

NN31050.94-17

**stowa**

**Fosfaatverwijdering uit huishoudelijk  
afvalwater met de korrelreactor**



Flankerend fundamenteel onderzoek

94-17

## Fosfaatverwijdering uit huishoudelijk afvalwater met de korrelreactor

Flankerend fundamenteel onderzoek

94-17



0000 0754 2760

23 FEB. 1995

Publicaties en het publicatieoverzicht  
van de Stowa kunt u uitsluitend  
bestellen bij:  
Hageman Verpakkers BV  
Postbus 281  
2700 AC Zoetermeer  
tel. 079-611188  
fax 079-613927  
o.v.v. ISBN- of bestelnummer en  
een duidelijk afleveradres.  
ISBN nr. 90.74476.17.1

## Inhoudsopgave

Verantwoording	2
Samenvatting	3
1. Inleiding	4
<i>Kader van het onderzoek</i>	
<i>Alternatieve technieken</i>	
<i>Taakstelling van het flankerend onderzoek</i>	
2. Processen en verschijnselen in de korrelreactor; een kwalitatieve benadering	6
<i>Chemische evenwichten</i>	
<i>Fasendiagram calciumfosfaat</i>	
<i>Precipitatie: nucleatie, groei, agglomeratie en attritie</i>	
<i>Menging</i>	
<i>Tijdconstanten</i>	
3. Experimentele opzet van het onderzoekprogramma	14
4. Resultaten van het flankerend onderzoek	16
<i>Chemie (Ca, P, Mg, CO<sub>3</sub>, pH)</i>	
<i>Fluidisatie</i>	
<i>Menging</i>	
<i>Precipitatie kinetiek</i>	
<i>Optimalisering van het fosfaatverwijderings rendement</i>	
5. Aanbevelingen	23
<i>Recirculatie, getrapte loogdosering en mengintensiteit</i>	
<i>Opschaling</i>	
<i>Kristallisatie van andere fosfaten</i>	
Symbolenlijst	25
Referenties	26

## Ten geleide

In het advies van de Technische Commissie Korrelreactor (TCKR\*) van 27 mei 1988 werd geconcludeerd dat de korrelreactor een aantrekkelijke methode kan zijn voor fosfaatverwijdering uit afvalwater. Er diende echter via (fundamenteel) flankerend onderzoek en semi-technisch onderzoek, en via demonstratieprojecten ervaring opgedaan te worden om de grootschalige invoering van deze technieken in de praktijk te kunnen ondersteunen.

Aanvankelijk richtte de aandacht zich op de fosfaatverwijdering uit het effluent van rioolwaterzuiveringsinrichtingen, de 'hoofdstroombehandeling'. Deze onderzoeken en kostenstudies gaven aan dat de toepassing van de korrelreactor voor de naverwijdering van fosfor uit het effluent haar aantrekkelijkheid verliest bij lage influent-P-gehalten, terwijl juist bij lage influent-P-gehalten biologische P-verwijdering financieel gunstiger wordt. Het omslagpunt, waarbij de toepassing van een korrelreactor in combinatie met biologische P-verwijdering - de 'deelstroombehandeling' - uit milieu- en kostenoverwegingen interessant wordt, ligt bij circa 13 mg P/l.

Het fundamentele, flankerende onderzoek werd uitgevoerd in de vorm van het promotie-onderzoek van ir. M.M. Seckler. De dissertatie werd gepubliceerd onder de titel "Calciumphosphate precipitation in a fluidized bed" en verdedigd op 17 januari 1994. Het thans voorliggende rapport is een nederlandsstalige samenvatting en toelichting op dit proefschrift.

De werkzaamheden werden door de STOWA, mede namens de NOVEM, opgedragen aan het Laboratorium voor Apparatenbouw en Procesindustrie van de Technische Universiteit Delft (projectteam bestaande uit mw. prof.dr.ir. G.M. van Rosmalen, dr.-ing. O.S.L. Bruinsma en ir. M.M. Seckler) en namens de STOWA en de NOVEM begeleid door een commissie bestaande uit ir. P.C. Stamperius (voorzitter), ir. W. Blanken, ir. C.J. van Haastrecht, ing. R. Kampf en ir. R.J. van der Kuij.

Utrecht, november 1994

De directeur van de STOWA

drs. J.F. Noorthoorn van der Kruijff

\* Deze commissie werd op 21 januari 1988 door de minister van VROM geïnstalleerd om hem te adviseren over technische aangelegenheden van de fosforverwijdering uit effluenten van rwzi's met behulp van een korrelreactor.

## Samenvatting

Defosfatering van afvalwater in een korrelreactor is een complex proces. De dominante deelprocessen met het oog op het verwijderingsrendement zijn nucleatie, agglomeratie van fines op de korrels en moleculaire groei in samenspel met micro-, meso- en macro-menging. In hoofdstuk 2 wordt een overzicht gegeven van de kinetiek van deze deelprocessen.

In hoofdstuk 3 wordt een overzicht gegeven van de gebruikte apparatuur en de experimentele condities waarbij is gewerkt.

De belangrijkste conclusies uit het flankerend onderzoek, in hoofdstuk 4, zijn:

- het "single-pass" rendement van de korrelreactor in normale bedrijfsvoering en onder optimale condities ( $\text{pH} \approx 10$ ,  $\text{CO}_2 \approx 1.8 \times 10^{-3} \text{ kmol/m}^3$ ,  $\text{Mg}^{2+}/\text{P}^{3-} \approx 2 \text{ kmol/kmol}$ ) is circa 50%.
- het defosfateringsrendement wordt in ongeveer gelijke mate bepaald door agglomeratie en moleculaire groei.
- het fosfaat precipiteert als amorf calcium fosfaat, ACP, met een oplosbaarheidsproduct,  $K_{\text{sp}} = 3 \times 10^{-6} \text{ (kmol/m}^3)^3$  en een dichtheid,  $\rho_{\text{ACP}} = 2000 \pm 200 \text{ kg/m}^3$ .
- in het algemeen dient de mengintensiteit (lokale energie-dissipatie) te worden onderdrukt om agglomeratie te bevorderen. Het is niet mogelijk de oververzadiging door menging zo snel te verlagen dat nucleatie van calciumfosfaat kan worden onderdrukt om aldus het rendement te verbeteren. Bij drinkwater ontharding geldt dit niet doordat de tijdconstante voor conversie bij de precipitatie van  $\text{CaCO}_3$  veel groter is.
- fijn zand (0.1-0.3 nm) levert een hoger rendement door agglomeratie en moleculaire groei. Dit wordt veroorzaakt door de lagere energie-dissipatie in het bed en het grotere specifieke oppervlak van de korrels ( $\text{m}^2/\text{m}^3$ ).
- het rendement kan worden verhoogd tot 80% door getrapte loogdosering.
- met behulp van CFD is inzicht verkregen in het complexe precipitatie/meng proces, waardoor het in principe mogelijk is de werking van de korrelreactor verder te optimaliseren.

Op basis van het onderzoek worden in hoofdstuk 5 de volgende aanbevelingen gedaan:

- "getrapte" loogdosering dient in de praktijk te worden uitgetest.
- bij de opschaling van de korrelreactor voor defosfatering gelden in principe andere regels dan voor drinkwater ontharding.
- bij defosfatering-op-locatie dient te worden overwogen andere fosfaten uit te kristalliseren indien de P-concentratie hoger is dan  $\approx 0.5 \text{ kg/m}^3$ .

## 1. Inleiding

### Kader van het onderzoek

Op 27 mei 1988 heeft de Technische Commissie Korrelreactor (TCKR) in een rapport [3] geconcludeerd dat de korrelreactor een aantrekkelijke methode is voor fosfaatverwijdering. Hieruit volgde het advies om via fundamenteel/flankerend en semi-technisch onderzoek en via demonstratieprojecten grootschalige invoering van de korrelreactor-technologie mogelijk te maken. Een tweede conclusie was dat toepassing van de korrelreactor aantrekkelijk is bij hogere P-gehalten, doordat de kosten vooral bepaald worden door de hoeveelheid te behandelen water. Bij lagere P-gehalten ( $< 13$  mg/l) is biologische defosfatering aantrekkelijker.

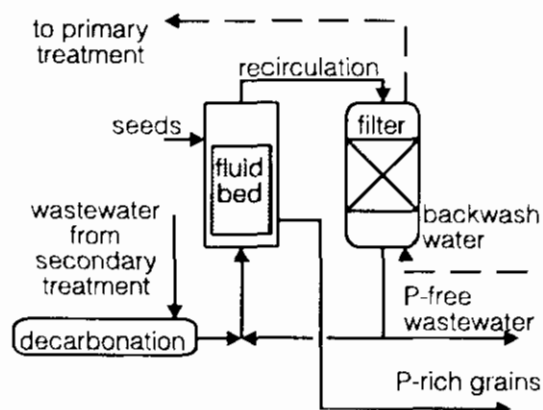
Kort na het verschijnen van het TCKR-rapport bleek het P-gehalte in het effluent van rwzi's aanzienlijk te zijn verminderd. Dit wordt in het algemeen toegeschreven aan de overgang op fosfaatvrije wasmiddelen [1]. De toepassing van de korrelreactor in het effluent van de rwzi's - de waterlijn - werd hierdoor minder relevant. Het onderzoek werd daarom verlegd naar toepassing van de korrelreactor in een stroom die ontstaat na biologische concentratie in de sliblijn. Deze stroom bevat in het algemeen een hogere concentratie fosfaat (50-80 mg/l).

