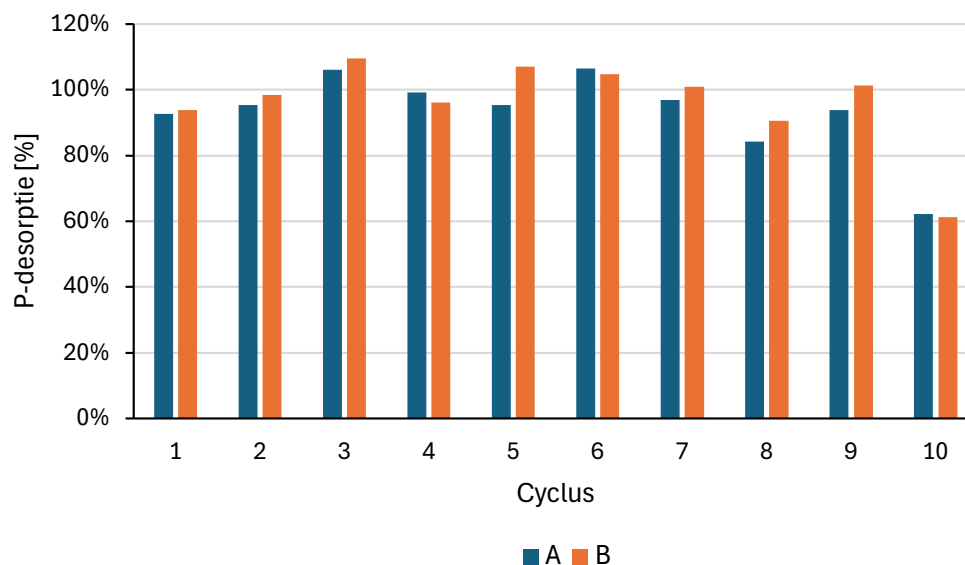
In Figuur 26 is de gemiddelde P-desorptie van kolom A en B als percentage van de P-adsorptie weergegeven voor de 10 verschillende cycli. Gemiddeld wordt 95% P-desorptie gehaald over 10 regeneraties. Tot en met de negende cyclus wordt zelfs gemiddeld 99% P-desorptie gehaald wat wijst op een zeer succesvolle regeneratie. In de tiende cyclus is sprake van een terugval naar 60% P-desorptie. Het is niet duidelijk wat hiervan de oorzaak is.

Figuur 25 P-adsorptie labkolomtest over 10 cycli met effluent van rwzi den Bosch



Figuur 26

P-desorptie 10 cycli labkolomtest met effluent van rwzi den Bosch

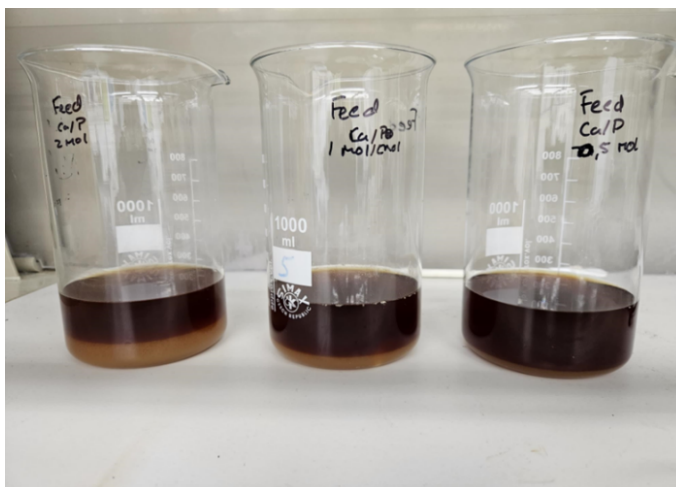


#### 4.3.2 CA-PRECIPITATIE-TESTEN

Met het concentraat van de NF-proeven en regeneraat van één regeneratie van een adsorptiekolom zijn enkele calciumfosfaat precipitatie-testen gedaan met bekersglazen op labschaal. De afbeelding laat zien dat er een witte neerslag wordt gevormd door calciumfosfaat precipitatie na toevoeging van  $\text{CaCl}_2$  aan het concentraat en regeneraat. Bij een molverhouding van 2 mol Ca/mol P wordt duidelijk meer neerslag gevormd dan bij een molverhouding van 0,5 mol Ca/mol P.

Figuur 27

Visuele voorstelling van resultaten van de calcium precipitatie-testen



Uit Tabel 8 blijkt een P-verwijdering van 69% - 91% bij een Ca/P verhouding van 2 mol/mol. De verwijdering is wat hoger in het regeneraat dan in het concentraat. De reden hiervoor is niet bekend. Theoretisch is 1,7 mol Ca per mol P nodig om alles te precipiteren. Aangezien het concentraat na fosfaatprecipitatie gerecirculeerd kan worden over de precipitatiereactor is een onvolledige fosfaatverwijdering niet bezwaarlijk.

Tabel 8

Resultaten Ca-precipitatietesten voor concentraat (1418 mg P/l) en regeneraat (354 mg P/l)

| Ca/P verhouding<br>Mol/mol | P-verwijdering |            |
|----------------------------|----------------|------------|
|                            | Concentraat    | Regeneraat |
| 0,5                        | 25%            | 33%        |
| 1                          | 53%            | 56%        |
| 2                          | 69%            | 91%        |

#### 4.3.3 ZWEVENDE STOFVERWIJDERING IN BIOPHREEKOLOM

De pilotinstallatie was uitgerust met een voorfiltratie voor verwijdering van zwevende stof zodat de adsorptiekolom niet verstopt raakte met gesuspendeerd materiaal uit het effluent van de rwzi. Uit de kostenberekeningen die zijn gedaan voor het ontwerp van een praktijkinstallatie (zie hoofdstuk 5) bleek dat voorfiltratie nog een aanzienlijk deel (circa 40%) van de investeringskosten van een full-scale installatie beslaat.

Tijdens het project is in overleg met de begeleidingscommissie besloten om te verkennen of de voorfiltratie geïntegreerd kan worden met de adsorptiekolom. Dit zou kunnen leiden tot een compactere en eenvoudiger installatie.

Om duidelijkheid te krijgen over de mogelijkheid van een gecombineerde zwevende stofverwijdering en fosfaatadsorptie in de BiOPhreekolom moeten de volgende vragen worden beantwoord:

1. Wordt zwevende stof afgevangen door de ijzergranules?
2. Kan de afgevangen zwevende stof van de granules gescheiden worden door de kolom terug te spoelen en welke terugspoelsnelheid is hiervoor nodig?
3. Wat is de consequentie van terugspoeling voor de verzadigingssnelheid van het adsorbens?

Om deze vragen te beantwoorden zijn enkele verkennende labexperimenten gedaan die hieronder worden besproken. De resultaten geven een eerste idee van de haalbaarheid van gecombineerde zwevende stofverwijdering en P-adsorptie in 1 kolom.

In hoofdstuk 5 wordt nader ingegaan op mogelijke voorfiltratietechnieken en de bijbehorende kosten.

#### AFVANG ZWEVENDE STOF EN EFFECT TERUGSPOELING

In een eerste experiment is een labkolom (1 meter hoog<sup>6</sup>, diameter 5 cm) voor een deel gevuld met in totaal 312 gram ijzergranules (GFH). De kolom is van boven naar beneden doorstroomd met effluent waaraan zwevende stof is toegevoegd tot 50 mg/l. Dit is gedaan door een afgemeten hoeveelheid gravitair ingedikt surplus slib toe te voegen aan 10 liter effluent. Surplus slib en effluent waren afkomstig van rwzi Amersfoort.

Het effluent is over de kolom gepompt met een debiet van 6 liter/uur wat neerkomt op een EBCT van circa 6 minuten, vergelijkbaar met de instelling waarop de pilot is bedreven.

#### Resultaat

De zwevende stof werd bij dit experiment volledig afgevangen in het bovenste deel van de kolom. Door de ss-verwijdering liep de druk in de kolom langzaam op tot 0,5 bar.

Vervolgens is de kolom teruggespoeld met een snelheid van 11 m/uur en met een snelheid 18 m/uur. Hierbij zijn vijf fracties van 2 liter opgevangen waarin TSS en gloeirest van de TSS is bepaald. Onderstaand zijn de resultaten van de metingen samengevat in een tabel.

<sup>6</sup> De bedhoogte in dit labexperiment was 30 cm. in de praktijk zal de bedhoogte hoger zijn: 1-2 m.

Tabel 9

**TSS en gloeirest van monsters genomen tijdens terugspoelen BiOPhree voor TSS-verwijdering**

| Fractie       | Snelheid<br>m/uur | volume<br>Liter | TSS<br>mg/l | TSS<br>mg  | Asrest<br>% |
|---------------|-------------------|-----------------|-------------|------------|-------------|
| 1             | 11                | 2               | 236         | 472        | 55%         |
| 2             | 11                | 2               | 28          | 55         | 60%         |
| 3             | 11                | 2               | 19          | 38         | 58%         |
| 4             | 18                | 2               | 85          | 171        | 71%         |
| 5             | 18                | 2               | 38          | 76         | 72%         |
| <b>Totaal</b> |                   | <b>10</b>       |             | <b>812</b> |             |

Uit de metingen blijkt dat vooral in de eerste fractie een hoog TSS-gehalte aanwezig is en veel zwevende stof wordt uitgespoeld. De tweede en derde fractie bevatten veel minder TSS wat er op wijst dat met een korte terugspoeling al een groot deel van de TSS kan worden uitgewassen uit de granules. Als de terugspoelsnelheid wordt verhoogd naar 18 m/uur dan neemt het TSS-gehalte weer iets toe.

