

1962-11

**Fosfaatverwijdering uit huishoudelijk
afvalwater met de korrelreactor**



Semi-technisch onderzoek naar de toepasbaarheid

stowa

BIBLIOTHEEK
STADSGEBIEDSONDERZOEK Waterbeheer

Arthur van Schendelstraat 816

Postbus 8090, 3503 RB Utrecht

Telefoon 030 - 32 11 99

Fosfaatverwijdering uit huishoudelijk afvalwater met de korrelreactor

Semi-technisch onderzoek naar de toepasbaarheid

92-11



0000 0635 3177

28 APR. 1993

06353177

Inhoud

Inhoud	i
Ten geleide	ii
0 SAMENVATTING	1
1 INLEIDING	4
2 DE KORRELREACTOR	6
2.1 Principe van de korrelreactor	6
2.2 Theorie	7
2.3 Begrippen	8
3 TOEPASSINGEN VAN DE KORRELREACTOR	10
3.1 In de hoofdstroom	10
3.2 In de retourslibstroom	10
4 EXPERIMENTEEL ONDERZOEK IN DE HOOFDSTROOM	12
4.1 Doel van het onderzoek	12
4.2 Opzet van het onderzoek	12
4.3 Resultaten	13
4.4 Conclusies	13
5 EXPERIMENTEEL ONDERZOEK IN DE RETOURLIBSTROOM	15
5.1 Doel van het onderzoek	15
5.2 Opzet van het onderzoek	15
5.3 Resultaten	15
5.4 Conclusies	30
6 CONCLUSIES	31
7 DIMENSIONERINGSGRONDSLAGEN VOOR DE KORRELREACTOR	32
7.1 In de hoofdstroom	32
7.2 In de retourslibstroom	32
8 LITERATUUR	33

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 P-verwijdering uit afvalwater. Er diende echter via (fundamenteel) flankerend en semi-technisch onderzoek, en via demonstratieprojecten ervaring opgedaan te worden om de grootschalige invoering van deze techniek in de praktijk te kunnen ondersteunen.

Deze onderzoeken en kostenstudies gaven aan dat de toepassing van de korrelreactor voor de naverwijdering van fosfor uit het effluent (waterlijn) haar aantrekkelijkheid verliest bij lage influent-P-gehalten, terwijl juist bij lage influent-P-gehalten biologische P-verwijdering (sliblijn) financieel gunstiger wordt. Het omslagpunt bevindt zich bij circa 13 mg P/l.

Aanvankelijk richtte de aandacht zich op de fosfaatverwijdering uit het effluent van rioolwaterzuiveringsinrichtingen: de hoofdstroombehandeling. Toepassing van een korrelreactor in combinatie met biologische fosforbehandeling, de deelstroombehandeling, is vooral bij lagere P-concentraties uit milieu- en kostenopzicht een interessante techniek.

Het thans voorliggende rapport beschrijft het onderzoek dat op semi-technische schaal werd uitgevoerd aan korrelreactoren in de hoofdstroom en in de retourstroom en dat leidde tot dimensioneringsgrondslagen voor deze toepassingen.

De werkzaamheden werden door de STORA, mede namens de NOVEM en het ministerie van Economische Zaken, opgedragen aan DHV Water B.V. (projectteam bestaande uit dr.ir. W.C. Witvoet, ir. M. de Blois, ir. A.C. Joha en ir. R.J. van der Kuy) en namens de STORA en de NOVEM begeleid door een commissie bestaande uit ir. J. Boschloo (voorzitter), ir. W. Blanken, ir. C.J. van Haastrecht, ir. P.J.M. Knaapen, ir. K.F. de Korte, ir. P.C. Stamperius, ir. W. van Starckenburg, ir. A.J. van der Vlugt en ir. J. Zabicki.

In de werkzaamheden werd geparticipeerd door de Dienst Riolerings en Waterhuishouding Amsterdam, de hoogheemraadschappen van Rijnland en de Uitwaterende Sluizen in Kennemerland en Westfriesland, de Technische Universiteit Delft en de Landbouwniversiteit Wageningen. DHV Water B.V. participeerde voor 17% in de kosten van het semi-technisch onderzoek.

Utrecht, september 1992

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 effluënten van rwzi's met behulp van een korrelreactor.

inleiding

De afgelopen twee jaren is in het kader van de Technische Commissie Korrelreactor (TKKR) op een aantal lokaties op semi-technische schaal onderzoek verricht naar de toepassingsmogelijkheden van de korrelreactor voor de verwijdering van fosfaat uit huishoudelijk afvalwater.

In eerste instantie was het onderzoek gericht op fosfaatverwijdering uit het effluent van rioolwaterzuiveringsinrichtingen (rwzi's): **hoofdstroom**-behandeling. Door een aanzienlijke verlaging van het fosfaatgehalte in het rioolwater in Nederland echter, is deze werkwijze financieel minder aantrekkelijk geworden.

Daarom is in de loop van het onderzoek overgegaan op toepassing van de korrelreactor in combinatie met biologische fosfaatverwijdering in de **retourslibstroom**. In vergelijking met andere fosfaatverwijderingstechnieken lijkt deze werkwijze een interessante variant.

onderzoekslokaties

Op de volgende lokaties is onderzoek uitgevoerd:

lokatie	onderzoekperiode
hoofdstroom:	
Heiloo	oktober - december 1989
Amsterdam-Oost	januari - februari 1990
Amsterdam Grootte IJpolder	september - november 1990
restourslibstroom:	
LU Wageningen	1990, 1991
TU Delft	1990, 1991
Leiden-Noord	1991
Geestmerambacht	maart - mei 1991

onderzoek in de hoofdstroom

Bij toepassing van de korrelreactor in de hoofdstroom kan fosfaat worden verwijderd tot minder dan 1 mg P/l. Het fosfaatgehalte in de reactor bedraagt in dat geval 0,5 - 2 mg P/l. De extra verwijdering wordt bewerkstelligd door een (dubbellaags)filter.

Deze resultaten zijn verkregen bij een pH in de reactor van 9,5 tot 11 en een recirculatiefactor (effluent filter naar influent reactor) van 1 à 2.

Het fosfaatgehalte na filtratie bleek nauwelijks afhankelijk van het fosfaatgehalte in de toevoer van de reactor (= afloop van de nabezink-tanks).

onderzoek in de retourlibstroom

In tegenstelling tot hoofdstroombehandeling worden in de retourlibstroom geen filters toegepast. Het effluent van de reactor wordt immers teruggevoerd naar de biologische zuivering en verlaat de inrichting niet rechtstreeks.

Zonder recirculatie kan met de korrelreactor in de retourlibstroom een verwijderingsrendement worden bereikt van 40 à 50%. De pH in de reactor bedraagt daarbij 7,5 tot 9.