### Alternatieve technieken

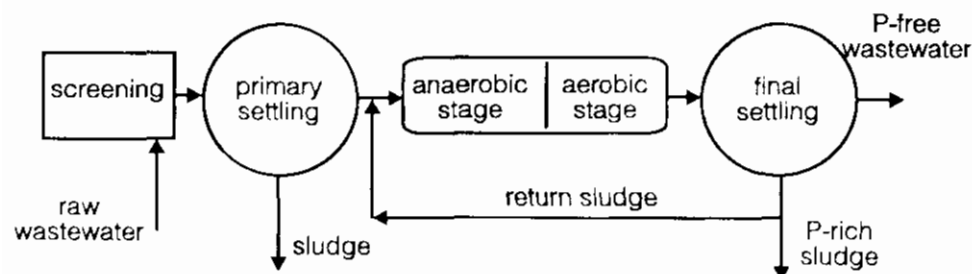
In de afgelopen decennia zijn een aantal verschillende technieken ontwikkeld om grote afvalwater stromen met een relatief laag P-gehalte te defosfateren.

De voor dit rapport meest relevante technieken zijn:

1. Defosfatering met de korrelreactor (zie **figuur 1**)
2. Biologische defosfatering ( zie **figuur 2**)
3. Een combinatie van 1 en 2.



Figuur 1. Fosfaat-verwijdering met een korrelreactor in de waterlijn.



Figuur 2. Stroomschema voor biologische defosfatering

### *Taakstelling van het flankerend onderzoek*

De taakstellingen van het flankerend onderzoek, zoals geformuleerd bij aanvang van het project, zijn:

- A Systematisch onderzoek naar de parameters die het defosfateringsproces in de korrelreactor beïnvloeden.
  - \* het effect van bicarbonaat op de defosfatering en de inbouw van calciumcarbonaat (-)
  - \* de vermindering van de defosfatering door andere componenten, zoals oppervlakte-actieve stoffen, organische fosfaten, polyfosfaten en magnesium (+/-)
  - \* textuur en samenstelling van de korrels in relatie tot attritie en ontstaan van fines (+)
  - \* bestudering van de samenhang tussen hoge oververzadigingen en het ontstaan van fines door primaire heterogene nucleatie (+)
- B Bestudering van de deelprocessen in de korrelreactor
  - \* het menggedrag van de vloeistof (++)
  - \* de stabiliteit van het bed (-)
  - \* gevoeligheid voor opstarten, discontinu bedrijf, veranderende belasting (+/-)
  - \* verlaging van het fines gehalte in de overflow via lagere oververzadiging cq trapsgewijze defosfatering (+)
  - \* nagaan welke procesparameters moeten worden geregeld (+/-)

(+): meer nadruk dan in projectvoorstel

(-): uitgevoerd volgens projectvoorstel

(+/-): gedeeltelijk uitgevoerd volgens projectvoorstel, in overleg met Begeleidings Commissie

Tijdens de uitvoering van het project zijn hier de volgende aspecten aan toegevoegd:

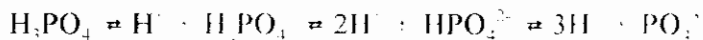
- A Parametrisch onderzoek
  - \* bestudering van de effecten van verhoogde P-concentraties in het water zoals verwacht bij applicatie in de sliblijn
  - \* defosfatering in de vorm van  $Mg_3(PO_4)_2 \cdot 22H_2O$  en  $NH_4MgPO_4 \cdot 6H_2O$  (struviet)
- B Bestudering van deelprocessen
  - \* agglomeratie tussen fines en zand
  - \* combinatie van precipitatie en menging in een Computational Fluid Dynamics programma

## 2. Processen en verschijnselen in de korrelreactor; een kwalitatieve benadering

Bij de defosfatering in de korrelreactor vinden min of meer gelijktijdig een aantal deelprocessen plaats. Om de prestaties van de korrelreactor te optimaliseren is het van belang deze deelprocessen en hun onderlinge wisselwerking te analyseren. In een eerste kwalitatieve benadering zullen deze deelprocessen worden gedefinieerd en worden gekenmerkt met typerende tijdconstanten voor de precipitatie van amorf calcium fosfaat (ACP) in de korrelreactor. Deze tijdconstanten kunnen in combinatie met een analyse van de voor de defosfatering belangrijke processen worden gebruikt om de werking van de korrelreactor te optimaliseren.

### Chemische evenwichten

Het belangrijkste chemisch evenwicht in de waterfase tijdens de precipitatie van ACP is het fosfaatevenwicht:



De evenwichtsconstanten voor dit systeem zijn weergegeven in **tabel 1**.

**Tabel 1.** De evenwichtsconstanten van fosforzuur/water [7].

Evenwichtsconstante	Waarde	Eenheid
$K_1$	164.1	$\text{m}^3/\text{kmol}$
$K_2$	$1.58 \cdot 10^{-7}$	$\text{m}^3/\text{kmol}$
$K_3$	$2.33 \cdot 10^{-12}$	$\text{m}^3/\text{kmol}$

Hieruit blijkt dat bij hogere pH de evenwichten naar rechts verschuiven en de concentratie van het  $\text{PO}_4^{3-}$ -ion toeneemt. De drijvende kracht voor precipitatie van ACP, gedefinieerd als:

$$\beta = \ln \left[ \frac{(\text{Ca}^{2+})^3 \cdot (\text{PO}_4^{3-})^2}{K_{\text{ACP}}} \right] \quad 2.1$$

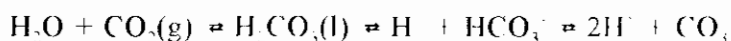
neemt dus ook toe met toenemende pH.

Indien de te behandelen waterstroom voldoende calcium bevat zal door pH-verhoging door middel van toevoeging van loog (bijvoorbeeld een geconcentreerde NaOH-oplossing) het fosfaat worden geprecipiteerd. Als de waterstroom niet voldoende calcium bevat zal  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in de vorm van een (verse) slurry, kalkmelk, worden toegevoegd.

De instelling van de fosfaatevenwichten in de waterfase is "momentaan" ten opzichte van de heterogene precipitatie van ACP.

De oplosbaarheid van de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -deeltjes in de slurry is echter beperkt, waardoor de oververzadiging in de korrelreactor in het algemeen lager en meer gespreid zal zijn. De oplosbaarheid van de kalkmelk is sterk afhankelijk van de bereidingswijze.

Omdat de gelijktijdige precipitatie van  $\text{CaCO}_3$  een verlaging van het rendement voor de fosfaatverwijdering tot gevolg kan hebben is het carbonaat-evenwicht ook van groot belang:



omdat verhoging van de pH ook hier een verschuiving van het evenwicht naar rechts tot gevolg heeft met als gevolg de precipitatie van  $\text{CaCO}_3$ . Indien het te behandelen water teveel



carbonaat bevat, wordt de stroom eerst aangezuurd, zodat bovenstaand evenwicht naar links verschuift, en vervolgens gestript met lucht, waarbij de  $\text{CO}_2$  als gas wordt afgevoerd.

### Fasendiagram calciumfosfaat

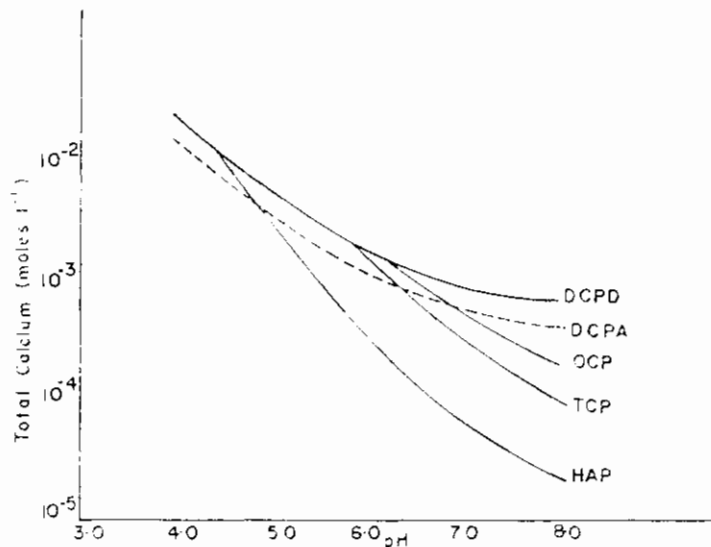
Van het systeem  $\text{Ca}/\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$  zijn 5 kristallijne fasen bekend (zie **tabel 2**).

**Tabel 2.** De kristallijne fasen van het systeem  $\text{Ca}/\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}$  en de thermodynamische oplosbaarheidproducten  $K_a$  [7] en van de amorfe fase ACP in de korrelreactor [2].

Naam	Afkorting	Formule	$K_a$
hydroxy apatiet	HAP	$\text{Ca}_5(\text{OH})\text{PO}_4$	$4.7 \cdot 10^{-61} \text{ (kmol/m}^3)^7$
tricalciumfosfaat	TCP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$1.20 \cdot 10^{-37} \text{ (kmol/m}^3)^5$
octacalciumfosfaat	OCP	$\text{Ca}_8(\text{PO}_4)_6 \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$	$1.25 \cdot 10^{-47} \text{ (kmol/m}^3)^8$
dicalciumfosfaat anhydraat	DCPA	$\text{CaHPO}_4$	$1.26 \cdot 10^{-7} \text{ (kmol/m}^3)^2$
dicalciumfosfaat dihydraat	DCPD	$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$2.49 \cdot 10^{-7} \text{ (kmol/m}^3)^2$
amorphous calciumfosfaat	ACP	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$3 \cdot 10^{-37} \text{ (kmol/m}^3)^5$

In de korrelreactor precipiteert amorf calciumfosfaat, ACP, dat *qua* chemische samenstelling veel lijkt op TCP, echter met een hogere oplosbaarheid:  $K_{a,\text{ACP}} = 3 \cdot 10^{-37} \text{ (kmol/m}^3)^5$ .

In **figuur 3** zijn de oplosbaarheden van de kristallijne fasen, als calciumconcentratie, weergegeven bij verschillende pH's (Opm: korrelreactor:  $\text{pH} < 7.5$ ). Uit deze figuur blijkt dat bij  $\text{pH} > 5$  HAP de thermodynamisch meest stabiele fase is.