In de laatste kolom staan de asgehaltenes van de TSS weergegeven. Uit de data blijkt dat de eerste drie fracties een asrest hebben van 55-60% en de laatste twee fracties een asrest > 70%. Hoe hoger de asrest hoe groter het aandeel korrels dat mee uitspoelt met slibdeeltjes.

Op basis van de DS-balans en de asrest van actief slib (circa 20%) en ijzergranules (circa 90%) kan geschat worden hoeveel zwevende stof (slibdeeltjes) en hoeveel korrels zijn uitgespoeld. Bij 11 m/uur wordt ongeveer 50% van de slibdeeltjes uitgespoeld en 0,1 % van de granules. Als de terugspoelsnelheid daarna wordt verhoogd naar 18 m/uur dan spoelt nog 26% extra slibdeeltjes uit en nog 0,06% extra ijzergranules.

De experimenten laten zien dat slibdeeltjes beter uitspoelen dan ijzergranules maar dat een dagelijkse terugspoeling van de kolom kan leiden tot een fors verlies aan ijzergranules. Meer proeven zijn nodig om duidelijk te krijgen wat het beste terugspoelregime is als de zwevende stofverwijdering wordt geïntegreerd in de adsorptiekolom.

**Effect terugspoeling op stratificatie**

Bij normaal bedrijf van een BiOPhreekolom wordt het adsorbens langzaam van boven naar beneden verzadigd met fosfaat waarna doorslag optreedt en regeneratie nodig is. Als de kolom dagelijks wordt teruggespoeld om afgevangen zwevende stof uit te wassen dan zal de stratificatie in de kolom worden verstoord. De vraag is in welke mate en hoe groot het effect zal zijn op de adsorptiecapaciteit. Om hier een eerste idee van te krijgen is een labkolom gevuld met GFH-granules en daarna verzadigd met fosfaat. Vervolgens is de kolom eenmaal teruggespoeld met een snelheid van 22 m/uur gedurende 5 minuten. Met behulp van ICP-OES-analyse is het P-gehalte in de granules op verschillende hoogtes bepaald om zo inzicht te krijgen in de stratificatie. De metingen zijn gedaan op P-verzadigde granules die wel en niet zijn teruggespoeld.

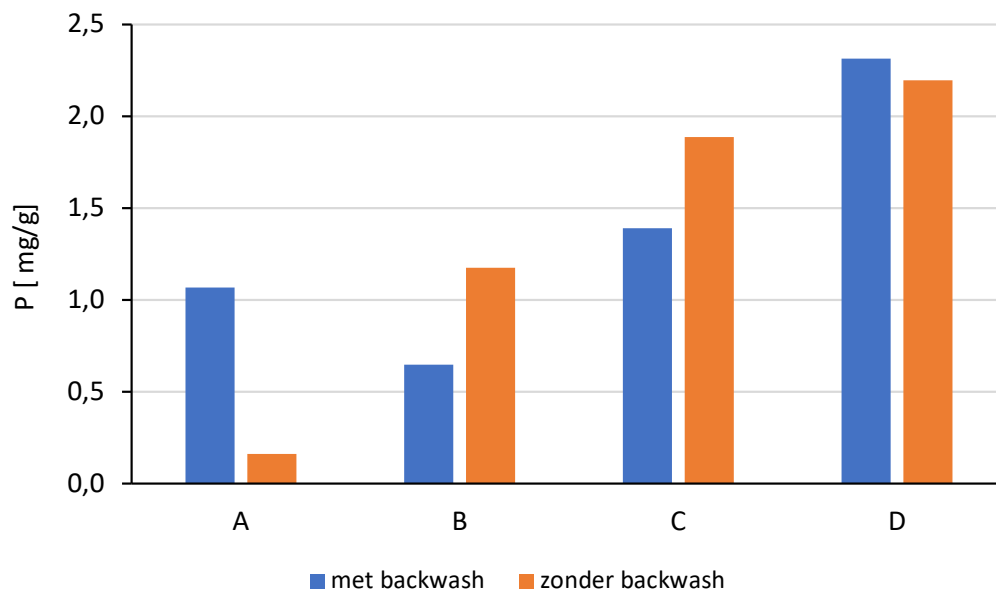
Figuur 28 laat de stratificatie zien in beide kolommen. Het korrelbed is verdeeld in vier gelijke fracties: A t/m D (A: boven in de kolom, D: onder in de kolom). NB: Doordat de kolom vanonder is verzadigd met fosfaat, bevatten de granules in fractie D in principe de hoogste P-gehaltenes. In de praktijk zal dit andersom zijn omdat dan de kolom van boven naar beneden wordt doorstroomd.

De figuur maakt duidelijk dat een eenmalige terugspoeling van de granules leidt tot een gedeeltelijke verstoring van de stratificatie:

- Bij de kolom die niet is teruggespoeld lopen de P-gehalten geleidelijk op van fractie A t/m D.
- Bij de kolom die wel is teruggespoeld is dit niet het geval en worden de laagste gehalten gemeten in fractie B. Fractie C en D laten nog steeds hoge gehalten zien wat erop wijst dat alleen boven in het korrelbed verstoring van de stratificatie optreedt.

Figuur 28

P-verdeling kolom met en zonder back wash. A: bovenste fractie, D: onderste fractie



Een beperkte verstoring van de stratificatie boven in het korrelbed heeft waarschijnlijk geen grote invloed op de doorslagtijd van fosfaat omdat deze vooral door de stratificatie onder in het korrelbed wordt bepaald.

#### 4.4 DISCUSSIE

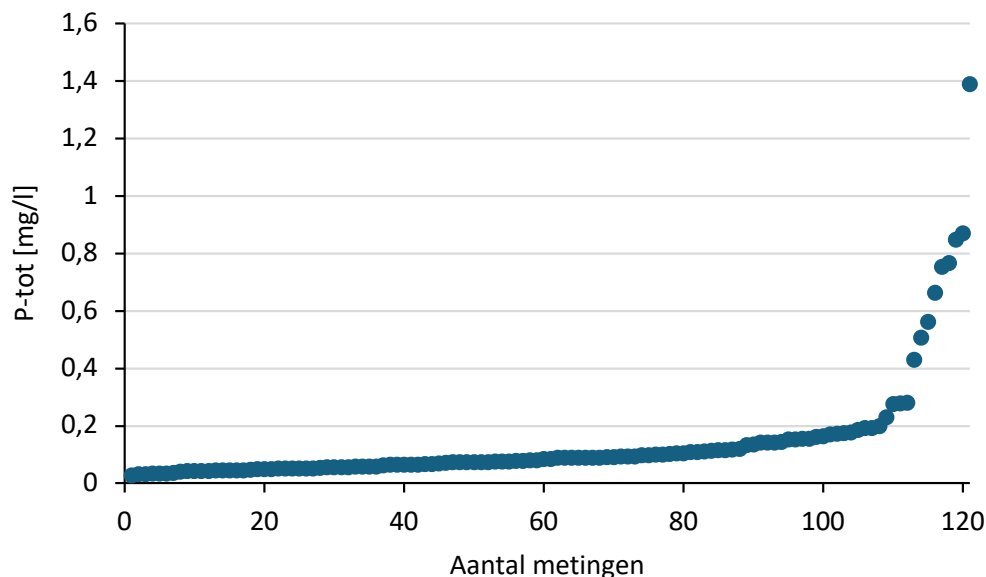
In deze paragraaf worden de belangrijkste resultaten bediscussieerd. Hierbij wordt ingegaan op het haalbare P-gehalte na de adsorptiekolom, de regeneratie efficiëntie, natronloogterugwinning en integratie van de voorfiltratie met P-adsorptie.

##### EFFLUENT P-GEHALTE

De resultaten die in de vorige paragrafen zijn beschreven laten zien dat de BiOPhree-technologie in staat is om zeer lage P-gehalten te bereiken ook na 6 regeneraties en een bedrijfstijd van circa 6 maanden. Variaties in P-gehalten in de toevoer naar de pilot worden over het algemeen goed afgevlakt wat een gemiddeld P-gehalte van circa 0,1 mg P/l mogelijk maakt ook bij een minder constante effluentkwaliteit van de rwzi. Op tijd regenereren van het adsorbens is hiervoor wel een belangrijke randvoorwaarde omdat het P-gehalte in het effluent van de kolom snel toeneemt na verzadiging. In onderstaande grafiek waarin P-tot metingen in het effluent van kolom 1 oplopend zijn weergegeven, wordt dit geïllustreerd. De grafiek laat een typisch hockeystickpatroon zien wat veroorzaakt wordt door een klein aantal metingen die gedaan zijn na verzadiging van het adsorbens (lees: te laat geregenereerd). Als de P-gehalten > 0,3 mg P/l buiten beschouwing worden gelaten dan is het gemiddelde P-tot gehalte na de kolom 0,09 mg P/l.

Figuur 29

P-tot effluent kolom 1 (Hach Lange cuvettentesten) van 17-6-2024 tot 20-12-2024



### REGENERATIE

Uit de P-balansen die zijn opgesteld voor de verschillende regeneraties blijkt dat de hoeveelheid natronloog die wordt gebruikt voor regeneratie een grote invloed heeft op de mate van P-desorptie. Ook de spoelingen met onthard water en de neutralisatie van de kolom na een regeneratie zijn belangrijk al is dit op basis van de pilotdata niet helemaal hard te maken. Met deze optimalisatie kon in de laatste vier regeneraties gemiddeld 82% van de geadsorbeerde P worden gedesorbeerd.