Voor verdergaande verwijdering dient het effluent van de reactor te worden gerecirculeerd. In de praktijk kan hiervoor de volgende formule worden gehanteerd:

$$n = 1 - \frac{(1 - f)}{(f \cdot R + 1)}$$

Hierin is:

n : totaal verwijderingsrendement [-]
f : het kristallisatierendement zonder recirculatie (0,4 - 0,5) [-]
R : de recirculatiefactor [-]

Bij toepassen van recirculatie moet de mengtijd zodanig zijn, dat het amorfe materiaal (mogelijke kristalliseerkernen) is opgelost voordat het de reactor bereikt. Tijdens het onderzoek is een mengtijd van minimaal 20 seconden gehanteerd. Dit bleek voldoende te zijn.

Gedurende het onderzoek in de retourlibstroom is een aantal parameters gevarieerd. Op basis van de resultaten is de invloed op de kristalliseercapaciteit vastgesteld.

In de onderstaande tabel is een overzicht gegeven van de betreffende parameters met daarbij het bereik waarbinnen de variatie geen duidelijke invloed had op de kristalliseercapaciteit.

parameter	eenheid	grenswaarde
Ca/P-verhouding	mol/mol	> 2
zwevendstofgehalte	mg/l	< 200
hydraulische belasting	m/h	< 40

Bij de chemicaliëndosering is uitgegaan van kalkmelk of een combinatie van calciumchloride en natronloog. De dosering is daarbij afgestemd op een Ca/P-verhouding van minimaal 2 mol/mol. In een aantal gevallen is voor een gelijk rendement een hogere dosering toegepast (≥ 3 mol/mol). Vermoedelijk speelt de samenstelling van het afvalwater hierbij een belangrijke rol. Een eenduidige fysische verklaring voor dit verschijnsel ontbreekt vooralsnog.

Ten aanzien van de korrelsamenstelling mag worden verwacht dat het P-gehalte in de korrel minimaal 10% zal bedragen. Bij een kristalpercenta-ge van minder dan 50% werd namelijk reeds een P-gehalte van 9,5% geme-ten. Door de duur van de verschillende deelexperimenten is echter onvoldoende kristalmateriaal gevormd om hierover eenduidige conclusies te kunnen trekken.

dimensioneringsgrondslagen

Op basis van de resultaten zijn de volgende dimensioneringsgrondslagen afgeleid:

parameter	eenheid	korrelreactor in de <i>hoofdstroom</i>	korrelreactor in de <i>retourslibstroom</i>
<u>reactorinfluent:</u>			
type	-	afloop nabezinktank	afloop indikker na de P-afgiftetank
P-concentratie	mg/l	2 - 20	20 - 80
CT	mmol/l	< 2	< 2
zwevende stof	mg/l		< 200
<u>reactor:</u>			
pH	-	9,5 - 10,5	8,0 - 9,5
hydr. belasting	m ³ /(m ² .h)	40	40
recirculatieverhouding	-	1 - 2	3
<u>chemicaliën:</u>			
type	-	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂
plaats dosering	-	onderin reactor	onderin reactor

Verificatie van bovenstaande waarden kan plaatsvinden tijdens het bedrijven van de demonstratieprojecten te Geestmerambacht (Hoogheemraadschap van de Uitwaterende Sluizen in Kennemerland en Westfriesland) en te Heemstede (Hoogheemraadschap van Rijnland).

De Technische Commissie Korrelreactor (TCKR) werd op 21 januari 1988 ingesteld door de Minister van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. De TCKR had tot taak de Minister te adviseren over aangelegenheden van technische aard op het gebied van de fosfaatverwijdering met behulp van een korrelreactor uit effluenten van rioolwaterzuiveringsinrichtingen. Het advies werd uitgebracht op 27 mei 1988. In het advies wordt aanbevolen om een aantal activiteiten uit te voeren die er op zijn gericht om nog meer ervaring met de werkwijze op te bouwen en meer inzicht in de fundamentele aspecten van de kristallisatie van fosfaten te verkrijgen. Concreet werd voorgesteld om:

- naast de demonstratie-installatie in Westerbork nog twee demonstratieprojecten te starten;
- semi-technisch onderzoek uit te voeren op een groot aantal (20) rioolwaterzuiveringsinrichtingen;
- de demonstratieprojecten en het semi-technisch onderzoek te laten begeleiden door flankerend onderzoek waarbij met name ook aandacht aan de meer fundamentele vragen moet worden besteed.

In eerste instantie werd alleen gedacht aan behandeling van het effluent van rioolwaterzuiveringsinrichtingen in de korrelreactor. In deze opzet wordt alle effluent door de korrelreactor geleid en wordt daarom toepassing in de hoofdstroom genoemd.

De rioolwaterzuiveringsinrichtingen te Heiloo en te Amsterdam-Oost waren door het Hoogheemraadschap van de Uitwaterende Sluizen in Kennemerland en Westfriesland, respectievelijk de gemeente Amsterdam aangemeld als mogelijke locaties voor een demonstratieproject. Daarom werd op deze locaties gestart met de uitvoering van het semi-technisch onderzoek. Op beide locaties bleek, dat het fosfaatgehalte in het ruwe afvalwater aanzienlijk lager was dan de 13 mg P/l, die in het rapport van de TCKR werd aangenomen. Uit een door het RIZA uitgevoerde enquête bleek, dat ook op andere rioolwaterzuiveringsinrichtingen in Nederland lage fosfaatgehalten in het ruwe afvalwater werden gemeten. Aangenomen werd dat de massale overgang op het gebruik van fosfaatvrije wasmiddelen in de loop van 1988 en 1989 de oorzaak was van de waargenomen verlaging. Daarom werd er vanuit gegaan, dat de verlaging een structureel karakter had.

Het was reeds bekend dat de kostengevoeligheid van de verschillende methoden voor fosfaatverwijdering voor het fosfaatgehalte in het ruwe afvalwater niet gelijk is. Dit was aanleiding om na te gaan welke gevolgen de verlaging van het fosfaatgehalte in het ruwe afvalwater heeft voor de kosten van fosfaatverwijdering bij toepassing van verschillende methoden. Een meer gekwantificeerd inzicht achtte men noodzakelijk om na te gaan welke extra kosten er zouden zijn verbonden aan het toepassen van naverwijdering waarbij een optie op hergebruik van het verwijderde fosfaat kan worden gerealiseerd. Verwijdering met de korrelreactor en met de magneet in de hoofdstroom werd vergeleken met simultane verwijdering.

Uit de studie bleek dat bij de lage fosfaatgehalten toepassing van de korrelreactor in de hoofdstroom aanzienlijk duurder is dan simultane precipitatie. Daarom werd besloten om het semi-technisch onderzoek naar toepassing van de korrelreactor in de hoofdstroom niet voort te zetten.

In de studie werd ook aandacht besteed aan biologische defosfatering in de retourslibstroom. Bij deze methode worden fosfaten in een deelstroom van de slibretourstroom vrijgemaakt van het slib door toevoeging van acetaat. Daarbij ontstaat een waterstroom met een hoog fosfaatgehalte. De fosfaten kunnen uit deze stroom worden verwijderd door precipitatie, met magnetische scheiding, of met de korrelreactor. Biologische verwijdering in de retourslibstroom wordt op een aantal locaties in Nederland onderzocht [4].