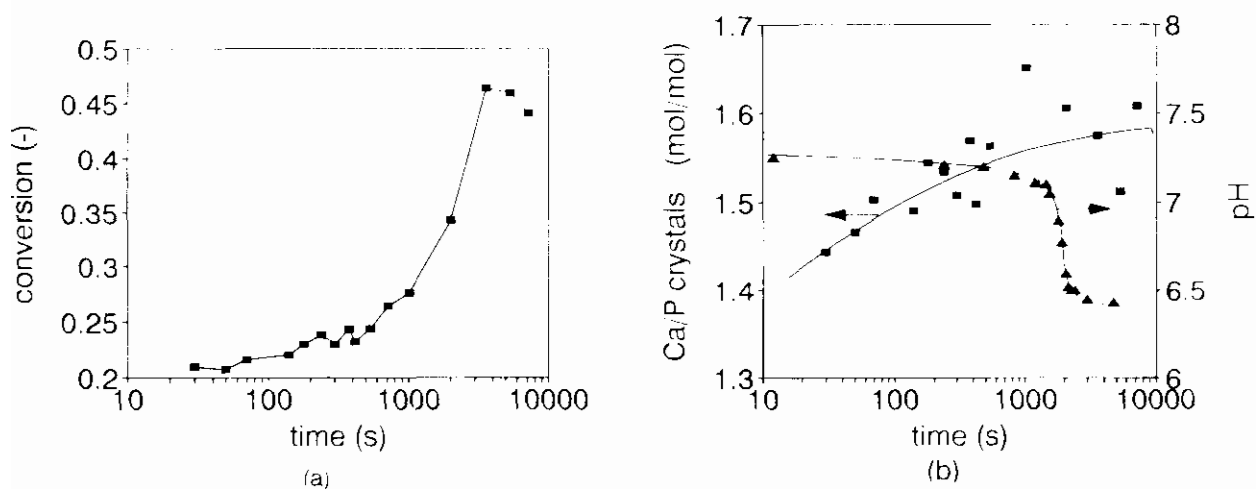
**Figuur 3.** Calcium concentraties en pH-waarden voor verzadigde oplossingen van de verschillende calciumfosfaat modificaties [6].

Volgens Ostwalds "rule of stages" zullen bij precipitatie echter eerst de beter oplosbare metastabiele fasen worden gevormd, die vervolgens kunnen transformeren in de meest stabiele.

Dit effect is i.h.a. goed waarneembaar in batch-processen, waarbij zij opgemerkt dat hierbij tegelijkertijd de pH daalt omdat het fosfaat evenwicht naar rechts ( $\text{PO}_4^{3-}$ -verbruik) verschuift. In **figuur 4** is het resultaat van een batch-precipitatie weergegeven. Na korte tijd bereikt de conversie een constant niveau om na ca  $10^3$  seconden verder te dalen. Tegelijkertijd veranderen ook de pH en de Ca/P-verhouding in het precipitaat.

De verklaring voor deze verschijnselen is als volgt:

- uit de sterke oververzadigde oplossing precipiteert eerst een metastabiele fase ( $\text{Ca/P} \approx 1.5$ ,  $\text{pH} \approx 7.2$ )
- als de oververzadiging ten opzichte van de metastabiele fase daalt, neemt de conversie snelheid af
- de trage kiemvorming van de stabiele fase, HAP, komt pas op gang als de oplossing (onder)verzadigd is ten opzichte van de metastabiele fase en na circa  $10^3$  s stijgen de conversie, de pH en de Ca/P verhouding weer verder totdat de oplosbaarheid van HAP wordt bereikt.



**Figuur 4.** De conversie (a) en de Ca/P-verhouding en de pH (b) tijdens de batch-precipitatie van calciumfosfaat. Beginconcentraties: P 1.5, Ca 4.48 en NaOH 2.86 mmol/l [2].

Aangezien de verblijftijd van de korrels duidelijk langer is dan  $10^3$  s, zou het mogelijk zijn dat het metastabiele ACP uiteindelijk omkristalliseert tot het stabiele HAP. Dit wordt echter in de praktijk niet waargenomen, waarschijnlijk doordat de oplossing voortdurend te sterk oververzadigd blijft ten opzichte van ACP en omkristallisatie via de vloeistoffase derhalve niet mogelijk is.

*Precipitatie: nucleatie, groei, agglomeratie en attritie*

Bij precipitatie uit een oververzadigde oplossing kunnen vier deelprocessen worden onderscheiden: nucleatie, moleculaire groei, agglomeratie en attritie.

Nucleatie of kiemvorming wordt ingedeeld in primaire homogene, primaire heterogene en secundaire nucleatie. Welke vorm domineert wordt voornamelijk bepaald door de oververzadiging. In het geval van precipitatie van ACP onder de condities in de korrelreactor zal (primaire) heterogene nucleatie overheersen. Een algemene vergelijking voor heterogene nucleatie is (zie Söhnel and Larson [5]):

$$J_{\text{nucl}} = A \cdot \exp[-B/\beta^n] \quad (\#/m^3 \cdot s) \quad 2.2$$

Bij slecht oplosbare mineralen, zoals ACP bij de pH waarbij de korrelreactor wordt bedreven, is B relatief groot. Dit heeft tot gevolg dat de heterogene nucleatie snelheid sterk afhankelijk is van de oververzadiging.

De tijdconstante voor nucleatie bij een gegeven oververzadiging  $\beta$  en een concentratie kiemen  $N_0$  ( $\#/m^3$ ) wordt gegeven door:

$$\tau_{\text{nucl}} = N_0 / \{A \cdot \exp[-B/\beta^n]\} \quad 2.3$$

Als een kiem is gevormd zal deze door moleculaire groei in omvang toenemen. De lineaire groeisnelheid is ook afhankelijk van de oververzadiging:

$$G = k_G \cdot \beta^n \quad (\text{m/s}) \quad 2.4$$

Doordat de orde n meestal 1 of 2 is, is de  $\beta$ -afhankelijkheid van de lineaire groeisnelheid geringer dan die van de heterogene nucleatie snelheid. In principe is het derhalve mogelijk om, bijvoorbeeld door verbetering van de meng-condities, de nucleatie te onderdrukken ten opzichte van de moleculaire groei door verlaging van de oververzadiging. Dit leidt vervolgens tot grotere deeltjes en minder fines.

De groeisnelheidsconstante,  $k_G$ , is afhankelijk van de "concentrering" die optreedt tijdens het precipitatie proces:

$$k_G \propto c_{p,i} / c_{p,s} \quad 2.5$$

Doordat de concentratie P in de vloeistof,  $c_{p,i}$ , veel lager is dan die in het precipitaat,  $c_{p,s}$ , zal de lineaire groeisnelheid, zelfs bij hoge oververzadigingen, klein zijn:  $G \approx 10^{-9} - 10^{-11}$  m/s. Ter vergelijking: bij (indampings)kristallisatie van NaCl is  $c_{p,i} / c_{p,s} \approx 0.1$  en  $G \approx 10^{-7}$  m/s.

De tijdconstante voor moleculaire groei kan op verschillende manieren worden gedefinieerd afhankelijk van de doelstelling van het proces: conversie of deeltjesgrootte. Aangezien in de korrelreactor het doel is het rendement te verhogen - o.a. door moleculaire groei aan de ACP-laag op de korrel - en deze conversie wordt beschreven door:

$$dc_{\text{ACP}}/dt = \rho_{\text{ACP}} \cdot G \cdot S_{\text{max}} \cdot (1-\epsilon)/\epsilon \quad 2.6$$

is de meest zinnige definitie:

$$\tau = \left[ \rho_p \cdot G \cdot S_{\text{max}} \cdot (1 - \epsilon) / (\epsilon \cdot c_{\text{p,0}}) \right]^{-1} \quad 2.7$$

Hierin is  $c_{\text{p,0}}$  de fosfaatconcentratie in  $\text{kg ACP/m}^3$  en  $c_{\text{p,0}}$  de fosfaatconcentratie in de voeding (na verdunning met de loogstroom).

Er bestaat nog een andere manier waarop de deeltjesgrootte toe kan nemen, nl. door agglomeratie van fines met de korrels. Het is in de praktijk echter moeilijk om een onderscheid te maken met het tegenovergestelde proces: attritie. Vandaar dat het nuttig is om het agglomeratie proces te beschouwen als het netto-resultaat van agglomeratie en attritie.

Om agglomeratie te bevorderen zijn drie zaken van belang:

- de deeltjes zullen door menging met elkaar in botsing moeten worden gebracht terwijl voorkomen dient te worden dat ze (voortijdig) door attritie weer uit elkaar vallen
- een lage zeta-potentiaal van de aggregerende deeltjes zal de afstotende werking tussen de gelijk geladen deeltjes verlagen en de agglomeratie snelheid verhogen. De zeta-potentiaal van ACP wordt in belangrijke mate bepaald door de pH van de oplossing.
- de agglomeratie is effectiever als er in een oververzadigde oplossing wordt gewerkt doordat de moleculaire groei fungeert als "lijm" en de attritie onderdrukt. In eenvoudigste benadering is de agglomeratie snelheid lineair afhankelijk van de oververzadiging te stellen.

Deze overwegingen hebben geleid tot de volgende semi-empirische vergelijking voor de netto-agglomeratie snelheid voor de ACP-deeltjes naar de zandkorrels:

$$dN_{\text{ACP}}/dt = J_{\text{coll}} \cdot B \cdot N_{\text{sand}} \cdot N_{\text{ACP}} \cdot \beta \quad (\#/m^3 \cdot s) \quad 2.8$$

hierin is  $J_{\text{coll}}$  de botsings frequentie tussen de ACP-deeltjes en de zandkorrels,  $B$  de efficiëntie factor van de botsingen,  $N_{\text{sand}}$  en  $N_{\text{ACP}}$  de concentratie zandkorrels resp. ACP-deeltjes ( $\#/m^3$ ) en  $\beta$  de oververzadiging.