Kolomproeven (uitgevoerd door Aquacare op labschaal) lieten voor 10 adsorptie/desorptie cycli gemiddeld 95% desorptie zien over 10 cycli. Bij deze kolomtesten is hetzelfde regeneratierecept toegepast als bij de pilot maar is steeds exact nadat het P-gehalte in de afloop van de kolom > 0,1 mg P/l uitkwam geregenereerd. Bij de pilot was dit niet het geval en werd meer P geadsorbeerd tot aan een regeneratie. Aangezien er met dezelfde hoeveelheid natronloog werd geregenereerd (5 bedvolumes) moest er in de pilot naar verhouding meer P oplossen in de regeneratievloei. Dit heeft waarschijnlijk geleid tot een lagere P-desorptie.

Een betere afstemming tussen de regeneratiestrategie en de adsorptiefase is dus van groot belang. Door Wetsus is 100% P-desorptie aangetoond in 14 cycli van adsorptie/desorptie op labschaal met kunstmatig verontreinigd water waaraan fosfaat, calcium, en NOM (natuurlijk organisch materiaal) zijn toegevoegd in vergelijkbare gehalten als in rwzi-effluent.

### TYPE IJZERGRANULE

In de pilot zijn twee typen ijzergranules getest; GFH en GEH. Beide adsorbentia gaven een overwegend goede P-verwijdering. Bij de regeneratie bleek dat GEH langzamer neutraliseert na een basische regeneratie. De reden hiervoor is niet bekend. Mogelijk is er een verschil in porositeit en verklaart dit waarom de ene granule makkelijker te neutraliseren is dan de andere. Het effect van neutralisatie na een regeneratie is overigens nog onvoldoende onderzocht. Op basis van dit onderzoek kan dus niet geconcludeerd worden dat GFH beter werkt dan GEH. Om praktische redenen is ervoor gekozen om de laatste maand alleen kolom 1 (GFH) te bedrijven dus van GFH zijn wel meer meetgegevens beschikbaar.

**TERUGWINNING NAOH**

De terugwinning van natronloog met behulp van nanofiltratie is met een aantal korte continueproeven getest met een NF-module van 2,5''. De resultaten bleken goed met een hoge recovery van natronloog en hoge retentie van COD en P. Een concentratiefactor van 6 is aangetoond met een stabiele flux. Bij deze concentratiefactor en een retentie van 2% NaOH kan theoretisch al 83% van het NaOH worden teruggewonnen. Het teruggewonnen natronloog heeft een vergelijkbare concentratie als waarmee geregenereerd wordt; circa 1 mol/l. In de praktijk zal moeten blijken welke concentratiefactor werkelijk haalbaar is. Voorkomen van scaling (neerslag) op het membraan is daarbij essentieel. Hoe hoger de concentratiefactor, hoe groter de kans op scaling.

**VOORFILTRATIE**

Voorfiltratie voor de adsorptiekolom is nodig om verstopping te voorkomen. Integratie van de voorfiltratie met de adsorptiekolom heeft als voordeel dat een filtratiestap wordt uitgespaard. Enkele verkennende testen tonen aan dat het mogelijk is om zwevende stof af te vangen in de adsorptiekolom en deze zwevende stof ook weer kan worden afgescheiden met een terugspoeling. Echter, ontwikkeling van een terugspoelregime zonder verlies van ijzergranules vergt nog meer onderzoek. In hoofdstuk 5 wordt nader ingegaan op de verschillende mogelijke voorfiltratietechnieken.

# 5

## TOEPASSING BIOPHREE IN DE PRAKTIJK

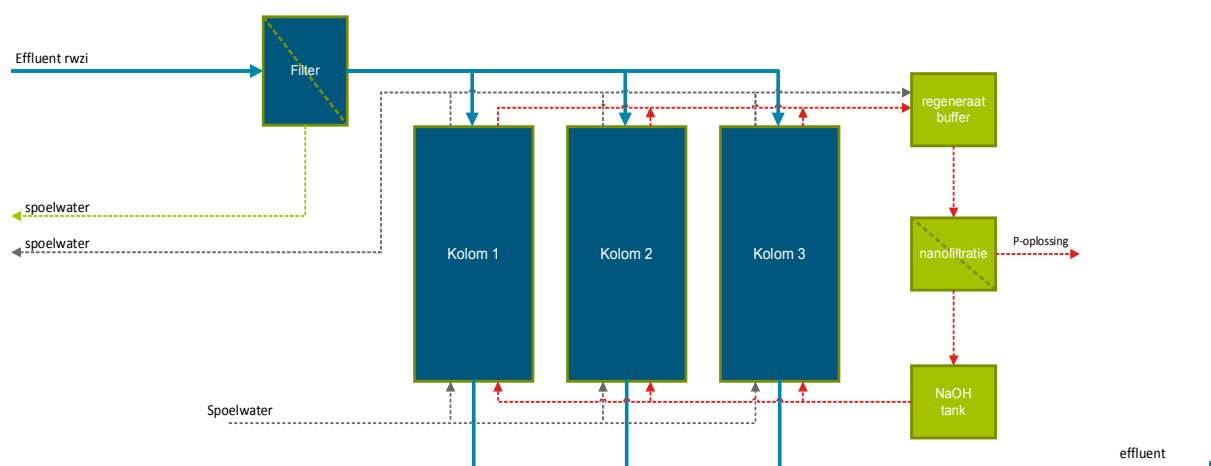
In dit hoofdstuk wordt ingegaan op de toepassing van BiOPhree in de praktijk. In hoofdstuk 5.1 wordt het procesontwerp toegelicht. Vervolgens wordt in hoofdstuk 5.2 en 5.4 ingegaan op de business case en de duurzaamheid van BiOPhree in vergelijking met de referentietechnieken. In hoofdstuk 5.5 worden de belangrijkste aandachtspunten voor toepassing besproken.

### 5.1 PROCESONTWERP

In Figuur 30 is een processchema weergegeven van het BiOPhreeproces. De volgende processtappen worden doorlopen om vergaand fosfaat te verwijderen:

1. **Voorfiltratie** voor verwijdering van zwevende stof uit effluent van een rwzi. De voorfiltratie kan worden uitgevoerd met verschillende soorten filtratietechnieken zoals doekfiltratie of een flexbedfilter (voorheen fuzzyfilter). Dosering van een metaalzout (coagulant) is niet nodig omdat het filter alleen zwevende stof verwijderd.
2. **Fosfaatadsorptie aan ijzergranules**. Het gefilterde effluent wordt vervolgens over een adsorptiekolom geleid waarin zich ijzergranules bevinden die opgelost fosfaat adsorberen. De contacttijd in de kolom bedraagt ongeveer 5 minuten. Door te kiezen voor meerdere parallelle kolommen, is het mogelijk om gelijktijdig 1 kolom te regenereren en de andere in bedrijf te houden. Het aantal kolommen is afhankelijk van de schaalgrootte van de installatie.
3. **Lozing van het gezuiverde effluent**. Het gezuiverde effluent (met lage P-gehaltes < 0,1 mg P/l) wordt vervolgens geloosd op het oppervlaktewater.

Figuur 30 Processchema BiOPhree-installatie



## REGENERATIE

Na verloop van tijd raakt het adsorbens verzadigd en stijgt het P-gehalte in het effluent van de kolom. Doorgaans wordt dit moment bereikt na ongeveer 3.000 bedvolumes of een adsorptiecapaciteit van circa 4 g P/kg. Door online meting van  $\text{PO}_4\text{-P}$  in de afloop van de adsorptiekolom kan het exacte moment van doorslag geregistreerd worden. Als het adsorbens verzadigd is met fosfaat dan dient regeneratie plaats te vinden. De volgende stappen worden hierbij doorlopen:

4. **Regeneratie** met circa 5 bedvolumes natronloog. Het geadsorbeerde fosfaat desorbeert tijdens de loogspoeling en lost op in het natronloog. De regeneratie vindt plaats bij pH 14.
5. **Spoelen van de kolom na regeneratie** is nodig om de pH te verlagen. Het spoelwater wordt teruggepompt naar het begin van het zuiveringsproces. Door de beperkte hoeveelheid heeft dit geen invloed op het actiefslibproces.

De kolom is hierna geregenereerd en kan opnieuw belast worden met effluent in een volgende cyclus.

## TERUGWINNEN CHEMICALIËN EN FOSFAAT

Een belangrijk onderdeel van het BiOPhreeconcept is de terugwinning van het gebruikte natronloog en het verwijderde fosfaat. De volgende stappen worden hierbij doorlopen:

6. **Nanofiltratie van het gebruikte regeneraat.** Door het regeneraat (natronloog) waarin fosfaat is opgelost over een nanofiltratiemembraan te leiden wordt NaOH gescheiden van het opgeloste fosfaat. NaOH komt in het permeaat terecht en fosfaat in het concentraat. Het permeaat kan direct worden hergebruikt in een volgende regeneratie. Het concentraat bevat de verwijderde P en is geschikt voor P-terugwinning. Dit kan centraal gebeuren in een rejectiewaterbehandeling (meestal struvietprecipitatie) of decentraal op de rwzi zelf door calcium toe te voegen en calciumfosfaat neer te slaan en dit af te voeren.
7. **Fosfaatprecipitatie.** Het concentraat (circa 10% van het regeneraatvolume) bevat voornamelijk fosfaat, humuszuren en sulfaat. Door aan het concentraat calcium te doseren kan het fosfaat worden neergeslagen als hydroxyapatiet wat in principe afgezet kan worden naar een kunstmestleverancier. Een andere mogelijkheid is om het concentraat te transporteren naar een bestaande struvietinstallatie en daar als struviet terug te winnen. NB: Voor een rwzi van 100.000 ie komt dit ongeveer neer op 1.300 m<sup>3</sup>/jaar (36 vrachten/jaar).