Omdat toepassing van de korrelreactor op stromen met een hoog fosfaatgehalte de optie op hergebruik openhoudt, werd besloten om het onderzoek verder te richten op een combinatie van de korrelreactor met biologische verwijdering in de retourslibstroom. Bij de twee demonstratieprojecten (op de rwzi's te Geestmerambacht en te Heemstede) die thans worden voorbereid, wordt ook uitgegaan van deze werkwijze.

In de voorliggende notitie zijn de resultaten van het semi-technisch onderzoek van de laatste jaren (1990 en 1991) naar de mogelijkheden van toepassing van de korrelreactor in de hoofdstroom en in combinatie met biologische defosfatering in de retourslibstroom samengevat en geëvalueerd.

In hoofdstuk 2 zijn de principes van kristallisatie en de daarbij gehanteerde begrippen kort beschreven. In hoofdstuk 3 zijn de toepassingsmogelijkheden van de korrelreactor in het actiefslibproces aangegeven. Hoofdstuk 4 bevat de opzet van het onderzoek en resultaten van de experimenten in de hoofdstroom; die voor de experimenten in de deelstroom staan beschreven in hoofdstuk 5. Hoofdstuk 6 bevat de conclusies op basis waarvan in hoofdstuk 7 de dimensioneringsgrondslagen zijn afgeleid.

2.1 Principe van de korrelreactor

Een principeschets van de korrelreactor is weergegeven in figuur 1. De te behandelen fosfaathoudende waterstroom wordt onderin de reactor gemengd met een oplossing van NaOH en CaCl_2 of Ca(OH)_2 , zodat het water oververzadigd raakt ten opzichte van calciumfosfaat. Het calciumfosfaat zet zich daardoor af op de korrels, die zich in het gefluïdiseerde bed bevinden.

Als startmateriaal voor het gefluïdiseerde bed wordt kwartszand gebruikt. De aangegroeide korrels worden periodiek uit de reactor afgetapt, waarna vers entmateriaal wordt toegevoegd. In het effluent van de reactor bevinden zich nog gesuspendeerde calciumfosfaatdeeltjes. Deze 'carry over' ontstaat als gevolg van spontane nucleatie of afschuring. Voor de verwijdering van deze deeltjes kan een dubbellaags anthracietzandfilter worden toegepast.

Het is gebruikelijk een deel van het effluent van de korrelreactor of van het filter weer terug te voeren in de reactor. De recirculatieverhouding kan zo worden geregeld dat de hydraulische belasting van de reactor constant wordt gehouden. Daardoor wordt de stabiliteit van het proces vergroot. Bovendien kunnen door de lagere fosfaatgehalten onderin de reactor hogere "overall" rendementen worden verkregen.

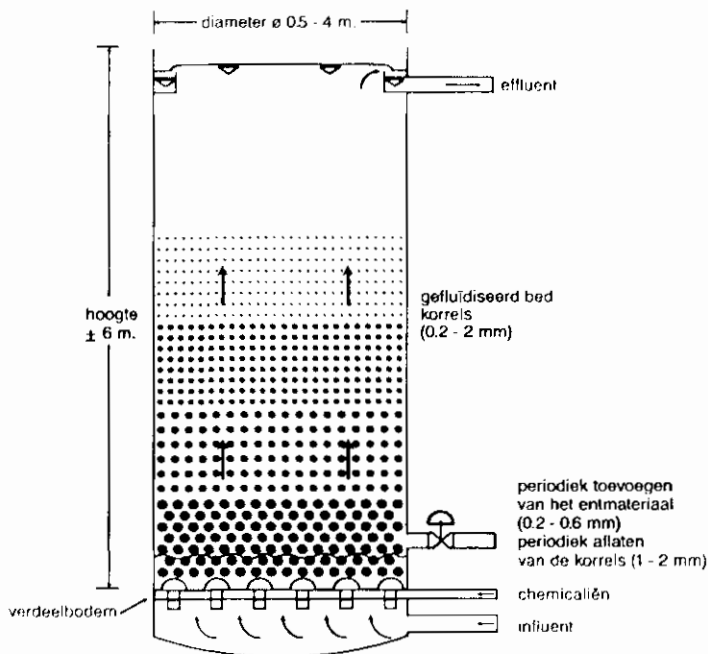


Fig. 1 Principeschets van de korrelreactor

2.2 Theorie

De chemische evenwichten, die voor de calciumfosfaatkristallisatie van belang zijn, zijn vermeld in tabel 1.

Tabel 1. Belangrijke chemische evenwichten voor de calciumfosfaatkristallisatie

		log K
$H^+ + OH^-$	$\langle \text{-----} \rangle H_2O$	14,0
$PO_4^{3-} + H^+$	$\langle \text{-----} \rangle HPO_4^{2-}$	12,4
$HPO_4^{2-} + H^+$	$\langle \text{-----} \rangle H_2PO_4^-$	7,2
$H_2PO_4^- + H^+$	$\langle \text{-----} \rangle H_3PO_4$	2,1
$Ca^{2+} + OH^-$	$\langle \text{-----} \rangle CaOH^+$	1,3
$Ca^{2+} + PO_4^{3-}$	$\langle \text{-----} \rangle CaPO_4^-$	6,5
$Ca^{2+} + HPO_4^{2-}$	$\langle \text{-----} \rangle CaHPO_4(aq)$	2,7
$Ca^{2+} + H_2PO_4^-$	$\langle \text{-----} \rangle CaH_2PO_4^+$	1,4
$CO_3^{2-} + H^+$	$\langle \text{-----} \rangle HCO_3^-$	10,4
$HCO_3^- + H^+$	$\langle \text{-----} \rangle H_2CO_3$	6,4
$Ca^{2+} + CO_3^{2-}$	$\langle \text{-----} \rangle CaCO_3$	8,05
$3Ca^{2+} + 2PO_4^{3-}$	$\langle \text{-----} \rangle Ca_3(PO_4)_2$	K_g^*

* Voor het oplosbaarheidsprodukt K_g vindt men in de literatuur uiteenlopende waarden variërend tussen 10^{-25} en 10^{-30} mol⁵/l⁵. Dit betekent dat in principe zeer lage P-concentraties moeten kunnen worden bereikt.

Het fosfaat dat de reactor binnenkomt, kan na behandeling in de reactor onderverdeeld worden in drie fracties:

- een fractie, die als calciumfosfaat op het entmateriaal uitkristalliseert;
- een fractie, die als 'carry-over' (amorf calciumfosfaat) de reactor via het effluent verlaat. Deze fractie is affiltreerbaar;
- een fractie, die in opgeloste vorm in het water aanwezig blijft.

De 'conversie' is gedefinieerd als de som van de gekristalliseerde fractie fosfaat en de fractie carry-over. De fractie fosfaat in de carry-over is dus gelijk aan de conversie minus de gekristalliseerde fractie fosfaat.

De drijvende kracht voor de kristallisatie van calciumfosfaat wordt bepaald door de P-concentratie, de calciumconcentratie en de pH. Een maat voor de drijvende kracht is de SI (saturatie-index). Deze is gedefinieerd als:

$$SI = \log [(Ca^{2+})^3 * (PO_4^{3-})^2 / K_s]$$

De SI wordt groter als de calcium- of orthofosfaatconcentratie toeneemt. De concentratie orthofosfaat is mede afhankelijk van de pH, zodat de SI ook afhankelijk is van de pH.