De botsingsfrequentie,  $J_{\text{coll}}$  en de efficiëntie factor,  $B = B_0 \cdot (\epsilon/\epsilon_0)^x$ , zijn beide afhankelijk van de energie dissipatie,  $\epsilon$ , ( $\text{W/kg}$ ).

Theoretisch geldt:  $J_{\text{coll}} \propto \epsilon^{1/3}$

Experimenteel blijkt:  $B \propto \epsilon^{1/3}$

Zodat de netto snelheid waarmee de ACP-deeltjes aggregeren omgekeerd evenredig is met de in het korrelbed gedissipeerde energie  $\epsilon$ .

Bij constante botsingsfrequentie, agglomeratie efficiëntie, korrelconcentratie en oververzadiging kan de agglomeratie vergelijking worden geïntegreerd:

$$N_{\text{ACP}} = N_{\text{ACP},0} \cdot \exp[-J_{\text{coll}} \cdot B \cdot N_{\text{sand}} \cdot \beta \cdot t] = N_{\text{ACP},0} \cdot \exp[-t/\tau_{\text{agg}}] \quad 2.9$$

Blijkbaar is de tijdconstante voor agglomeratie gelijk aan:

$$\tau_{\text{agg}} = [J_{\text{coll}} \cdot B \cdot N_{\text{sand}} \cdot \beta]^{-1} \quad 2.10$$

## Menging

Precipitatie wordt, evenals vele homogene reacties, bewerkstelligd door het mengen van twee of meer reagens stromen. Als de reactieprocessen traag zijn ten opzichte van het mengproces of als er slechts één deelproces optreedt is de menging in het algemeen niet van groot belang voor de conversie of de selectiviteit. De reactor kan dan worden gemodelleerd als een ideaal gemengde reactor, een ideale propstroom reactor of een eenvoudig stelsel van ideale reactoren. Als echter meerdere competitieve (reactie)processen tegelijkertijd verlopen, zoals nucleatie, agglomeratie en moleculaire groei, met verschillende tijdconstanten, die in dezelfde orde grootte liggen van de tijdconstanten voor menging, dan zal de mate van menging direct invloed hebben op de eigenschappen van het te precipiteren produkt.

Bij de menging in reactoren wordt tegenwoordig meestal onderscheid gemaakt tussen drie vormen van menging:

- macro-menging op de macroscopische schaal van de reactor
- meso-menging in de "vlam" van de reagens invoer(en)
- micro-menging op de microscopische schaal van de turbulente wervels

De macro-menging is de menging op de schaal van de reactor. Bij een geroerd vat is de macro-meng tijd bijvoorbeeld de inwendige recirculatielijktijd die wordt bepaald door het pompdebiet van de roerder,  $\Phi_{\text{rec}}$  en het volume van het vat:

$$\tau_{\text{macro}} = V/\Phi_{\text{rec}} \quad 2.11$$

Bij de korrelreactor is er sprake van een uitwendige recirculatiestroom die dient om het rendement van de fosfaatverwijdering te verhogen.

Door macro-menging wordt de voedingsstroom verdund met de al gedeeltelijk uitgereageerde recirculatiestroom. In precipitatieprocessen wordt deze methode toegepast om de oververzadiging te verlagen en aldus de nucleatie te onderdrukken ten opzichte van de moleculaire groei.

Om chemische processen daadwerkelijk te laten verlopen is het noodzakelijk om menging op moleculair niveau te realiseren. Dit gebeurt in twee stappen:

a. Door middel van ingeroerd of gedissipeerd vermogen,  $\varepsilon$  ( $\text{W/kg}\cdot\text{m}^2/\text{s}^3$ ), wordt de grootte van de niet gemengde wervels gereduceerd tot de Kolmogorov schaal:

$$\lambda_K = (\nu/\varepsilon)^{1/4} \quad 2.12$$

waarbij  $\nu$  ( $\text{m}^2/\text{s}$ ) de kinematische viscositeit van de vloeistof is. Een typische waarde voor de Kolmogorov lengte voor water ( $\nu_{\text{water}} = 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ ) in een geroerd vat of in een wervelbed op enige afstand van de inlaatnozzle ( $\varepsilon = 0.1 \text{ W/kg}$ ) is  $\lambda_K = 56 \mu\text{m}$ .

b. Vervolgens treedt door diffusie de moleculaire micro-menging op met als tijdconstante:

$$\tau_{\text{micro}} = \lambda_K^2/(12D) = (\nu/\varepsilon.D)^{1/2}/12 \quad 2.13$$

met een moleculaire diffusiecoëfficiënt voor water van  $D = 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$  betekent dit een micromengtijd in het wervelbed op voldoende afstand van de inlaatnozzle van  $\tau_{\text{micro}} = 0.26$  seconde.

In de onmiddellijke nabijheid van de nozzles is de energie dissipatie hoger,  $\varepsilon = 1 \text{ W/kg}$ , wat leidt tot  $\lambda_K = 32 \mu\text{m}$  en  $\tau_{\text{micro}} = 0.083$  seconde.

Verdere verhoging van het ingeroerd of gedisperseerd vermogen boven  $1 \text{ W/kg}$  leidt nauwelijks tot verkleining van de Kolmogorov schaal.

Tenslotte is het vaak van belang om meso-menging bij de inlaat van de reactor apart te beschouwen, omdat hier condities kunnen voorkomen die sterk afwijken van de rest van de reactor. Als twee reagens stromen A en B met elkaar worden gemengd is het te verwachten dat de oververzadiging,  $\beta$ , bij de beide invoernozzles hoog zal zijn. Hierbij dient te worden opgemerkt dat dit niet geldt in de onmiddellijke nabijheid van de nozzles A en B, omdat hier de reagentia B respectievelijk A zullen ontbreken. Hierdoor zal een vlam ontstaan, die relatief "koud" is in het hart wegens het ontbreken van "zuurstof" en een maximum aan reactiviteit zal vertonen op enige afstand van de inlaat.

Het verschijnsel meso-menging is van groot belang voor opschaling van reactoren en een handzame definitie voor de tijdsconstante voor mesomenging is de gemiddelde verblijftijd van de reagentia in de vlam:

$$\tau_{\text{meso}} = x_{\text{react}} / v_{\text{meso}} = V_{\text{me}} / \Phi_{\text{react}} \quad 2.14$$

Hoewel de benadering van de mengproblematiek met behulp van macro-, meso- en micro-menging veel inzicht kan verschaffen in een gegeven proces is het zelfs voor tamelijk eenvoudige parallele processen niet eenduidig (zie bijvoorbeeld Westerterp *et al* [4]) hoe de consequenties van de menging dienen te worden vertaald naar een kwantitatieve modelbeschrijving.

### *Tijdsconstanten*

In **tabel 3** zijn de tijdsconstanten van de verschillende deelprocessen en verschijnselen weergegeven.

Het doel van deze benadering van gecompliceerde processen, waar menging een rol in speelt, is vereenvoudiging van de modellering. Als een reactieproces bijvoorbeeld traag is ten opzichte van menging dan is de modellering sterk te vereenvoudigen doordat de effecten van menging kunnen worden verwaarloosd. Omgekeerd zal voor zeer snelle processen de reactiesnelheid volledig worden beheerst door de (micro)menging.

Bij de precipitatie van ACP in de korrelreactor, waar nucleatie, moleculaire groei en agglomeratie dominante precipitatie-processen zijn, is het niet goed mogelijk de interferentie tussen meng- en precipitatie-processen te analyseren. Een vereenvoudigde modelbeschrijving is dan ook niet goed mogelijk.

Een alternatief voor de kwalitatieve benadering met tijdsconstanten is de modellering van het complexe systeem van precipitatie en menging door middel van een numerieke beschrijving van de complete set van deelmodellen met behulp van een *Computational Fluid Dynamics* (CFD-) pakket (zie [2] en par. 4).

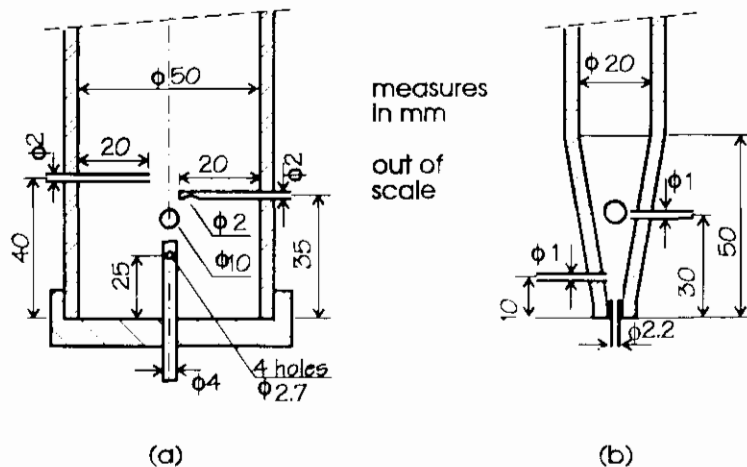
**Tabel 3.** Een overzicht van de verschillende precipitatie- en meng-processen in de korrelreactor met de bijbehorende tijdschalen.

Proces	Symbool	Tijdschaal (s)	
		nozzle	bed
instelling chemisch evenwicht	$\tau_{eq}$	$\approx 0$	
afbouw oververzadiging	$\tau_D$ (exp)	$10^1$	
nucleatie	$\tau_{nuc} = N_i / \{A \cdot \exp[-B/\beta^2]\}$	?	?
moleculaire groei voor conversie	$\tau_G = \varepsilon \cdot c_{ACF} / [\rho_{ACF} \cdot G \cdot S_{rand} \cdot (1-\varepsilon)]$	$10^{11}$	$\approx 0$
agglomeratie	$\tau_{agg} = [J_{coll} \cdot B \cdot N_{rand} \cdot \beta]^2$	$10^6$	$10^1$
verblijftijd water	$\tau_{liq} = V/\Phi$	$2 \cdot 10^5$	
verblijftijd korrels	$\tau_{rand} = V/\Phi_{rand}$	$10^6 - 10^7$	
micro menging	$\tau_{micro} = (v/\varepsilon D^2)^{1/2} / 12$	$10^1$	$10^3$
meso menging	$\tau_{meso} = x_{meso} / v_{meso}$	$5 \cdot 10^{12}$	
macro menging	$\tau_{macro} = V/\Phi_{rev}$	$10^3 - 2 \cdot 10^2$	

? een schatting van de tijdconstante voor nucleatie is niet goed mogelijk doordat de conversie van calciumfosfaat in de korrelreactor zo snel is dat deze altijd menging gelimiteerd is.