## DIMENSIONERING BIOPHREE VOOR EEN RWZI VAN 100.000 IE

Bovenstaand procesontwerp is doorgerekend voor een rwzi met een capaciteit van 100.000 ie en twee verschillende scenario's:

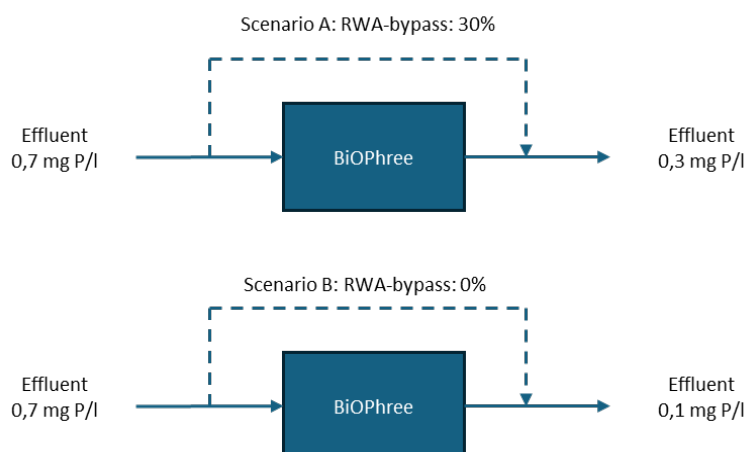
- Scenario A: P-eis van 0,3 mg P/l (jaargemiddeld)
- Scenario B: P-eis van 0,1 mg P/l (jaargemiddeld)

De volgende aannames zijn gedaan voor het effluentdebiet en de effluentsamenstelling:

**Tabel 10 Effluentgegevens voor procesontwerp rwzi 100.000ie**

| Parameter             | Eenheid             | Waarde  |
|-----------------------|---------------------|---------|
| Capaciteit            | ie <sub>150</sub>   | 100.000 |
| Debiet                | m <sup>3</sup> /d   | 20.000  |
| Debiet DWA            | m <sup>3</sup> /uur | 625     |
| Debiet RWA            | m <sup>3</sup> /uur | 3.750   |
| Effluentsamenstelling |                     |         |
| P-tot                 | mg/l                | 0,70    |
| DOP                   | mg/l                | 0,10    |
| P-ss                  | mg/l                | 0,25    |
| PO <sub>4</sub> -P    | mg/l                | 0,35    |
| Zwevende stof         | mg/l                | 7       |

Doordat het effluent van de BiOPhree-installatie een P-gehalte heeft van 0,1 mg P/l kan bij scenario A volstaan worden met behandeling van 70% van het effluent. Bij scenario B zal 100% van het effluent (dus ook de RWA) behandeld moeten worden, zie onderstaande figuur. De hydraulische capaciteit van de BiOPhree-installatie verschilt sterk voor beide scenario's: 1,2 x DWA voor scenario A en 5 x DWA voor scenario B.

**Figuur 31 Nabehandeling met BiOPhree voor 0,3 mg P/l en 0,1 mg P/l**

NB: in de praktijk zal per locatie berekend moeten worden welke hydraulische capaciteit van de nabehandeling nodig is om aan de gestelde P-eis te voldoen. Elke rwzi heeft een andere effluentkwaliteit en een andere RWA/DWA-verhouding wat consequenties heeft voor het ontwerp van een BiOPhree-installatie.

In onderstaande tabel is de dimensionering van de BiOPhree-installatie voor beide scenario's samengevat:

**Tabel 11** Dimensionering BiOPhree 100.000ie voor 0,3 mg P/l (A) en 0,1 mg P/l (B)

| Parameter                  | Eenheid             | Waarde |       |
|----------------------------|---------------------|--------|-------|
| Scenario                   |                     | A      | B     |
| P-eis                      | mg/l                | 0,3    | 0,1   |
| Debiet naar BiOPhree       | m <sup>3</sup> /uur | 750    | 3.750 |
| Voorfiltratie <sup>1</sup> | m <sup>2</sup>      | 95     | 470   |
| Bedvolume                  | m <sup>3</sup>      | 63     | 313   |
| Kolommen                   | #                   | 6      | 27    |
| Loogopslag                 | m <sup>3</sup>      | 10     | 10    |
| Zuurtank                   | m <sup>3</sup>      | 1      | 1     |
| Loogaanmaaktank            | m <sup>3</sup>      | 60     | 60    |
| Spoeltank                  | m <sup>3</sup>      | 50     | 50    |
| Nanofiltratie              | m <sup>2</sup>      | 58     | 58    |
| Regeneraattank             | m <sup>3</sup>      | 80     | 80    |
| Calciumfosfaatopslag       | m <sup>3</sup>      | 1      | 1     |

<sup>1</sup> filtratieoppervlak

### RUIMTEBESLAG

Het ruimtebeslag van een BiOPhree-installatie wordt uiteraard bepaald door het te behandelen debiet (hoe groter de capaciteit van de installatie, hoe meer ruimtebeslag) maar ook door de onderdelen die nodig zijn voor de regeneratie; opslag van natronloog, spoelwater-tanks, etc. Het benodigde oppervlak is geschat voor beide scenario's en varieert van circa 500 m<sup>2</sup> voor scenario A tot circa 1.000 m<sup>2</sup> voor scenario B. Hierbij is rekening gehouden met marges voor aanvoer van chemicaliën en afvoer van fosfaat.

## 5.2 BUSINESS CASE

Voor beide scenario's zijn de investerings- (CAPEX) en operationele kosten (OPEX) berekend. De volgende uitgangspunten zijn hierbij aangehouden:

**Tabel 12** Financiële uitgangspunten business case berekening BiOPhree 100.000ie

| Parameter              | Eenheid          | Waarde |
|------------------------|------------------|--------|
| Elektriciteit          | EUR/kWh          | 0,20   |
| NaOH 32%               | EUR/ton product  | 230    |
| FeCl <sub>3</sub> 40%  | EUR/ton product  | 235    |
| Slibafzet              | EUR/ton          | 90     |
| Beheer                 | EUR/fte          | 60.000 |
| Fe-granule             | Euro/kg          | 8,00   |
| CaP                    | Euro/kg P        | 0,50   |
| CaCl <sub>2</sub>      | Euro/kg          | 0,75   |
| HCl 30%                | Euro/ton product | 88     |
| Onderhoud              | % van bouwkosten | 2%     |
| Afschrijving           | jr               | 20     |
| Rente                  | %                | 4%     |
| Opslagfactor st kosten |                  | 1,8    |

De investeringskosten zijn geraamd volgens de SSK-methodiek (standaard systematiek kostenramingen).

De kosten voor scenario A en B zijn onderstaand samengevat:

**Tabel 13 Kosten scenario A (0,3 mg P/l) en scenario B (0,1 mg P/l)**

| Parameter                              | Eenheid             | Scenario A   | Scenario B   |
|----------------------------------------|---------------------|--------------|--------------|
| Elektriciteit                          | Euro/jaar           | € 36.000     | € 53.000     |
| Slibproductie                          | Euro/jaar           | € 12.000     | € 17.000     |
| Natronloog <sup>1</sup>                | Euro/jaar           | € 41.000     | € 61.000     |
| Onderhoud                              | Euro/jaar           | € 146.000    | € 448.000    |
| Personeel                              | Euro/jaar           | € 30.000     | € 30.000     |
| Overig                                 | Euro/jaar           | € 63.000     | € 329.000    |
| Totaal OPEX                            | Euro/jaar           | € 328.000    | € 938.000    |
| OPEX per m <sup>3</sup>                | Euro/m <sup>3</sup> | € 0,04       | € 0,13       |
| Investing                              | Euro                | € 13.100.000 | € 40.300.000 |
| CAPEX per m <sup>3</sup>               | Euro/m <sup>3</sup> | € 0,13       | € 0,41       |
| Totaal <sup>2</sup> per m <sup>3</sup> | Euro/m <sup>3</sup> | € 0,18       | € 0,53       |
| Totaal per kg P-verwijderd             | Euro/kg P           | € 443        | € 892        |

<sup>1</sup> Er is rekening gehouden met 70% NaOH-recovery

<sup>2</sup> Dit is de kostprijs berekend per m<sup>3</sup> afvalwater die wordt verwerkt op de rwzi.