Het merendeel van het calciumfosfaat kristalliseert onderin de korrelreactor. Hier is de SI ook het hoogst. Indien de SI te hoog wordt, zal er spontane nucleatie in de waterfase optreden. Dit leidt tot de vorming van carry-over. De SI kan dus niet onbeperkt worden opgevoerd.

Het carbonaat totaal (CT) is vaak zo hoog dat de toevoeging van calcium en verhoging van de pH ook de vorming van calciumcarbonaat zal veroorzaken. Daardoor worden korrels verkregen met een relatief laag fosfaatgehalte en/of worden korrels met een slechte kwaliteit gevormd. De mogelijkheden voor hergebruik worden echter groter bij hoge fosfaatgehalten. Om deze ongewenste vorming van calciumcarbonaat te voorkomen, wordt het carbonaatgehalte verlaagd door middel van een beluchting na aanzuren met zwavelzuur. Deze beluchting is in elk geval noodzakelijk als de CT groter is dan 2 mmol/l.

2.3 Begrippen

De volgende begrippen zijn van belang:

Ca/P-verhouding	het quotiënt van de hoeveelheid Ca en van de hoeveelheid P die per tijdseenheid in het systeem wordt gebracht (mol/mol)
conversie	de som van de kristallisatiefractie en de fractie carry-over
CT (carbonaat totaal)	$CO_2 + HCO_3^- + CO_3^{2-}$ (mol/l)
fractie carry-over	de fractie fosfaat van de totale hoeveelheid in de reactor gebrachte fosfaat, welke zich in het effluent van de reactor bevindt en afgefiltreerd kan worden met een membraanfilterpapiertje met poriën van 0,45 µm
hydraulische belasting	het quotiënt van het totale debiet door de reactor en het reactoroppervlak (m/h)
kristallisatiecapaciteit	het quotiënt van de hoeveelheid fosfaat, die per tijdseenheid uitkristalliseert op de pellets, en het reactoroppervlak (kg/(m ² .h))
kristallisatiefractie	de fractie fosfaat van de totale hoeveelheid in de reactor gebrachte fosfaat, welke uitkristalliseert op de korrel
kristallisatierendement	de kristallisatiefractie maal 100 (%) (P-verwijderingsrendement)

P-belasting

het quotiënt van de hoeveelheid fosfaat die per tijdseenheid in de reactor wordt gebracht, en het reactoroppervlak ($\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$)

recirculatieverhouding

de verhouding tussen het recirculatiedebiet en het effluentdebiet

3 TOEPASSINGEN VAN DE KORRELREACTOR

3.1 In de hoofdstroom

Bij defosfatering in de hoofdstroom wordt het effluent van de rioolwaterzuiveringsinrichting behandeld in de korrelreactor. Deze werkwijze wordt toegepast in de demonstratie-installatie te Westerbork. Daar wordt het effluent van de rwzi na aanzuren met zwavelzuur belucht in een cascade-beluchter en daarna in de korrelreactor gevoerd. Het effluent van de reactor wordt gefiltreerd met behulp van een dubbellaagsfilter.

De plaats van de korrelreactor in de hoofdstroom is weergegeven in figuur 2. Daaruit blijkt dat het effluent van de korrelreactor direct op het oppervlaktewater wordt geloosd. Daarom moet bij toepassing in deze opstelling gestreefd worden naar zeer lage concentraties en wordt filtratie toegepast.

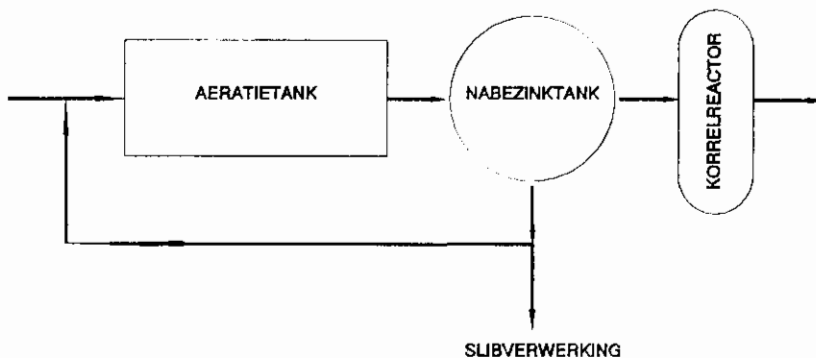


Fig. 2 Plaats van de korrelreactor bij defosfatering in de hoofdstroom

3.2 In de retourslibstroom

Bij defosfatering in de retourslibstroom wordt in de korrelreactor een geconcentreerde fosfaatstroom behandeld. Deze fosfaatrijke stroom ontstaat, indien biologische defosfatering wordt toegepast.

Bij biologische defosfatering vindt de fosfaatverwijdering plaats door bacteriën (Acinetobacter), die in staat zijn onder aërobe omstandigheden fosfaat in overmaat op te nemen.

Het fosfaatrijke slib wordt via het retourslib aan het actief-slibstelsel onttrokken.

Een deel van de retourslibstroom wordt naar een P-afgiftetank gepompt. Hier heerst een anaëroob milieu en wordt bovendien acetaat gedoseerd,

zodat het slib het opgenomen fosfaat onder afbraak van acetaat voor het grootste gedeelte weer vrijgeeft.

Het 'gestripte' slib en het fosfaatrijke water worden gescheiden, bijvoorbeeld in een indikker. Het slib wordt deels in het actief-slibstelsysteem teruggevoerd en deels wordt het slib afgevoerd naar de slibverwerking. Het fosfaatrijke water, waarvan de concentratie normaliter ligt tussen 40 en 80 mg/l, kan chemisch worden behandeld in bijvoorbeeld de korrelreactor.

De plaats van de korrelreactorinstallatie bij defosfatering in de retourslibstroom is weergegeven in figuur 3.

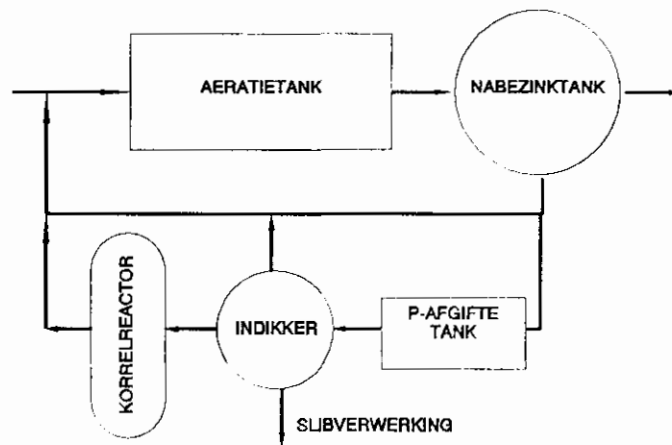


Fig. 3 Plaats van de korrelreactor bij defosfatering in de retourslibstroom

Evenals bij de korrelreactor in de hoofdstroom moet ook bij de korrelreactor in de retourslibstroom het korrelreactorinfluent worden ontdaan van bicarbonaat (door aanzuren en beluchten), indien de concentratie hiervan te hoog is.