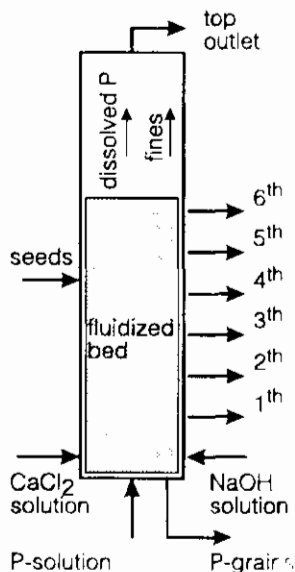
### 3. Experimentele opzet van het onderzoekprogramma [2; Hfdst 2,7]

Bij het onderzoek naar de effecten van de chemische samenstelling van het influent is gebruik gemaakt van twee korrelreactoren met een inwendige diameter van 0.05 en 0.02 m, een totale reactorlengte van 2.1 m en een geëxpandeerde bedhoogte van  $\pm 1$  m. In **figuur 5** is het inlaatgedeelte van de gebruikte korrelreactoren gedetailleerd weergegeven.

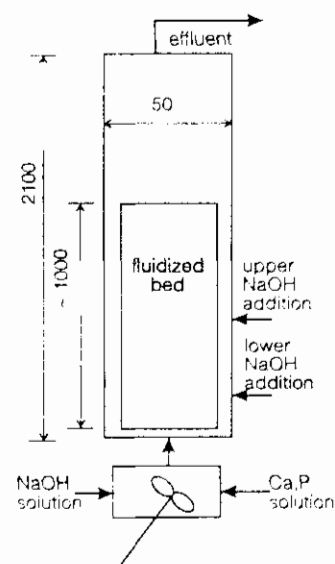


**Figuur 5.** Details van het inlaatgedeelte van de gebruikte korrelreactoren. a. reactordiameter = 0.05 m en b. reactordiameter = 0.02 m.

Om het defosfateringsproces te kunnen volgen over de hoogte van de reactor zijn er in de wand 6 monsternamenpunten aangebracht met een onderlinge afstand van 0.1 m (**figuur 6**). Bij het onderzoek naar de effecten van agglomeratie en de optimalisering van de rendement is gebruik gemaakt van de 0.05 m reactor uitgebreid met een zogenaamde voormengkamer en een tweede loogdosering op 0.35 m van de bodem (zie **figuur 7**).



**Figuur 6.** Korrelreactor met 6 monsternamenpunten op onderling afstand van 0.1 m.



**Figuur 7.** Korrelreactor met voormengkamer en dubbele loogdosering. Maten in mm. Niet op schaal.



In **Tabel 5** wordt een globaal overzicht gegeven van de standaard condities, waarbij het onderzoek is verricht en de range waarbinnen deze condities zijn gevarieerd.

**Tabel 5.** De condities waarbinnen de procesparameters zijn gevarieerd en die voor het standaard experiment

Proces parameter	Range	Standaard	Eenheid
P-concentratie influent	0.5-3.2*10 <sup>-3</sup>	1.6*10 <sup>-4</sup>	kmol/m <sup>3</sup> (mg/l)
Ca/P-verhouding influent	1-5	3	kmol/kmol
pH effluent	7-11	8	-
CO <sub>2</sub> -concentratie influent	0-5*10 <sup>-3</sup>	< 1*10 <sup>-3</sup>	kmol/m <sup>3</sup>
Mg/P-verhouding influent	0-2	0	kmol/kmol
Reactor diameter	0.05 of 0.02	0.05	m
Bedhoogte (geëxpandeerd)	0.5-1.5	1	m
Zand diameter	100-300;200-600	200-600	µm
Superficiële snelheid	20-70	40	m/hr
Inlaat snelheid influent	1	1	m/s
Aantal loogdoseringen	1 of 2	1	-

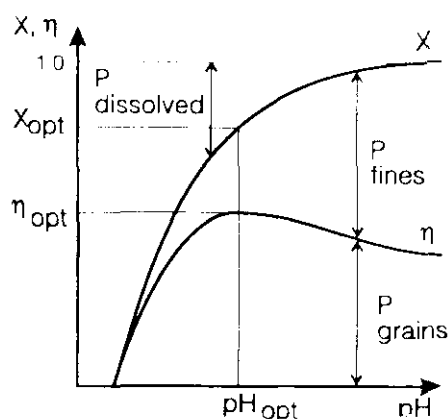
#### 4. Resultaten van het flankerend onderzoek [2; Hfdst. 2, 3, 4, 5, 6, 7]

Chemie (Ca, P, Mg, CO<sub>3</sub>, pH, ...): [2; Hfdst. 2]

Het fosfaat in het influent kan de korrelreactor in principe op drie verschillende manieren de korrelreactor verlaten :

- als ACP op de korrel via de korrel-aftap aan de bodem van de korrelreactor, P<sub>grains</sub>
- als ACP in de vorm van fines via de overloop, P<sub>fines</sub>
- als opgelost fosfaat via de overloop, P<sub>dissolved</sub>

In **figuur 8** is kwalitatief aangegeven hoe de drie P-fracties (P<sub>grains</sub>, P<sub>fines</sub> en P<sub>dissolved</sub>), de conversie ( $X = P_{fines} + P_{dissolved}$ ) en het fosfaatverwijderingsrendement ( $\eta = P_{grains}$ ) afhangen van de pH. Bij pH = pH<sub>opt</sub> is het rendement optimaal.



**Figuur 8.** Het rendement,  $\eta$ , en de conversie,  $X$ , als functie van de pH. Bij pH<sub>opt</sub> is het rendement optimaal.

De belangrijkste resultaten van het onderzoek naar de effecten van de chemische samenstelling van het influent zijn:

- 1 De fosfaatverwijdering heeft globaal een optimaal rendement van 50%. Hiervoor is een conversie nodig van 50-65% in afwezigheid van magnesium en carbonaat ionen en van 80-95% als er wel Mg en CO<sub>3</sub> in het influent aanwezig zijn. De pH voor optimaal rendement varieert tussen 7.5 en 9 en de optimale Ca/P-verhouding is 3 kmol/kmol.
- 2 Het optimale rendement daalt met toenemende P-concentratie in het influent van 56% bij P<sub>int</sub> = 0.5 · 10<sup>-3</sup> kmol/m<sup>3</sup> (17 mg P/l) tot 42% bij P<sub>int</sub> = 1.6 · 10<sup>-3</sup> kmol/m<sup>3</sup> (50 mg P/l).
- 3 Bij een pH van 7 of hoger precipiteert een amorf calciumfosfaat, met de chemische formule Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> en een oplosbaarheids product van 3 · 10<sup>-27</sup> kmol<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> (gebaseerd op activiteiten). Bij een pH van 6 of lager (inlaatconcentraties hoger dan 100 mg P/l) precipiteert CaHPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O (dicalciumfosfaat dihydraat).
- 4 De grenswaarden waarboven verstoring van de werking van de korrelreactor optreedt zijn voor carbonaat een concentratie van 1.8 · 10<sup>-3</sup> kmol/m<sup>3</sup> en voor magnesium een molaire verhouding Mg/P = 1.6 kmol/kmol.
- 5 In de aanwezigheid van magnesium ionen en bij lage calciumconcentraties treedt coprecipitatie van Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · 22H<sub>2</sub>O op, als Mg/P > 1.6 kmol/kmol en Ca/P < 0.8 kmol/kmol.

- 6 In de aanwezigheid van magnesium, carbonaat én een Ca/P-verhouding  $< 0.8$  kmol/kmol vindt co-precipitatie van  $MgCa(CO_3)_2$  plaats. Dit heeft een sterk negatief effect op de defosfaterings efficiëntie.
- 7 Tijdens de opstartperiode neemt de aanvankelijk lage efficiëntie voor P-verwijdering continu toe, totdat een 'quasi steady state' waarde wordt bereikt, als de korrels onder in de reactor zijn bedekt met een fosfaatlaag van ongeveer  $2 \mu m$ .
- 8 Aan de uitgang van de korrelreactor is de conversie vrijwel compleet. De conversie kan dan ook worden beschreven met de condities van het influent in combinatie met de chemische evenwichten.

#### *Fluidisatie; [2; Hfdst. 5]*

Aangezien de korrelreactor een wervelbed is, dienen ook de condities ten aanzien van de fluidisatie te worden geoptimaliseerd. Hierdoor kan het P-gehalte van de afgetapte korrels worden verbeterd, het specifiek oppervlak van de korrels worden gemaximaliseerd en de aanwezigheid van "kaal" zand bij de bodem van de reactor worden verminderd.