Uit de tabel valt het volgende op:

- De kostprijs voor scenario A komt uit op 0,18 euro/m<sup>3</sup>. Dit is vergelijkbaar met referentietechnieken zoals zandfiltratie en doekfiltratie (0,16-0,22 euro/m<sup>3</sup>) die met behulp van metaalzoutdosering fosfaat verwijderen uit effluent.
- De kostprijs voor scenario B (0,1 mg P/l) is fors hoger dan voor scenario A wat vooral te wijten is aan een veel hogere investering; 40 M euro i.p.v. 13 M euro. De hoge investering wordt bepaald door het hoge debiet waarop de BiOPhree moet worden ontworpen om te allen tijde aan een P-eis van 0,1 mg P/l te kunnen voldoen. Dit debiet is met 3.750 m<sup>3</sup>/uur 5 keer zo hoog als in scenario A.
- De kostprijs per kg P-verwijderd (scenario A) ligt met 443 euro/kg P-verwijderd iets hoger dan de kostprijs voor doek- en zandfiltratie met FeCl<sub>3</sub> dosering in STOWA 2024-27; 250-300 euro/kg P-verwijderd. De reden is dat in de STOWA-studie een hoger P-gehalte in de toevoer naar de nabehandeling is gekozen (0,9 mg P/l i.p.v. 0,7 mg P/l) waardoor er per m<sup>3</sup> effluent meer P wordt verwijderd. De kostprijs komt dan lager uit omdat deze voornamelijk wordt bepaald door kapitaallasten die onafhankelijk zijn van het ingaande P-gehalte.

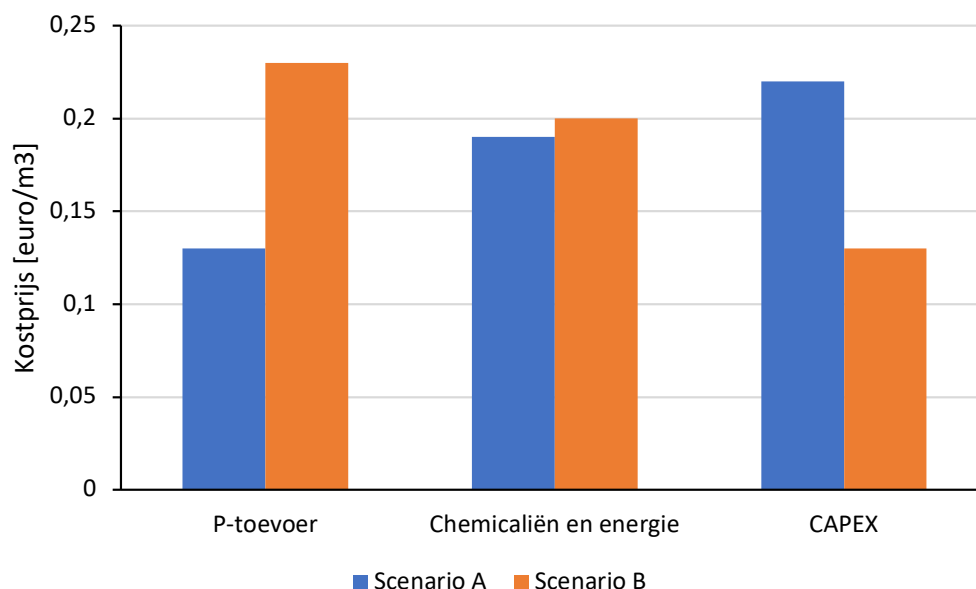
Voor scenario B (0,1 mg P/l) zijn op dit moment eigenlijk geen alternatieven waar BiOPhree mee vergeleken kan worden. In theorie zou met nanofiltratie van al het effluent 0,1 mg P/l gehaald kunnen worden waarbij het concentraat alsnog behandeld moet worden met een zand- of doekfilter voor P-verwijdering met behulp van metaalzouten. Voor zover bekend is er geen praktijkervaring met deze combinatie van technieken wat het moeilijk maakt om een betrouwbare kostenschatting te maken.

### 5.3 GEVOELIGHEIDSANALYSE

In Figuur 32 Gevoeligheid kostprijs BiOPhree voor P-toevoer (A: 0,5 mg P/l, B: 1 mg P/l), prijs chemicaliën en energie (A: 2x hoger, B: 3 x hoger dan business case) en CAPEX installatie (A+30%, B: -30%). Effluent P-eis: 0,3 mg P/l. Figuur 32 is de kostprijs van BiOPhree voor scenario A (P-eis 0,3 mg P/l) weergegeven afhankelijk van het P-gehalte in de toevoer naar de installatie (0,5 mg/l of 0,9 mg/l), de chemicaliën en energieprijzen (respectievelijk 2 en 3 x hoger dan in scenario A) en de CAPEX van de installatie (+30% of -30% ten opzichte van scenario A). De kostprijs van BiOPhree blijkt vooral sterk afhankelijk van de ingaande P-concentratie en de investeringskosten van de installatie en veel minder van de prijs van chemicaliën en energie.

Optimalisatie van de fosfaatverwijdering in de rwzi is dus erg belangrijk om de kosten van de nabehandeling laag te houden. Door een goed ontwerp waarbij de adsorptiekolommen en de regeneratie optimaal op elkaar zijn afgestemd kunnen de investeringskosten zoveel mogelijk worden beperkt. Uiteraard blijft het van belang om het chemicaliën- en het energieverbruik laag te houden voor een zo laag mogelijke CO<sub>2</sub>-footprint.

**Figuur 32** Gevoeligheid kostprijs BiOPhree voor P-toevoer (A: 0,5 mg P/l, B: 1 mg P/l), prijs chemicaliën en energie (A: 2x hoger, B: 3 x hoger dan business case) en CAPEX installatie (A+30%, B: -30%). Effluent P-eis: 0,3 mg P/l.



### 5.4 DUURZAAMHEID

De duurzaamheid van een technologie kan o.a. berekend worden aan de hand van de CO<sub>2</sub>-emissie. Dit is gedaan voor de twee scenario's waar ook de business case voor is doorge-rekend; een rwzi van 100.000ie met een P-eis van 0,3 mg P/l en een P-eis van 0,1 mg P/l.

#### P-EIS 0,3 MG P/L

De CO<sub>2</sub>-emissie van een BiOPhree-installatie voor 100.000ie met een P-eis van 0,3 mg P/l bedraagt ongeveer 136 ton CO<sub>2</sub>/jr (19 g CO<sub>2</sub>/m³)<sup>7</sup>. Dit is vergelijkbaar met de CO<sub>2</sub>-emissie van referentietechnieken zoals doek- en zandfiltratie (18-22 g CO<sub>2</sub>/m³). De CO<sub>2</sub>-emissie wordt voor 80% bepaald door het energie- en natronloogverbruik waarbij een NaOH-recovery

<sup>7</sup> Als de CO<sub>2</sub>-emissie per m³ wordt vergeleken met de gemiddelde CO<sub>2</sub>-emissie die gerelateerd is aan afvalwaterzuivering (278 g CO<sub>2</sub>/m³, Waves databank 2023) dan is de toename door toepassing van BiOPhree en andere nabehandelingstechnieken voor vergaande P-verwijdering dus ongeveer 7%.

van 70% is aangenomen. De CO<sub>2</sub>-emissie kan nog verder beperkt worden door een hogere NaOH-recovery en een optimale voorfiltratie.

#### **P-EIS 0,1 MG P/L**

Als een rwzi van 100.000 i.e. aan een P-eis van 0,1 mg P/l moet voldoen dan moet al het effluent worden behandeld en moet vaker worden geregenereerd. De CO<sub>2</sub>-emissie stijgt dan naar 36 g CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup>. Voor dit scenario is geen duidelijk referentiescenario door te rekenen.

#### **OVERIGE DUURZAAMHEIDSASPECTEN**

##### ***Fosfaatterugwinning***

Doordat de extra verwijderde fosfaat bij een BiOPhree-systeem wordt teruggewonnen als calciumfosfaat is deze technologie meer circulair te noemen dan referentietechnieken die afhankelijk zijn van metaalzoutdosering.

##### ***Humusterugwinning***

Doordat een BiOPhree ook een deel humuszuren uit het effluent verwijdert, zou terugwinning hiervan interessant kunnen zijn. Voor een rwzi van 100.000 i.e. is berekend dat er ongeveer 1 ton humuszuur per jaar kan worden teruggewonnen. Onderzoek moet nog uitwijzen of de samenstelling geschikt is voor gebruik als organische stofbemesting in land- en tuinbouw.

##### ***Slibproductie***

Doordat er bij BiOPhree geen metaalzout wordt gedoseerd voor P-verwijdering, is de extra slibproductie lager dan bij een zand/doekfilter. In scenario A scheelt dit ruim 70 ton DS/jaar aan slibproductie (320 ton slibkoek/jaar). De procentuele toename in slibproductie door de effluentnabehandeling is bij BiOPhree ongeveer 2% en bij doekfiltratie ongeveer 7%.

## **5.5 DISCUSSIE**

Uit de resultaten van het lab- en pilotonderzoek blijkt dat BiOPhree in staat is om P-gehalten van 0,1 mg P/l te halen wat aanzienlijk beter is dan referentietechnieken zoals zand- en doekfilters die fosfaat verwijderen tot 0,25 – 0,28 mg P/l (STOWA 2024-27, UKWIR (2018) The National Chemical Investigations Programme 2015-2020).

Echter, om te allen tijde effluent te lozen met 0,1 mg P/l is het noodzakelijk om bij RWA het hele debiet na te behandelen. Uit de business case berekeningen blijkt dat de kosten dan > 0,5 euro/m<sup>3</sup> uitkomen. In de praktijk zal daarom eerder gekozen worden voor een nabehandeling die circa twee keer het DWA-debiet kan behandelen zodat op jaarbasis ongeveer 80% van het effluent wordt behandeld en een gemiddelde effluentkwaliteit van 0,4 mg P/l wordt gehaald (zie: STOWA 2024-27).