In de hoofdstroom wordt gestreefd naar zo laag mogelijke concentraties in het effluent. Daarentegen dient in de retourslibstroom een zeker percentage van de aan de korrelreactor aangeboden fosfaatvrucht te worden verwijderd. Het resterende deel wordt teruggevoerd naar de biologische zuivering.

4 EXPERIMENTEEL ONDERZOEK IN DE HOOFDSTROOM

4.1 Doel van het onderzoek

Doel van het onderzoek in de hoofdstroom was na te gaan of de werkwijze toepasbaar is op het effluent van een groot aantal verschillende rioolwaterzuiveringsinrichtingen.

Daarnaast diende te worden nagegaan welke grondslagen en uitgangspunten zouden moeten worden gehanteerd bij het ontwerpen en evalueren van installaties voor de praktijk.

Daarbij stond het bereiken van zeer lage P-concentraties in het effluent centraal, c.q. was randvoorwaarde voor de bedrijfsvoering.

4.2 Opzet van het onderzoek

Er is op drie rwzi's semi-technisch onderzoek verricht naar de toepasbaarheid van de korrelreactor voor fosfaatverwijdering in de hoofdstroom. Deze locaties en de periode van onderzoek zijn hieronder vermeld:

locatie	periode van onderzoek
Heiloo	oktober - december 1989
Amsterdam-Oost	januari - februari 1990
Amsterdam Groote IJpolder	september - november 1990

De onderzoeken zijn op de drie locaties uitgevoerd met een installatie met de in tabel 2 genoemde karakteristieken. De keuze hiervan is gebaseerd op reeds eerder uitgevoerd onderzoek.

Tabel 2. Karakteristieken van de proefinstallatie

parameter	eenheid	waarde
<u>reactor:</u>		
diameter	m	0,11
vastbedhoogte	m	2
hydraulische belasting	m/h	1,50
entzand	-	40
fractie entzand	mm	kwartzand 0,2 - 0,6
<u>filter:</u>		
plaats	-	recirculatiestroom
aantal	-	2
diameter	m	0,12
bedhoogte:		
- zand (0,7 - 1,25 mm)	m	0,5
- anthraciet (1,4 - 2,5 mm)	m	1,0
hydraulische belasting	m/h	17
recirculatieverhouding	-	1 - 2

Het effluent van de rioolwaterzuiveringsinrichting werd steeds na aanzuring met zwavelzuur belucht in een cascade om carbonaat te verwijderen tot minder dan 1 mmol/l.

Het filter is geplaatst in de retourstroom om te voorkomen, dat de carry-over over de korrelreactor wordt gerecirculeerd en daardoor de kristallisatie zou gaan verstoren. Het filter wordt normaliter iedere dag teruggespoeld.

De pH van het water in de reactor heeft grote invloed op de P-concentratie in het effluent van de korrelreactor. Daarom werd het onderzoek vooral gericht op het verkrijgen van kwantitatief inzicht van deze invloed. Daarvoor werd de pH gevarieerd tussen 9 en 11 door minder of meer kalkmelk toe te voegen.

De recirculatieverhouding werd slechts in beperkte mate gevarieerd. In de praktijk zal deze verhouding variëren tussen 0 en 2, terwijl in het onderzoek werd gevarieerd van 1 tot 2.

4.3 Resultaten

P-concentratie in het effluent van de rwzi

De P-concentratie van het effluent van de drie rwzi's is vermeld in tabel 3.

Tabel 3. P-concentratie in het effluent van de rwzi
(tussen haakjes is de gemiddelde waarde vermeld)

locatie	P-concentratie [mg/l]
Heiloo	1 - 5 (3,5)
Amsterdam-Oost	3 - 5 (3,9)
Amsterdam Groote IJpolder	10 - 20 (14,8)

Uit de tabel blijkt dat voor de rwzi's Heiloo en Amsterdam-Oost de P-concentratie maximaal 5 mg P/l bedraagt. In het effluent van de rwzi Groote IJpolder werden aanzienlijk hogere concentraties gemeten. Dit wordt veroorzaakt door de lozing van grote hoeveelheden fosfaat door een industriële lozer.

P-concentratie in het effluent van de korrelreactor

De P-concentratie in het effluent van de reactor is afhankelijk van de pH. Dit is weergegeven in figuur 4a. Uit de figuur blijkt dat tussen een pH van 9,5 en 11 de P-concentratie in het effluent van de reactor varieert tussen 0,5 en 2,0 mg/l. Na filtratie is de P-concentratie altijd kleiner dan 1 mg P/l (zie in figuur 4b).

4.4 Conclusies

Fosfaatverwijdering in de hoofdstroom met behulp van de korrelreactor blijkt goed mogelijk. Bij een pH tussen 9,5 en 11 is het fosfaatgehalte in het reactoreffluent 0,5 tot 2 mg/l. Na filtratie is de P-concentratie altijd kleiner dan 1 mg/l. Deze concentratie is nauwelijks afhankelijk van de ingaande P-concentratie.