De belangrijkste procesparameters en -verschijnselen die samenhangen met de fluidisatie zijn:

- de combinatie van de superficiële vloeistofsnelheid en de diameter en dichtheid van het gebruikte zand.
- de segregatie en menging van zandkorrels op macroscopische schaal in axiale richting; doordat de dichtheden van de laag ACP en van het zand verschillen kunnen tijdens de aangroei van de ACP-laag gecompliceerde segregatie- en meng-verschijnselen optreden

De volgende fluidisatie eigenschappen zijn waargenomen in de korrelreactor:

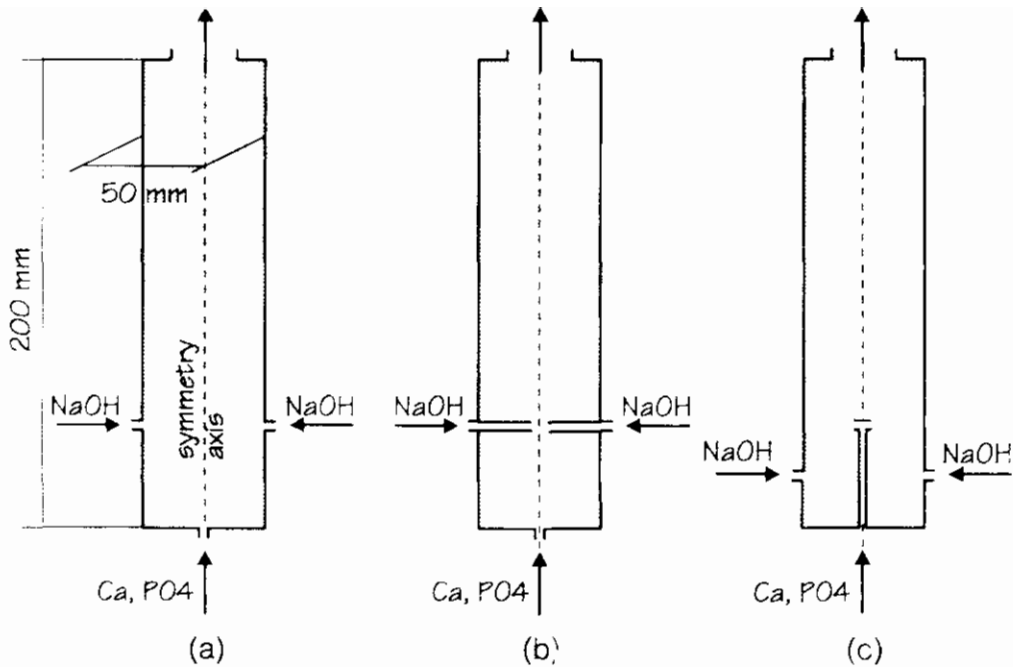
1. Fluidisatie van (kale) zandkorrels in de grootte klasse  $0.1-0.3$  mm en  $0.2-0.6$  mm leiden beide tot vrijwel volledige segregatie, waarbij de grotere deeltjes onderin de reactor verblijven.
2. Terwijl de calciumfosfaat laag aangroeit op de korrels neemt de axiale menging van de aanvankelijk gesegregeerde korrels toe.
3. Zand met een brede deeltjesgrootte verdeling leidt tot sterkere segregatie dan zand met een smalle verdeling.
4. De verdeling van de verschillende, gesegregeerde lagen over de reactor gebeurt dusdanig dat de potentiële energie van het systeem wordt geminimaliseerd. Dit betekent dat de dichtheid van het bed (de gemiddelde dichtheid van de korrels en de vloeistof) afneemt met de hoogte. Dit (ont)menggedrag kan modelmatig worden beschreven [2].
5. De ACP laag op de korrels is microporeus en heeft een dichtheid van  $2000 \pm 200$  kg/m<sup>3</sup>.

#### *Menging; [2; Hfdst. 6]*

Modellering van precipitatie en menging met behulp van Computational Fluid Dynamics.

De ontwikkeling van de CFD-ondersteunde beschrijving van precipitatie is nog zeer beperkt en met nadruk wordt dan ook gesteld dat dit slechts een eerste aanzet is. In de hier gekozen modellering zijn enkele vereenvoudigingen doorgevoerd, zo is onder andere afgezien van de effecten van agglomeratie en is de situatie in afwezigheid van zandkorrels gemodelleerd. Desondanks wordt het inzicht in het precipitatie proces sterk vergroot.

In **figuur 9** zijn de drie nozzle-configuraties weergegeven die zijn gesimuleerd: a. waterstroom verticaal/centraal & loogstroom horizontaal/wand, b. waterstroom verticaal/centraal & loogstroom horizontaal/centraal en c. waterstroom horizontaal/centraal & loogstroom horizontaal/wand.



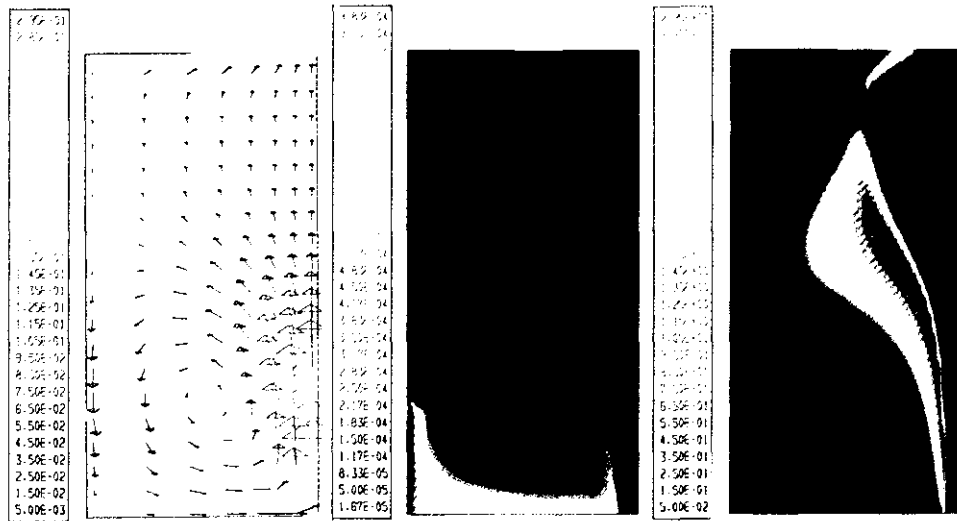
**Figuur 9.** De drie gesimuleerde nozzle-configuraties. a. water verticaal/centraal en loog horizontaal/wand, b. idem met loog centraal en c. als a met water horizontaal.

De **figuren 10, 11 en 12** geven de effecten weer van de gekozen configuratie op:

- de lokale vloeistofsnelheden,
- de concentratieverdeling van de niet reagerende Na<sup>-</sup>ionen,
- de vorm van de oververzadigings"vlam",
- de verdeling van de deeltjesconcentratie,  $N$  (#/m<sup>3</sup>), in de reactor,
- de verdeling van de kristal massa,  $X$  (kg/kg) in de reactor en
- de gemiddelde deeltjesgrootte.

De belangrijkste resultaten van deze modellering zijn:

- de feitelijke precipitatie vindt plaats in slechts een klein gedeelte van de korrelreactor
- de oververzadigingsvlam ontstaat bij de P-toevoer en niet bij de veel geconcentreerdere NaOH-toevoer
- er ontstaan grote zones waar de precipitatiesnelheid (kg/m<sup>3</sup>.s) te verwaarlozen (zelfs negatief) is en
- injecteren van de loog direct in de P-stroom (config. 2) kan leiden tot relatieve verhoging van de nucleatie



$|u|_{\max} = 0.3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

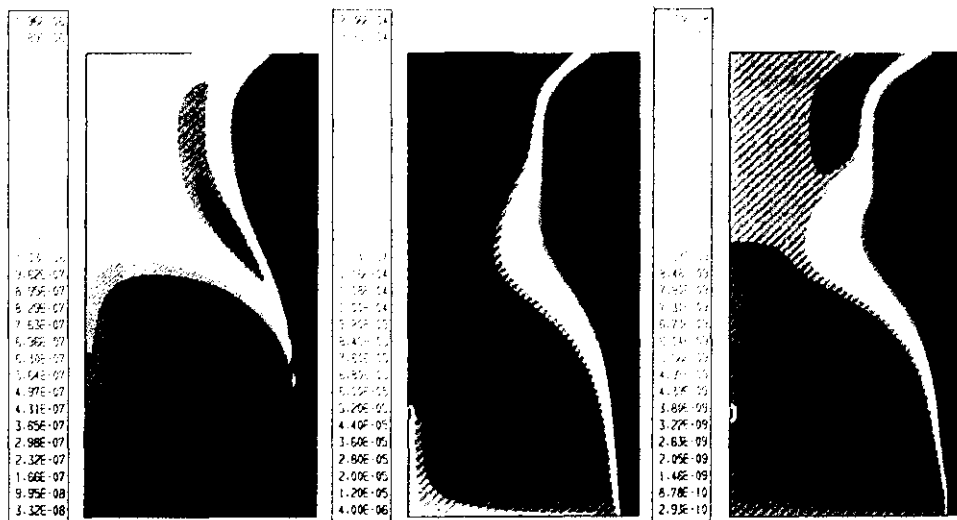
(a)

$X_{\text{Na,max}} = 55 \cdot 10^{-4} \text{ kg/kg}$

(b)

$\beta_{\max} = 2.98$

(c)



$N_{\max} = 2.0 \cdot 10^{16} \# \cdot \text{m}^{-3}$

(d)

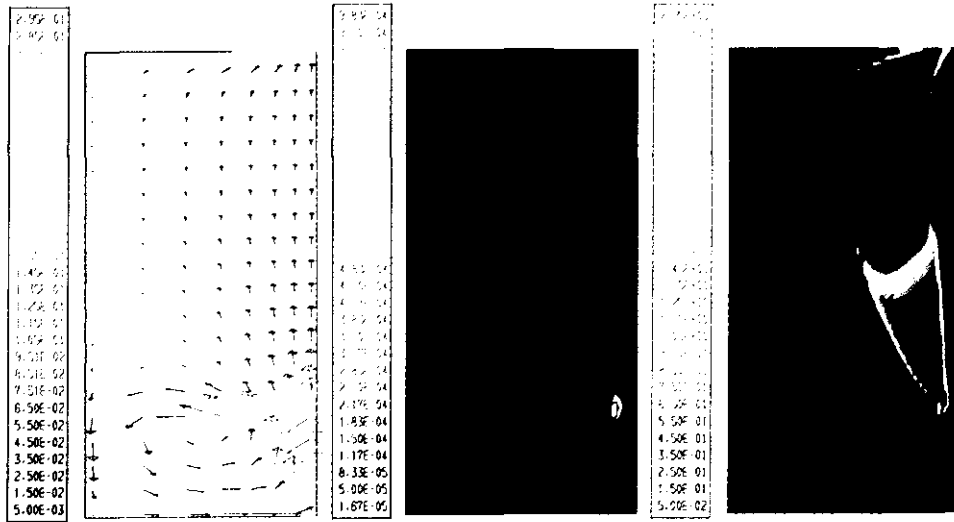
$X_{\text{cryst,max}} = 2.43 \cdot 10^{-4} \text{ kg/kg}$