De kosten en CO<sub>2</sub>-emissie van BiOPhree in dit scenario zijn vergelijkbaar met een nageschakeld doekfilter. De vraag is dan wat de meerwaarde is van BiOPhree t.o.v. doekfiltratie als beide technieken ongeveer even duur zijn en een vergelijkbare CO<sub>2</sub>-emissie hebben. Onderstaand wordt de toegevoegde waarde van BiOPhree besproken.

#### **P-VERWIJDERING**

BiOPhree kan tijdens DWA 0,1 mg P/l halen waar een doekfilter blijft steken op 0,25-0,28 mg P/l. Hoewel in de vergelijking in de business case met beide technieken een jaargemiddeld P-gehalte van 0,3 mg P/l wordt gehaald (het doekfilter behandelt hierbij 90% van het jaardebiet en BiOPhree 70%) is een betere kwaliteit tijdens DWA gunstig voor het

watersysteem. Doordat er ongeveer 75%<sup>8</sup> van de tijd sprake is van DWA kan een rwzi met een BiOPhree-nabehandeling het grootste deel van de tijd effluent lozen dat al voldoet aan de KRW-normen in het watersysteem (vaak is dit voor fosfaat 0,11 mg P/l). Dit geldt niet voor een doek- of zandfilter. Vooral in waterlichamen waarin het fosfaatgehalte sterk beïnvloed wordt door rwzi-effluent kan BiOPhree dus van toegevoegde waarde zijn door de lage P-gehaltes.

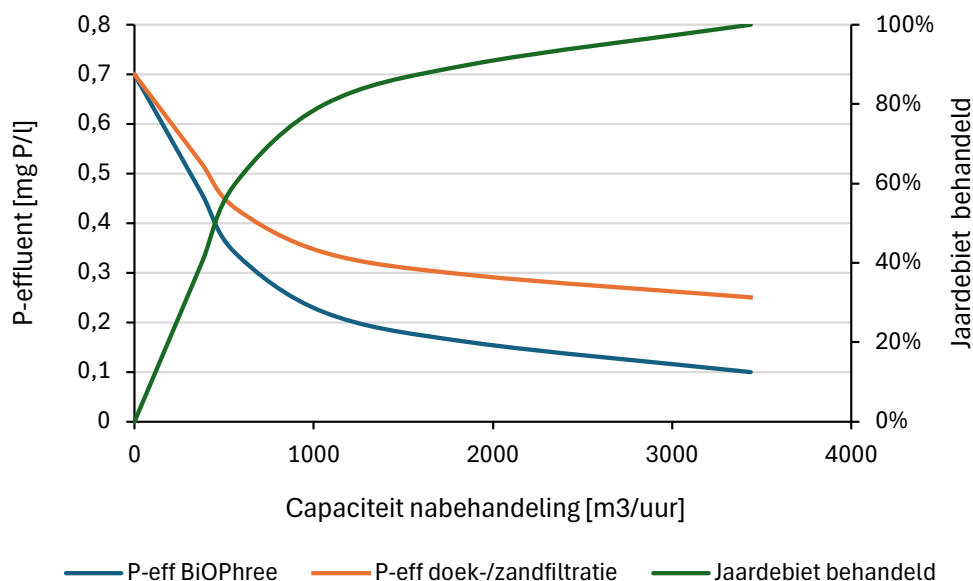
#### **Kaderrichtlijn Water normen**

Voor de Kaderrichtlijn Water geldt een zomereis voor nutriënten gebaseerd op een gemiddelde van 6 metingen in het zomerhalfjaar op het KRW-meetpunt in het watersysteem. De eis voor fosfaat varieert van 0,04 – 0,75 mg P/l (gemiddeld 0,11 mg P/l). De eis is afhankelijk van het type oppervlaktewater en de gevoeligheid voor eutrofiering. Stilstaand water is over het algemeen gevoeliger voor eutrofiering dan stromend water.

Als een BiOPhree-installatie wordt uitgebreid zodat ook bij RWA meer water behandeld kan worden dan is het mogelijk om het jaargemiddelde P-gehalte ruim onder 0,3 mg P/l te krijgen. Voor zand- en doekfiltratie is 0,25 mg P/l ongeveer het minimum. Figuur 33 laat zien hoe het effluent P-gehalte afhankelijk is van de capaciteit van de nabehandeling en het behandelde jaardebiet voor BiOPhree en doek-/zandfiltratie. Naarmate er meer effluent wordt nabehandeld daalt vanzelfsprekend het P-gehalte en wordt het verschil tussen BiOPhree en doek/zandfiltratie groter.

**Figuur 33**

**Vergelijking P-effluent BiOPhree en doekfiltratie afhankelijk van de capaciteit in m<sup>3</sup>/uur voor 100.000 ie (DWA: 625 m<sup>3</sup>/uur, P-effl rwzi: 0,7 mg P/l)**



Het DWA-debiet in bovenstaand voorbeeld is 625 m<sup>3</sup>/uur. Als de nabehandeling wordt ontworpen op driemaal het DWA-debiet (circa 2.000 m<sup>3</sup>/uur) dan haalt BiOPhree al een P-gehalte van 0,15 mg P/l tegen 0,3 mg P/l voor doek/zandfiltratie. Met BiOPhree is het dus mogelijk om verder te komen qua P-verwijdering, mits er meer effluent wordt nabehandeld. Een mogelijk extra voordeel van BiOPhree is de zeer goede afvlakking van pieken in de toevoer. De pilot liet zien dat bij sterk schommelende P-concentraties in de toevoer het P-gehalte steeds weer < 0,1 mg P/l te krijgen is als er tenminste op tijd geregenereerd wordt. Om bij doek/zandfiltratie pieken in de toevoer goed af te kunnen vlakken, is een hoge metaalzoutdosering nodig,

<sup>8</sup> Het regent in Nederland ongeveer 10% van de tijd maar ongeveer 25% van de tijd is sprake van een verhoogd aanvoerdebiet vanwege neerslag.

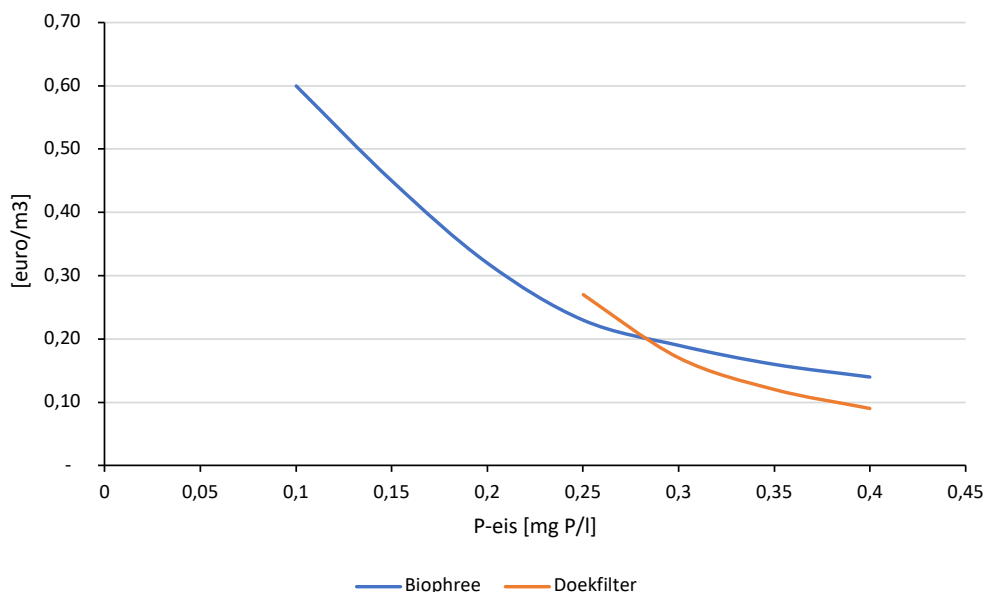
gecombineerd met een strakke monitoring om tijdig bij te springen en weer terug te schakelen. Het nadeel van een hoge dosering is dat de vlokvorming door ijzerfosfaat en ijzerhydroxide sterk toeneemt en het filter vaker teruggespoeld moet worden. Bij BiOPhree is dit niet het geval wat deze technologie beter in staat stelt om pieken af te vlakken.

### KOSTEN

Zoals uit de business case blijkt, stijgen de kosten van de nabehandeling bij een strengere P-eis. Figuur 34 maakt dit duidelijk voor een P-eis van 0,1 – 0,4 mg P/l.

Figuur 34

Kostprijs van BiOPhree en doekfiltratie afhankelijk van de effluent P-eis voor een rwzi van 100.000<sub>ie</sub>



Uit de figuur blijkt dat bij een soepelere P-eis (> 0,28 mg P/l) doekfiltratie goedkoper is dan BiOPhree. Bij een strengere P-eis wordt BiOPhree goedkoper en bij een P-eis < 0,25 mg P/l is BiOPhree de enige optie. De kosten van BiOPhree zijn berekend met de kennis die nu beschikbaar is over de technologie op basis van het pilot- en labonderzoek. De ervaring met technologieontwikkeling leert dat de kosten nog sterk kunnen dalen door optimalisaties, waardoor deze schatting aan de conservatieve kant te noemen is. Een aantal mogelijke optimalisaties wordt hieronder kort toegelicht met een schatting van de impact op de kostprijs.