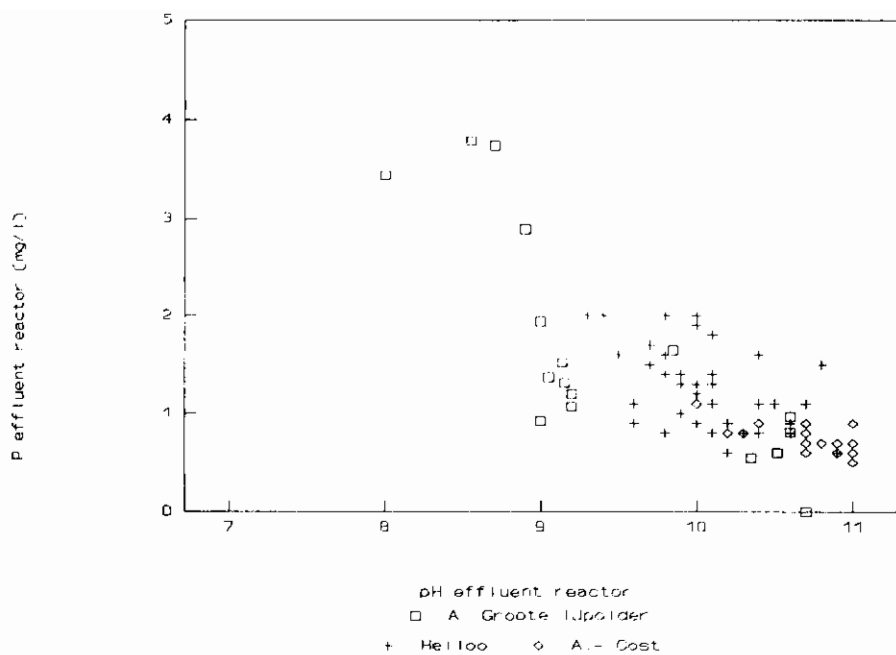


Fig. 4a De P-concentratie in het reactoreffluent als functie van de pH

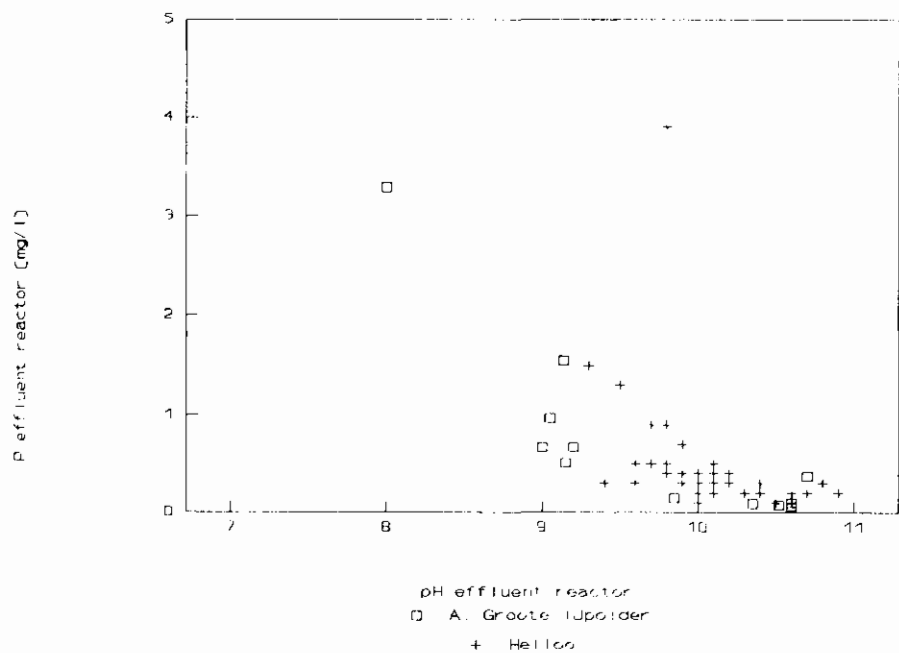


Fig. 4b De P-concentratie van het reactoreffluent na filtratie als functie van de pH

5 EXPERIMENTEEL ONDERZOEK IN DE RETOURSLIBSTROOM

5.1 Doel van het onderzoek

Doel van het onderzoek in de retourslibstroom was na te gaan of de werkwijze met de korrelreactor kan worden toegepast op de fosfaatrijke waterstroom, die vrijkomt bij fosfaatverwijdering in de retourslibstroom.

Daarnaast diende te worden nagegaan welke grondslagen en uitgangspunten zouden moeten worden gehanteerd bij het ontwerpen en evalueren van installaties voor de praktijk.

5.2 Opzet van het onderzoek

Biologische fosfaatverwijdering in de retourslibstroom wordt in Nederland nog niet op praktijkschaal toegepast. Daarom kon niet zondermeer met de beschikbare mobiele proefinstallatie op verschillende locaties onderzoek worden uitgevoerd, maar moest worden aangehaakt op reeds lopende onderzoeken naar biologische fosfaatverwijdering in de retourslibstroom met aansluitende behandeling van de fosfaatrijke stroom in een korrelreactor.

De instanties, die onderzoek hebben uitgevoerd naar defosfatering met de korrelreactor als onderdeel van fosfaatverwijdering in de retourslibstroom, zijn met enkele gegevens over het onderzoek vermeld in tabel 4.

De onderzoeken van de TU Delft, de LU Wageningen en DHV Water concentreerden zich met name op de calciumfosfaatkristallisatie. Het alternatief hiervoor, magnesiumfosfaatkristallisatie is door Rijnland onderzocht. De LU Wageningen en de TU Delft hebben hier gedurende slechts een korte periode onderzoek naar verricht.

Tijdens dit onderzoek bleek calcium een storende invloed te hebben op de kristallisatie van magnesiumfosfaat. Het was derhalve niet interessant met het Mg-onderzoek verder te gaan.

5.3 Resultaten

In deze paragraaf worden achtereenvolgens de verschillende relevante parameters, die invloed hebben op de werking van het kristallisatieproces, besproken. Deze parameters zijn:

1. het type reactorinfluent;
2. de P-concentratie in het korrelreactorinfluent;
3. de pH van het effluent van de reactor;
4. de Ca/P-doseerverhouding;
5. het toepassen van recirculatie van het reactoreffluent;
6. de doseerchemicaliën;
7. het CT-gehalte van het korrelreactorinfluent;
8. het zwevendstofgehalte van het korrelreactorinfluent;
9. de hydraulische belasting van de korrelreactor;
10. het entmateriaal;
11. de samenstelling van de korrels.

Tabel 4 Onderzoek naar de defosfatering van huishoudelijk afvalwater met de korrelreactor als onderdeel van het P-afgifteproces

	onderzoeksinstanties			
	Landbouwniversiteit Wageningen	Technische Universi- teit Delft	Hoogheemraadschap van Rijnland	DHW Water BV
onderzoekslocatie	Bennekom	Delft	Leiden-Noord	Geestmerambacht
periode van onderzoek	1990, 1991	1990, 1991	1991	maart 1991 - mei 1991
reactordiameter	2 of 3 cm	2 of 5 cm	2 cm	10 cm
gevormde kristallen	$Mg_3(PO_4)_2$, of $Ca_3(PO_4)_2$	$Mg_3(PO_4)_2$ (2 cm), of $Ca_3(PO_4)_2$ (5 cm)	$Mg_3(PO_4)_2$, of $Ca_3(PO_4)_2$	$Ca_3(PO_4)_2$
reactorinfluent	overloopwater P-afgifte- tank uit proefinstallatie biologische P-verwijdering	P-verrijkt demiwater	overloopwater P-afgifte- tank uit proefinstallatie biologische P-verwijdering	P-verrijkt effluent rwzi

5.3.1 *type reactorinfluent*

Er is onderzoek verricht naar drie verschillende typen reactorinfluent:

- fosfaatrijk water afkomstig van het P-afgifteproces te Leiden-Noord en te Bennekom. Op deze locaties bevond zich een proefinstallatie voor biologische defosfatering in de retourslibstroom;
- met P verrijkt demiwater. De P-verrijking (25-50 mg P/l) vond plaats door een dosering van natriumfosfaat. Deze proeven werden uitgevoerd door de TU Delft;
- met P verrijkt effluent van de rwzi Geestmerambacht. Ook hier vond de P-verrijking plaats door een dosering van natriumdiwaterstof-fosfaat (NaH_2PO_4). Er wordt aangenomen dat na dosering van NaH_2PO_4 (40 - 80 mg P/l) de samenstelling van het afvalwater vrij goed overeenkomt met de samenstelling van werkelijk fosfaatrijk water.

Met elk type reactorinfluent zijn proeven uitgevoerd zonder het toepassen van recirculatie, zodat kan worden nagegaan of de samenstelling van het reactorinfluent invloed heeft op de kristallisatiefractie. In tabel 5 zijn de kristallisatiefracties en de bijbehorende procescondities voor deze proeven weergegeven.

Uit tabel 5 blijkt dat voor de vier onderzochte typen reactorinfluent, zonder het toepassen van recirculatie, onder vergelijkbare condities kristallisatiefracties van circa 0,5 haalbaar zijn. Het functioneren van de korrelreactor is in de onderzochte gevallen kennelijk niet afhankelijk van de samenstelling van het afvalwater.