(e)

$d_{\text{avg,max}} = 1.8 \cdot 10^{-8} \text{ m}$

(f)

**Figuur 10.** Loogdosering aan de wand. a. snelheid, b. Na -concentratie, c. oververzadiging, d. deeltjes-concentratie, e. massafractie deeltjes en f. deeltjesgrootte



$$|u|_{\max} = 0.3 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

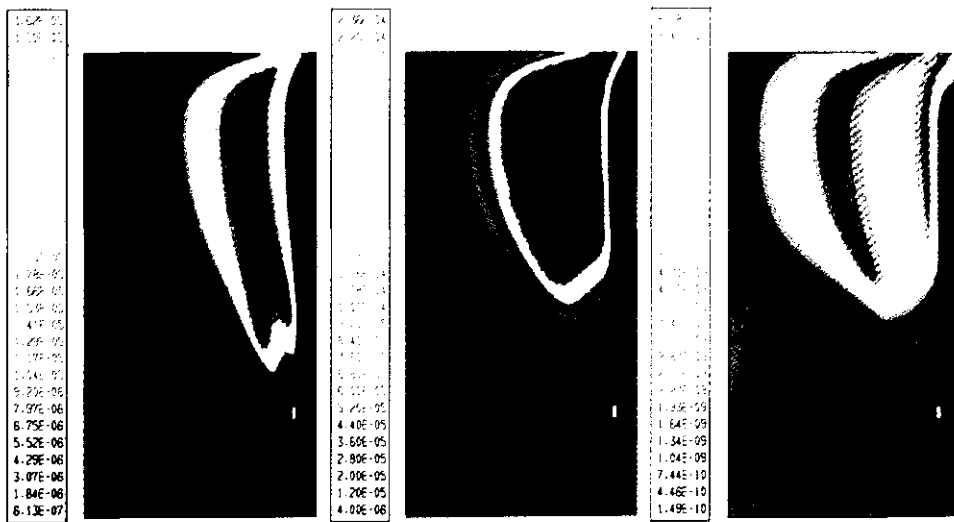
(a)

$$X_{\text{Na},\max} = 55 \cdot 10^{-4} \text{ kg/kg}$$

(b)

$$\beta_{\max} = 3.06$$

(c)



$$N_{\max} = 3.7 \cdot 10^{17} \# \cdot \text{m}^{-3}$$

(d)

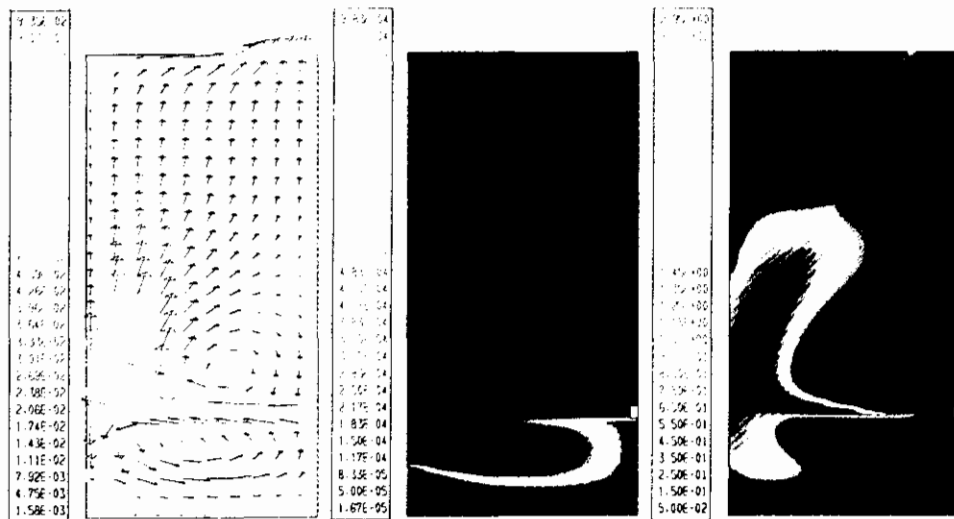
$$X_{\text{cryst},\max} = 2.43 \cdot 10^{-4} \text{ kg/kg}$$

(e)

$$d_{\text{avg},\max} = 0.9 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

(f)

**Figuur 11.** Loogdosering centraal. a. snelheid, b. Na -concentratie, c. oververzadiging, d. deeltjes-concentratie, e. massafractie deeltjes en f. deeltjesgrootte



$u_{\max} = 0.1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$

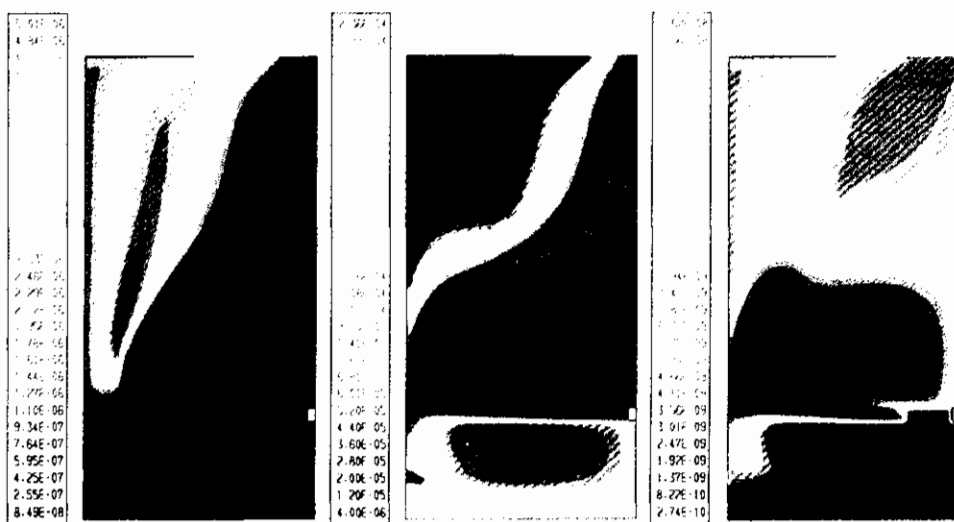
(a)

$X_{\text{Na},\max} = 55 \cdot 10^{-4} \text{ kg/kg}$

(b)

$\beta_{\max} = 3.00$

(c)



$N_{\max} = 5.1 \cdot 10^{16} \# \cdot \text{m}^{-3}$

(d)

$X_{\text{cryst},\max} = 2.43 \cdot 10^{-4} \text{ kg/kg}$

(e)

$d_{\text{avg},\max} = 1.6 \cdot 10^{-8} \text{ m}$

(f)

**Figuur 12.** Waterdosering horizontaal. a. snelheid, b.  $\text{Na}^+$ -concentratie, c. oververzadiging, d. deeltjes-concentratie, e. massafractie deeltjes en f. deeltjesgrootte

In **tabel 4** worden bovendien de eigenschappen van het produkt in het effluent (alle ACP verlaat de reactor aan de bovenzijde!) met elkaar vergeleken en met de gesimuleerde resultaten van de propstroomreactor met volledig gemengde voeding, PFR, en de ideaal geroerde reactor, MSMPR.

**Tabel 4.** Een vergelijking van de eigenschappen van het effluent voor de 3 reactorconfiguraties, de MSMPR en de PFR.  $d_{\text{prod,PFR}} = 7 \times 10^{-7}$  m.

Reactor Config.	Conf. 1	Conf. 2	Conf. 3	MSMPR	PFR
conversie	0.57	0.72	0.83	0.93	1.00
$d_{\text{prod}}/d_{\text{prod,PFR}}$	2.3	1.2	2.1	10.0	1
$c.v._{\text{prod}}$	2.4	1.6	1.7	1.0	1.5

De belangrijkste conclusies uit de modellering van de menging met betrekking tot het produkt zijn:

- de conversie, gemiddelde deeltjesgrootte en de variantie coëfficiënt van de verdeling zijn gevoelig voor de nozzle configuratie. Dit betekent dat door aanpassing van het reactor ontwerp deze produkteigenschappen in principe kunnen worden verbeterd.
- door gelimiteerde macro-menging kan een gedeelte van de P-stroom ongereageerd de reactor verlaten (config. 1). Opmerking: dit verschijnsel zal in de korrelreactor niet snel optreden, doordat de zandkorrels de schijnbare viscositeit verhogen, waardoor de impuls van de P-stroom sneller dissipeert
- de deeltjesgrootte verdeling lijkt meer op die van de ideale PFR, dan op die van de ideale MSMPR.