### P-gehalte na de nabezinktank

Het P-gehalte na de nabezinktank (dus in de toevoer naar de nabehandeling) is een hele belangrijke parameter die veel invloed heeft op de kosten. Bij een hoger P-gehalte na de nabezinktank zal meer effluent nabehandeld moeten worden om aan een bepaalde lozingsnorm te kunnen voldoen. De installatie moet dus groter worden ontworpen en de investeringskosten zullen stijgen. Dit geldt voor zowel BiOPhree als doek/zandfiltratie. Voor BiOPhree komt daar nog bij dat het natronloogverbruik stijgt bij hogere P-gehalten in de toevoer omdat er vaker geregenereerd moet worden. Omgekeerd geldt dat een geoptimaliseerd actiefslibproces met goede P-verwijdering zal leiden tot lagere nabehandelingskosten. Dit is ook benadrukt in het STOWA-rapport over KRW-maatregelen (STOWA 2024-27). Een P-gehalte van 0,5 of 0,9 mg P/l in de toevoer resulteert in behandelkosten van respectievelijk 0,14 euro/m³ en 0,24 euro/m³. Een geoptimaliseerd actiefslibproces is dus van wezenlijk belang voor een kosteneffectieve nabehandeling.

### ***Geïntegreerde zwevende stofverwijdering***

In de business case in hoofdstuk 5.2 is voor de voorfiltratie voor een BioPhree-installatie een doekfilter aangenomen. De kosten hiervan zijn afgeleid van kostenramingen van andere projecten bij Nederlandse waterschappen waar een doekfilterinstallatie geplaatst gaat worden. Echter, de ervaringen met doekfiltratie in Nederland zijn beperkt (anno 2025 is er slechts één praktijkinstallatie operationeel). Er is in dit project niet gekeken naar het effect van verschillende voorfiltratietechnieken op de kostprijs. Het is mogelijk dat andere technieken, zoals het Flexbed filter (Bosman Water), de kostprijs verlagen. Dit geldt mogelijk ook voor integratie van de zwevende stofverwijdering in de adsorptiekolom, zie 4.3.3. Aangezien de kosten nu voor circa 30% worden bepaald door de CAPEX van de voorfiltratie, is de verwachting dat door optimalisatie van de voorfiltratie de behandelkosten van BioPhree nog fors verlaagd kunnen worden van 0,19 euro/m<sup>3</sup> tot circa 0,14 euro/m<sup>3</sup>.

### ***Lagere contacttijd***

In de laatste maand van fase 2 is de pilot bedreven op een EBCT van 5 minuten. Leveranciers van Fe-granules geven aan dat een EBCT van 3 minuten zeker mogelijk moet zijn. In het pilotonderzoek was geen tijd meer om dit ook te testen. Een kortere contacttijd zal leiden tot een kleinere kolom waardoor de investeringskosten verder kunnen dalen tot circa 0,13 euro/m<sup>3</sup>.

### ***Ontwikkeling ijzergranules***

In het pilotonderzoek zijn verschillende ijzergranules getest zoals deze door leveranciers worden aangeboden voor verwijdering van arseen uit grondwater. Het gebruik van deze ijzergranules voor fosfaatverwijdering is een nieuwe toepassing die waarschijnlijk nog verbeterd kan worden als de productie van de ijzergranules specifiek wordt gericht op geschikte eigenschappen voor P-adsorptie. Een optimale korrelgrootte met minimale bedweerstand en een hoog specifiek oppervlak zijn daarbij van belang. Hoewel de resultaten van deze pilot laten zien dat er materialen op de markt zijn waarmee de techniek uitstekend werkt, zijn Aquacare en Haskoning in gesprek met leveranciers over mogelijkheden om de ijzergranules nog geschikter te maken voor vergaande P-verwijdering uit rwzi-effluent

### ***Overige factoren***

#### *NaOH-recovery*

Het natronloogverbruik maakt ongeveer 9% uit van de kosten. Hierbij is al gerekend met recovery door het nanofiltratiemembraan en verlies in de kolom door uitwisseling en spoeling. Door optimalisaties kan het natronloogverbruik mogelijk nog verder worden beperkt zodat de natronloogkosten lager uitkomen.

#### *P-terugwinning*

Voor de P-terugwinning uit het concentraat is uitgegaan van een kristallisatieproces op de rwzi waar de BioPhree-installatie staat. Als er binnen een niet al te grote afstand een struviet-installatie staat dan is het waarschijnlijk kosteneffectiever om het concentraat hierheen te transporteren en samen met het rejectiewater te behandelen voor struvietproductie. Per locatie zal bekeken moeten worden wat de beste wijze van fosfaatterugwinning is.

Samenvattend kan gesteld worden dat er nog veel mogelijkheden zijn om de kostprijs van BiOPhree te verlagen waarmee de technologie nog kosteneffectiever wordt dan nu al blijkt uit de business case.

NB: In de kostprijs van BiOPhree in Tabel 13 zijn bovenstaande optimalisaties dus nog niet meegenomen.

Onderstaand is de vergelijking tussen BiOPhree en zand/doekfiltratie nog in een tabel samengevat met scoring van de belangrijkste criteria.

#### *Chloridegehalte effluent rwzi*

Een nadeel van conventionele nabehandelingstechnieken voor vergaande P-verwijdering is dat door de dosering van  $\text{FeCl}_3$  het chloridegehalte in het effluent toeneemt. Afhankelijk van de me:P verhouding kan dit oplopen tot 10-20 mg/l extra chloride in het effluent. Hoge chloride gehalten zijn over het algemeen onwenselijk in gevoelig oppervlaktewater (van der Molen et al, 2006). Een voordeel van BioPhree is dat er geen metaalzouten worden gedoseerd en het chloridegehalte in het effluent niet wordt beïnvloed.

**Tabel 14**

**Samenvatting vergelijking BiOPhree met zand/doekfiltratie voor verschillende criteria**

| Criterion      | BiOPhree | Toelichting                                                                                                                                                                                                                                        |
|----------------|----------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| P-verwijdering | +++      | BiOPhree kan veel verdergaand P-verwijderen, o.a. door goede afvlakking van pieken en een gedeeltelijke DOP-verwijdering. Dit is voordelig bij DWA maar bij een grotere capaciteit van de nabehandeling ook bij RWA.                               |
| Kosten         | +        | BiOPhree is qua kosten nu al vergelijkbaar met doek/zandfiltratie maar kan door optimalisatie nog kosteneffectiever worden.                                                                                                                        |
| Duurzaamheid   | ++       | De $\text{CO}_2$ -emissie van BiOPhree is vergelijkbaar met die van zand/doekfiltratie. Bij BiOPhree wordt veel minder slib geproduceerd en kan het verwijderde fosfaat worden teruggewonnen. Mogelijk kunnen ook humuszuren worden teruggewonnen. |
| Flexibiliteit  | ++       | BiOPhree kan worden uitgebreid voor een hoger debiet om meer P te verwijderen. Bij zand/doekfiltratie is dit beperkt mogelijk omdat al relatief veel effluent behandeld moet worden om aan een P-eis van 0,3 mg P/l te voldoen.                    |

#### **COMBINATIE BIOPHREE MET ANDERE NABEHANDELINGSTECHNIEKEN**

Op sommige rwzi's gelden naast strenge eisen voor fosfaat ook strenge eisen voor stikstof en organische microverontreinigingen. De vraag is hoe al deze effluenteisen het meest efficiënt gehaald kunnen worden.

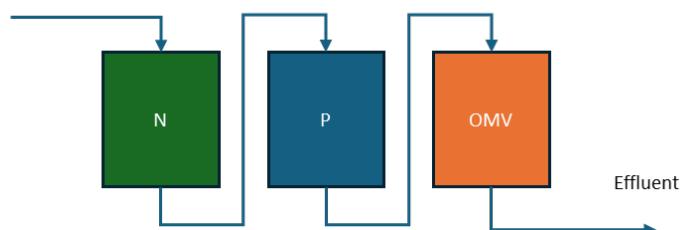
De meest logische volgorde is:

1. Verwijdering van stikstof.
2. Verwijdering van fosfaat.
3. Verwijdering van organische microverontreinigingen.

Figuur 35

**Nabehandelingstrein voor vergaande verwijdering van N, P en organische microverontreinigingen (OMV)**

Afliep nbt



Opmerkingen bij bovenstaand schema:

- Afhankelijk van het ontvangende oppervlaktewater is een meer of minder strenge eis nodig voor N, P en organische micro's.
- Voor nutriënten geldt het "one in all-in" principe in de KRW (als de ecologische doelen gehaald kunnen worden met alleen lage P-gehalten dan hoeft voor N niet meer voldaan te worden aan de eisen).
- Voor organische micro's geldt nog geen KRW-eis maar wordt wel EU-wetgeving verwacht. Dit is op zich al een reden om deze stap als laatste uit te voeren omdat de EU-eisen later van kracht worden dan de KRW-eisen.
- Lage N-gehalten vereisen een denitrificerend filter dat niet P-gelimiteerd mag raken. N-verwijdering moet dus voor P-verwijdering geschakeld worden als er tenminste voor beide parameters een strenge eis geldt.
- De P-verwijdering met BiOPhree heeft waarschijnlijk geen voorfiltratie meer nodig omdat het denitrificerende filter ook zwevende stof afvangt. Dit is niet helemaal zeker omdat een denitrificerend filter ook wat biofilm los kan laten dus mogelijk is nog een beperkte voorfiltratie nodig.
- Als laatste stap kunnen organische micro's worden verwijderd door een combinatie van adsorptie en oxidatie. Doordat het effluent vrij is van zwevende stof en humuszuren deels zijn verwijderd, zal deze stap goedkoper zijn in vergelijking met een situatie waarin geen voorgeschakelde N/P-verwijdering plaatsvindt.
- Gecombineerde verwijdering van N, P en organische micro's in 1 filter is mogelijk met het 1-step filter, zie STOWA 2009-34. Echter, als er zeer lage P-gehalten gehaald moeten worden ( $< 0,25$  mg P/l) dan is deze techniek geen optie.