Hogere verwijderingsrendementen (> 50%) kunnen worden bereikt door het toepassen van recirculatie.

Tabel 5. Resultaten van het onderzoek op de diverse locaties in de retourlibstroom zonder het toepassen van recirculatie

	LU Wageningen	TU Delft	DHV Water BV	HHS Rijnland
P-verw.rendement(%)	40-60	40-50	40-60	40-60
type reactorinfluent	fosfaatrijk water	P-verrijkt demiew.	P-verrijkt effluent rwzi	fosfaatrijk water
P-conc. infl. (mg/l)	20-80	25-50	40-80	20-60
pH effl. CO ₂ stripper	5,5	6	4-4,5	4-4,5
pH effl. react.	7,9-8,4	6,5-8,5	8-8,5	8,5-9,5
doseerchemicalie	CaCl ₂ en NaOH	CaCl ₂ en NaOH	CaCl ₂ - NaOH/Ca(OH) ₂	CaCl ₂ en NaOH
plaats dosering Ca	in influentleiding	onderin korrelbed	onderin korrelbed	onderin korrelbed
plaats dosering NaOH	onderin korrelbed	onderin korrelbed	onderin korrelbed	onderin korrelbed
Ca/P dos.verh.(mol/mol)	1,5-5	3	2-4	2,5-5
hydr. belasting (m/h)	40	40	40	40
CT-effl.CO ₂ str.(mmol/l)	<1	<1	<1	<1
recirculatieverhouding	0	0	0	0
entmateriaal (mm)	zand (0,2 - 0,6)	zand (0,2 - 0,6)	granaatz.(0,1 - 0,3)	granaatz.(0,1 - 0,3)
vastbedhoogte (m)	0,6	0,6	>1,5	0,6
zwevend stof (mg/l)	<200	niet onderzocht	<250	niet onderzocht

5.3.2 de P-concentratie in het korrelreactorinfluent

In figuur 5 is voor experimenten op vier locaties de kristallisatiefractie uitgezet tegen de P-concentratie van het reactorinfluent. Het blijkt dat binnen het onderzochte gebied van 20 tot 80 mg P/l de kristallisatiefractie zonder het toepassen van recirculatie over het algemeen 0,4 tot 0,5 bedraagt. Aan de resultaten kan geen invloed van de P-concentratie op de kristallisatiefractie worden ontleend. De kristallisatiecapaciteit zal dus recht evenredig toenemen met de P-concentratie van het reactorinfluent.

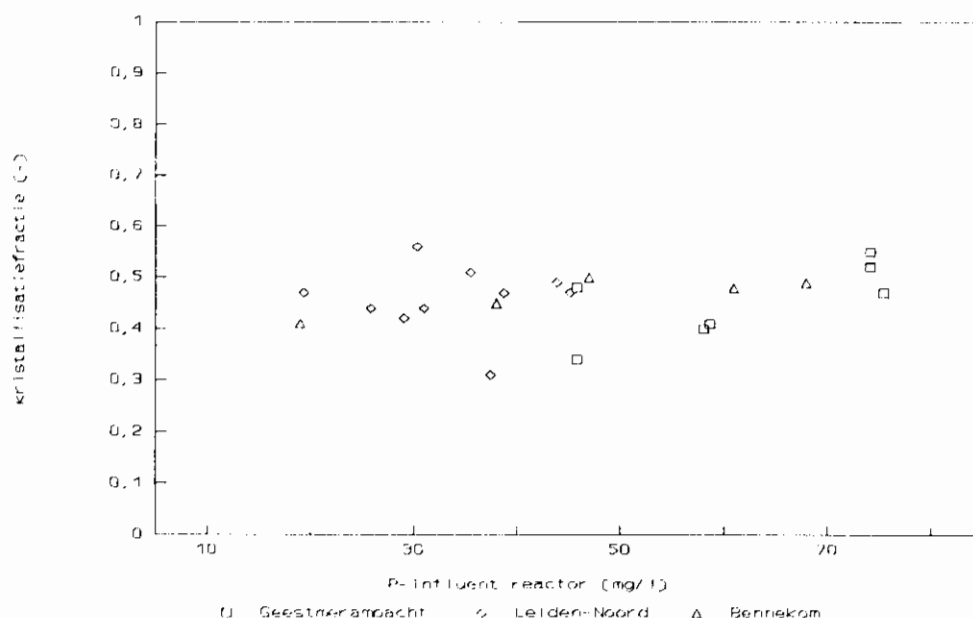


Fig. 5 De kristallisatiefractie als functie van de P-concentratie in het influent van de reactor (geen circulatie)

5.3.3 de pH van het reactoreffluent

De pH van het reactoreffluent is met behulp van NaOH of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gevarieerd tussen 6 en 11. In figuur 6 is de hoeveelheid fosfaat in gefiltreerd reactoreffluent (fractie opgeloste P) van Geesterambacht uitgezet tegen de pH. Uit de figuur blijkt dat onder de gegeven condities bij een pH lager dan 7 er vrijwel geen calciumfosfaat wordt gevormd. Pas als de pH hoger dan 7 wordt, vindt daadwerkelijk precipitatie of kristallisatie van calciumfosfaat plaats.

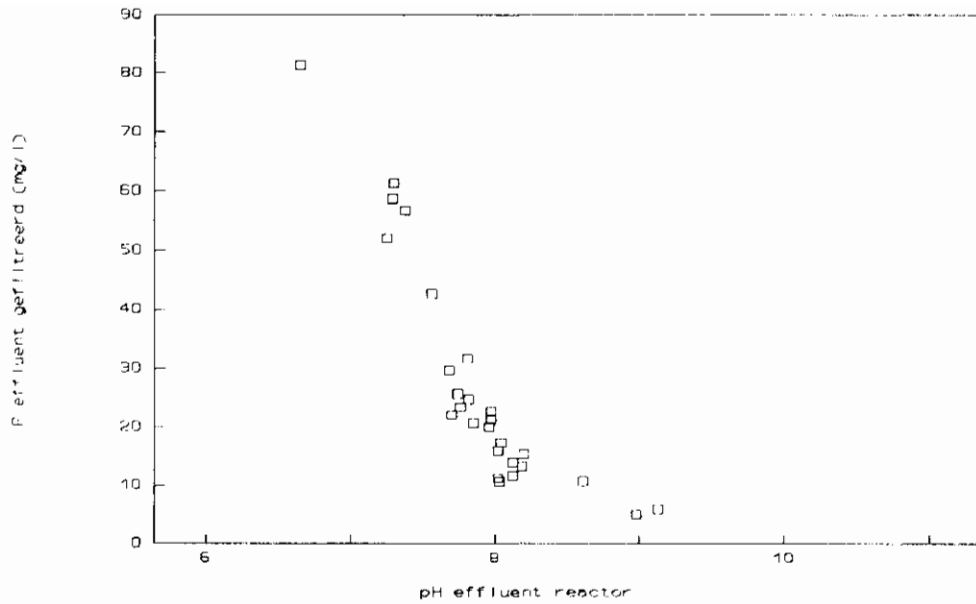


Fig. 6 GEESTMERAMBACHT: De fosfaatconcentratie na filtratie (0,45 μ m) als functie van de pH van het reactoreffluent (Ca-effluent reactor na filtratie: 2 - 4 mmol/l, begin-P: 80 mg/l)