#### *Precipitatie kinetiek; [2, Hfdst. 4, 7]*

De belangrijkste semi-empirische vergelijkingen specifiek voor de kinetiek van ACP-precipitatie in de korrelreactor zijn:

Heterogene nucleatie:

$$J = 10^{35} \cdot \exp(-54/\beta^2) \quad (\#/m^3/s) \quad 4.1$$

Moleculaire groei:

$$\begin{array}{ll} \text{bij nozzle:} & G \sim 10^8 \quad (\text{m/s}) \\ \text{in het fluide bed:} & G < 10^9 \quad (\text{m/s}) \end{array} \quad 4.2$$

Effectieve agglomeratie fines-korrels:

$$dN/dt = C \cdot \varepsilon^{0.2} \cdot \beta \quad (\#/m^3 \cdot s) \quad 4.3$$



### *Optimalisering van het fosfaatverwijderings rendement; [2; Hfdst. 3, 7]*

De studie naar de elementaire processen in de korrelreactor en de daarbij behorende tijdschalen heeft geleid tot het onderstaande beeld van de werking van de korrelreactor:

Door de snelle kinetiek van de calciumfosfaat precipitatie wordt een groot gedeelte van het fosfaat dat de korrelreactor binnenkomt omgezet onderin het bed (~ 10 s). Deze kleine, primaire deeltjes worden met de omhoog stromende vloeistof meegevoerd. Tijdens dit transport worden ze door agglomeratie afgevangen op de met fosfaat bedekte zandkorrels in het bed (~ 100 s). Op deze manier draagt agglomeratie voor 60% bij aan het totale defosfateringsrendement, terwijl de resterende 40% wordt verwijderd door moleculaire groei. De mengcondities in de reactor spelen een belangrijke rol, zowel bij de vorming van de primaire deeltjes als bij de agglomeratie van deze primaire deeltjes op de zandkorrels.

Getracht is het fosfaatverwijderingsrendement te optimaliseren door de aandacht te richten op het agglomeratie proces. Uit vergelijking 4.3 blijkt dat de agglomeratie kan worden bevorderd door de energie dissipatie laag en de oververzadiging hoog cq in stand te houden. Dit werd bereikt door de volgende maatregelen:

- een lage inlaatsnelheid bij de nozzle (~ 0.8 m/s of minder) om de dissipatie van de kinetische energie onderin de reactor laag te houden
- een lage superficiële vloeistofsnelheid (30 m/hr) en een kleine diameter van de zandkorrels (100-300  $\mu\text{m}$ ) om de energie dissipatie te verlagen die nodig is om het bed te fluidiseren. De toename in het rendement maakt het verlies aan doorzet meer dan goed. Bovendien leidt fijner zand tot een hoger specifiek oppervlak en op die manier ook tot een verbetering van zowel de agglomeratie als de moleculaire groei.
- loogtoevoer door middel van twee nozzles die boven elkaar zijn gepositioneerd. Ten gevolge van het precipitatieproces neemt de oververzadiging snel af in axiale richting (tijdconstante ~ 10 s). Door het plaatsen van meerdere looglanzen in axiale richting wordt het  $\beta$ -profiel opgerekt.

De combinatie van bovenstaande maatregelen heeft ertoe geleid dat het "single-pass" fosfaatverwijderingsrendement toegenomen is van 50% tot 80%.

## **5. Aanbevelingen**

In deze paragraaf zullen een aantal punten aan de orde worden gesteld die van belang zijn bij het ontwerp en de bedrijfsvoering van de korrelreactor.

### *Recirculatie, getrapte loogdosering en mengintensiteit*

Bij optimalisering van het defosfateringsrendement van de korrelreactor met behulp van de pH blijkt het maximale "single-pass" rendement beperkt te zijn tot ca 50%. Dit niveau blijkt zelfs na intensief onderzoek niet of nauwelijks te verhogen.

Aangezien een hoger totaal rendement vereist wordt, kan het effluent van de korrelreactor worden gerecirculeerd om de vereiste defosfatering te bereiken. Dit heeft tot gevolg dat de diameter van de korrelreactor dienovereenkomstig toeneemt.

Omdat bij defosfatering in de sliblijn het effluent van de korrelreactor wordt teruggevoerd naar de anaerobe/aerobe tanks zal de defosfateringseis hier lager kunnen zijn. Of het "single-pass" rendement van 50% optimaal is, hangt af van de effecten van eventuele recirculatie op de werking van het biologische gedeelte en is vooralsnog niet duidelijk.

Een alternatief voor recirculatie is loogdosering op verschillende hoogtes in de korrelreactor

Uit het flankerend onderzoek is naar voren gekomen dat dit een aanzienlijk effect op het "single-pass" rendement kan hebben.

***Het verdient aanbeveling om getrapte loogdosering in de praktijk uit te testen.***

In het algemeen dient de mengintensiteit (lokale energie-dissipatie) te worden onderdrukt, omdat de tijdconstante voor conversie zeer klein is (minder dan 1 s), zodat intensieve menging niet effectief is om nucleatie te onderdrukken en moleculaire groei te bevorderen. ***Doordat agglomeratie wordt tegengewerkt door energie-dissipatie (althans bij nozzle-snelheden van 1 m/s) is een hoge mengintensiteit contraproductief.*** Bij drinkwaterontharding geldt dit niet doordat de tijdconstante voor conversie bij de precipitatie van  $\text{CaCO}_3$ , ca  $10^2$  s is [7].

#### *Opschaling*

Het flankerend onderzoek is verricht met korrelreactoren met een diameter van 0.02 en 0.05 cm, terwijl de korrelreactor in de praktijk een diameter tussen 1 en 10 m zal hebben. Het opschalen met een factor 100 is slechts mogelijk als de processen die dominant zijn bij de defosfatering op gelijke wijze afhangen van de schaalvergroting.

Uit het flankerend onderzoek is naar voren gekomen dat de belangrijkste toename in het rendement verkregen kan worden door de agglomeratie van calciumfosfaat te bevorderen door getrapte loogdosering toe te passen in combinatie met een lage(re) snelheid bij de nozzle waar het te defosfateren water binnen komt. Dit zijn mengverschijnselen op macro schaal.

Bij de precipitatie van calcium carbonaat tijdens de waterontharding in de korrelreactor is het (waarschijnlijk) van belang de kiemvorming te onderdrukken door de oververzadiging laag te houden door snelle menging op micro schaal.

***Het toepassen van opschalregels uit de waterontharding bij defosfatering is á priori dan ook niet correct.***

#### *Kristallisatie van andere fosfaten*

Bij hogere P-concentraties kan het aantrekkelijk zijn andere fosfaten uit te kristalliseren. Alternatieven zijn:

- struviet
- dicalciumfosfaat dihydraat (bij  $\text{pH} < 6$ )
- magnesiumfosfaat

Deze alternatieven zijn alleen denkbaar bij P-concentraties boven  $\pm 0.5 \text{ kg/m}^3$ . Dergelijk hoge concentraties komen slechts voor in het afvalwater van sommige (voedings)industriën.

***Bij defosfatering-op-locatie dient te worden overwogen andere fosfaten uit te kristalliseren indien de P-concentratie hoger is dan  $\pm 0.5 \text{ kg/m}^3$ .***

## Symbolenlijst

A	pre-exponentiële parameter in heterogene nucleatie snelheid	$l/m^3 \cdot s$
B	exponentiële parameter in heterogene nucleatie snelheid	-
B	agglomeratie efficiëntie	-
c	concentratie	$kmol/m^3$ of $kg/kg$
D	diffusiesnelheid	$m^2/s$
G	lineaire groeisnelheid	$m/s$
$J_{coll}$	botsingsfrequentie	$m^3/s$
$J_{het}$	heterogene primaire nucleatie snelheid	$l/m^3 \cdot s$
K	evenwichtsconstante	$(kmol/m^3)^n$
$K_a$	oplosbaarheidsproduct gebaseerd op activiteiten	$(kmol/m^3)^i$
$k_g$	groeisnelheidsconstante	$m/s$
N	aantal concentratie deeltjes	$l/m^3$
n	orde in groeisnelheids vergelijking	-
S	specifiek oppervlak	$m^2/m^3$
t	tijd	s
V	reactorvolume	$m^3$
v	snelheid	$m/s$
x	plaats	m

## Griekse symbolen

$\alpha$	exponentiële parameter in agglomeratie efficiëntie	-
$\beta$	thermodynamische oververzadiging	-
$\varepsilon$	porositeit van het bed in de korrelreactor	-
$\varepsilon$	energie dissipatie snelheid	$W/kg$
$\Phi$	debiet	$m^3/s$
$\lambda_f$	Kolmogorov lengte	m
$\rho$	dichtheid	$kg/m^3$
$\tau$	tijdconstante	s
$\nu$	kinematische viscositeit	$m^2/s$

## Indexen en afkortingen

ACP	amorf calcium fosfaat	micro	menging op wervelschaal
agg	agglomeratie	nuc	nucleatie
CFD	computational fluid dynamics	P	fosfaat
G	moleculaire groei	rec	recirculatie
l	vloeistoffase	s	vaste fase
macro	menging op reactorschaal	sand	zandkorrels
meso	menging op "vlam" schaal	0	referentie- of beginconditie

## Referenties

- 1 *Fosfaatverwijdering uit huishoudelijk afvalwater met de korrelreactor. Semi-technische onderzoek naar de toepasbaarheid*, Stowa-rapport 92-11, September 1993.
- 2 M.M. Seckler, *Calcium phosphate precipitation in a fluidized bed*, PhD-Thesis TU Delft, January 1994
- 3 Advies van de Technische Commissie Korrelreactor, *Fosfaatverwijdering uit afvalwater met behulp van de korrelreactor*, 1988
- 4 K.R. Westerterp, W.P.M. van Swaaij, A.A.C.M. Beenackers, *Chemical Reactor Design and Operation*, John Wiley, Chichester, 1990
- 5 O. Söhnel, J. Garside, *Precipitation. Basic Principles and Industrial Applications*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1992, ISBN 0 7506 1107 3
- 6 G.H. Nancollas, Z. Amjad, P. Koutsoukos, *Calcium Phosphates - Speciation, Solubility and Kinetic Considerations*, in: *Chemical Modelling in Aqueous Systems*, E.A. Jenne (Ed.), ACS Symp. Series 93, p. 475-497, Washington, 1979
- 7 D. Verdoes, *Calcium carbonate precipitation in relation to detergent performance*, Thesis TU Delft, 1991, Delft University Press, ISBN 90-6275-741-3