# 6

## CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

### CONCLUSIES

De volgende conclusies kunnen worden getrokken uit het pilot- en labonderzoek naar de BiOPhree-technologie voor vergaande P-verwijdering uit effluent:

- P-verwijdering tot 0,1 mg P/l is mogelijk, mits er op tijd geregenereerd wordt.
- Na 6-10 regeneraties blijft de P-verwijdering nog goed met een gemiddelde adsorptiecapaciteit van circa 4 g P/kg en ongeveer 3.000 bedvolumes tot aan doorslag ( $P > 0,1$  mg P/l). Dit komt overeen met een looptijd van ongeveer 1-2 weken tot aan doorslag van fosfaat. Bij lage ingaande P-gehalten ( $< 0,5$  mg P/l) kan de looptijd tot aan doorslag oplopen tot 6.000 bedvolumes.
- De berekende P-desorptie over 4 regeneraties was gemiddeld 82% (pilot), op labschaal kon bij 10 regeneraties met vergelijkbare condities een gemiddelde P-desorptie van 95% worden gehaald met effluent van rwzi den Bosch.
- Uit analyse van opgelost en onopgelost P-tot en  $PO_4$ -P bleek dat de DOP-fractie met ongeveer 50% afnam over de BiOPhree-kolom.
- Naast fosfaat wordt 7 mg/l CZV verwijderd waarvan 1-3 mg/l opgelost CZV is. Hierdoor neemt de UV-transmissie van het effluent licht toe wat gunstig is voor een eventuele nageschakelde verwijdering van organische micro's.
- De verwijderde opgeloste CZV bestaat voornamelijk uit humuszuren welke mogelijk apart terug te winnen zijn. Voor een rwzi van 100.000<sub>ie</sub> zou dit neerkomen op ongeveer 1 ton humuszuur/jaar.
- Het gebruikte natronloog bij de regeneratie kan voor 70-90% worden teruggewonnen met behulp van nanofiltratie.
- Het verwijderde fosfaat kan worden teruggewonnen als hydroxyapatiet na calciumdosering aan het concentraat. Labtesten lieten 70-90% P-precipitatie zien bij een verhouding van 2 mol Ca/mol P. Een alternatief voor hydroxyapatiet is terugwinning als struviet door het concentraat te transporteren naar een nabijgelegen struvietinstallatie.
- Voor een rwzi van 100.000<sub>ie</sub> waarbij het effluent P-gehalte moet zakken van 0,7 mg P/l naar 0,3 mg P/l zijn de behandelkosten geraamd op 0,18 euro/m<sup>3</sup> effluent.
- De CO<sub>2</sub>-emissie van de BiOPhree-technologie is circa 17 g CO<sub>2</sub>/m<sup>3</sup> effluent en is afhankelijk van de te verwijderen P-vracht. Als er meer P verwijderd moet worden dan zal de CO<sub>2</sub>-emissie per m<sup>3</sup> toenemen en vice versa.
- Integratie van de voorfiltratie (voor zwevende stof afvang) met de BiOPhreekolom lijkt mogelijk op basis van enkele verkennende labtesten. Hierdoor kunnen de investeringskosten fors worden gereduceerd maar meer onderzoek is nog nodig om het effect van een dagelijkse terugspoeling van de adsorptiekolom op de P-adsorptie capaciteit vast te stellen.

## AANBEVELINGEN

De volgende aanbevelingen worden gedaan:

### *Demonstratie BiOPhree*

De pilot- en labresultaten geven samen voldoende basis voor een stap naar een demonstratie van de BiOPhree-technologie op praktijkschaal waarbij het hele concept (behandeling effluent, regeneratie en natronloog terugwinning) wordt getest op praktijkschaal op een geschikte rwzi. Aanbevolen wordt om een demonstratieproject te doen op een rwzi waar vergaande P-verwijdering toegevoegde waarde heeft.

### *Zwevende stofverwijdering (voorfiltratie)*

In de business case is tot nu toe uitgegaan van voorfiltratie met een doekfilter. De kosten hiervan zijn afgeleid van ramingen uit andere projecten maar onduidelijk is hoe nauwkeurig deze ramingen zijn omdat er in Nederland nog maar één full-scale doekfilter is gebouwd. Naast doekfiltratie zijn er verschillende andere mogelijke technieken waarmee zwevende stof efficiënt uit effluent verwijderd kan worden. Een daarvan is het flexbed filter (voorheen fuzzy filter). Vervolgonderzoek is nodig naar de meest kosteneffectieve oplossing voor zwevende stofverwijdering. Dit kan voorfiltratie zijn met verschillende technieken of geïntegreerde zwevende stofverwijdering en P-adsorptie. Beide moeten verder worden onderzocht.

### *Behandeling van oppervlaktewater*

Waterschappen behandelen soms oppervlaktewater voor de verwijdering van fosfaat. BiOPhree is hier in principe ook geschikt voor maar per locatie zal de haalbaarheid apart onderzocht moeten worden. De locatie moet geschikt zijn om chemicaliën (natronloog) op te slaan en het P-rijke concentraat dat ontstaat af te kunnen voeren. Aanbevolen wordt om samen met waterschappen de kansen voor vergaande P-verwijdering uit oppervlaktewater met behulp van BiOPhree nader te verkennen.

## 7

## LITERATUURREFERENTIES

- Compendium voor de leefomgeving, 2021: Fysisch-chemische waterkwaliteit KRW, 2021 | Compendium voor de Leefomgeving.
- Phosphate adsorption onto granular ferric hydroxide (GFH) for wastewater reuse, phd thesis A. Sperlich, Berlijn, 2010.
- STOWA 2024-27: KRW-maatregelen voor nutriëntenverwijdering in de afvalwaterketen.
- UKWIR (2018) The National Chemical Investigations Programme 2015-2020, Volume 3 wastewater Treatment Technology Trials; Annex — CIP2 P Trails Innovation results synthesis report.
- KRW-normen voor algemene fysisch-chemische kwaliteitselementen in natuurlijke wateren, D. van der Molen, P. Boers, N. Evers, 2006, H2O 25/26.

## BIJLAGE A

# KENGETALLEN KOSTEN EN DUURZAAMHEIDSBEREKENINGEN

**KOSTEN KENGETALLEN**

| Parameter             | Eenheid          | Waarde      | Bron                                                    |
|-----------------------|------------------|-------------|---------------------------------------------------------|
| Elektriciteit         | EUR/kWh          | € 0,20      |                                                         |
| NaOH 32%              | EUR/ton product  | € 230,00    | Vivochem/Brenntag, offerte jan 2023                     |
| FeCl <sub>3</sub> 40% | EUR/ton product  | € 235,00    | Vivochem, offerte jan 2023                              |
| Slibafzet             | EUR/ton          | € 90,00     |                                                         |
| Beheer                | EUR/fte          | € 60.000,00 |                                                         |
| Fe-granule            | euro/kg          | € 8,00      | Info leverancier                                        |
| CaP                   | euro/kg P        | € 0,50      | Grove schatting                                         |
| CaCl <sub>2</sub>     | euro/kg          | € 0,20      | Grove schatting,                                        |
| HCl 30%               | euro/ton product | € 88,00     | Vivochem/Brenntag, offerte jan 2023 (VFA STOWA rapport) |

**UITGANGSPUNTEN INVESTERINGEN EN ONDERHOUD**

| Parameter              | Eenheid | Waarde |
|------------------------|---------|--------|
| Onderhoud              | %       | 2%     |
| Afschrijving           | jaar    | 20     |
| Rente                  | %       | 4%     |
| Opslagfactor st kosten |         | 1,8    |

**CO<sub>2</sub>-KENGETALLEN**

| Parameter             | Eenheid                  | Waarde | Bron                     |
|-----------------------|--------------------------|--------|--------------------------|
| Elektriciteit         | kg/kWh                   | 0,328  | Energiemix-NL, jan 2024  |
| NaOH 100%             | kg/kg                    | 0,88   | EcoInvent                |
| FeCl <sub>3</sub>     | kg/kg                    | 0,86   | EcoInvent                |
| CaCl <sub>2</sub>     | kg/kg                    | 0,50   | EcoInvent                |
| HCl 30%               | kg/kg                    | 0,91   | EcoInvent (Wilp project) |
| Slibeindverwerking    | kg/kg                    | 0,05   | STOWA IPMV               |
| Slibtransport         | kg/kg                    | 0,013  | STOWA IPMV               |
| Slibproductie totaal  | kg/kg                    | 0,063  |                          |
| NaOCl (100%)          | kg/kg                    | 1,00   | STOWA IPMV               |
| Citroenzuur (100%)    | kg/kg                    | 1,80   | STOWA IPMV               |
| Antiscalants          | kg/kg                    | 1,73   | STOWA IPMV               |
| Triple superphosphate | kg CO <sub>2</sub> /kg P | 1,76   | EcoInvent                |
| GFH granules          | kg CO <sub>2</sub> /kg   | 2,1    | Leverancier              |