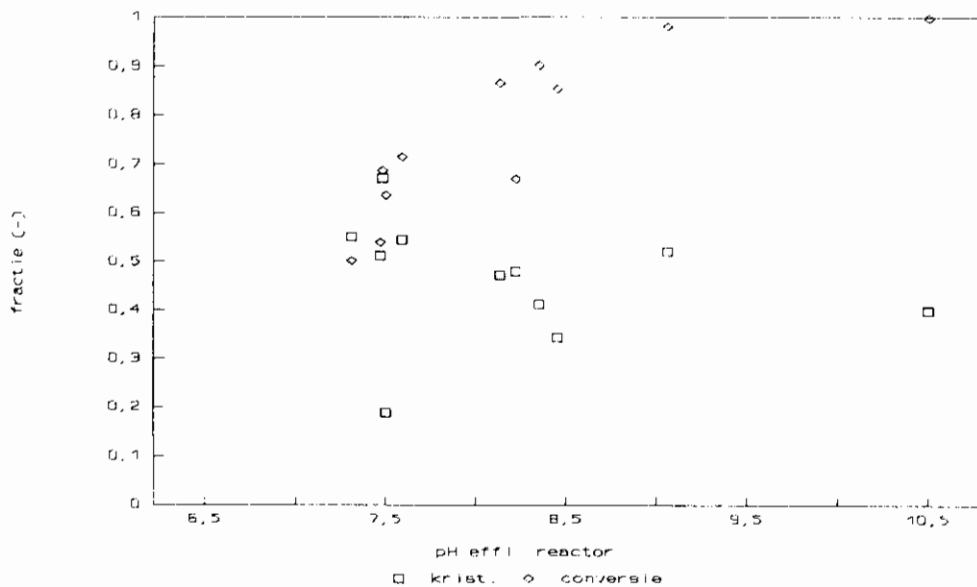


Fig. 7 GEESTMERAMBACHT: De conversie en de kristallisatiefractie als functie van de pH van het reactoreffluent (P-concentratie: 40 - 80 mg P/l, geen recirculatie, Ca-effluent reactor na filtratie: 4 - 8 mmol/l, dosering van CaCl_2)

In figuur 7 is de conversie en de kristallisatiefractie weergegeven als functie van de pH van het reactoreffluent bij dosering van een combinatie van CaCl_2 en NaOH (experimenten te Geestmerambacht). Hieruit blijkt dat bij een pH van 7,5 à 9 kristallisatiefracties worden bereikt van 0,4 à 0,6. De lage fracties die ook bij deze pH's zijn gemeten, zijn te wijten aan het 'opstarteffect'.

Naarmate de pH hoger is, nemen de conversie en de fractie carry-over toe. Bij pH's lager dan 7,5 zijn de kristallisatiefracties kleiner dan 0,4 aangezien dan een groot deel (>0,6) van het fosfaat nog in oplossing is (figuur 6).

Bij het onderzoek op de andere locaties wordt eenzelfde beeld verkregen. Ook daar wordt een kristallisatiefractie van 0,4-0,6 bereikt.

5.3.4 *Ca/P-doseerverhouding*

De Ca/P-verhouding is op de locaties gevarieerd tussen de 1,5 en 5 mol Ca/mol P. Calcium wordt zowel geleverd door het in het afvalwater aanwezige calcium als door toevoeging van Ca(OH)_2 of CaCl_2 .

Om $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ uit te laten kristalliseren is een minimale Ca/P-verhouding nodig van 1,5 mol/mol. Het kan noodzakelijk zijn om een overdosering van calcium toe te passen om de drijvende kracht voor de kristallisatie te vergroten. Voor de locaties Geestmerambacht en Bennekom blijkt dat bij een Ca/P-verhouding groter dan 2 de normale kristallisatiefracties van 0,4 à 0,6 worden behaald (zonder recirculatie). De kristallisatiefractie blijkt vrij ongevoelig te zijn voor de Ca/P-verhouding, mits deze verhouding groter dan 2 mol/mol blijft.

Voor de locatie Leiden-Noord is de situatie anders. Uit figuur 8a blijkt duidelijk dat de kristallisatiefractie bij een pH van 8,2 tot 8,8 groter is dan 0,4, indien de Ca/P-verhouding groter is dan 3. Kennelijk dient voor een gelijke kristallisatiefractie de drijvende kracht hoger te zijn. Een eenduidige fysische verklaring voor dit verschijnsel ontbreekt vooralsnog.

Uit de formule voor de SI blijkt dat de drijvende kracht voor de kristallisatie ook verhoogd kan worden door een hogere pH in plaats van een hogere calciumdosering. Een hogere pH geeft immers een hogere PO_4^{3-} -concentratie.

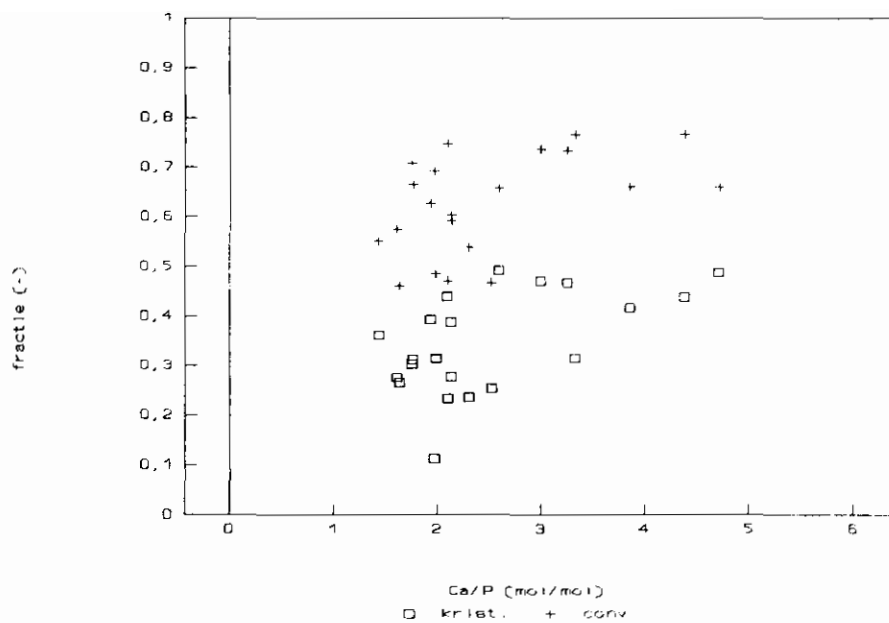


Fig. 8a

LEIDEN-NOORD: De conversie en de kristallisatiefractie als functie van de Ca/P-verhouding (P-concentratie: ca. 40 mg/l, pH: 8,2 -8,8, geen circulatie, dosering van CaCl₂ en NaOH)

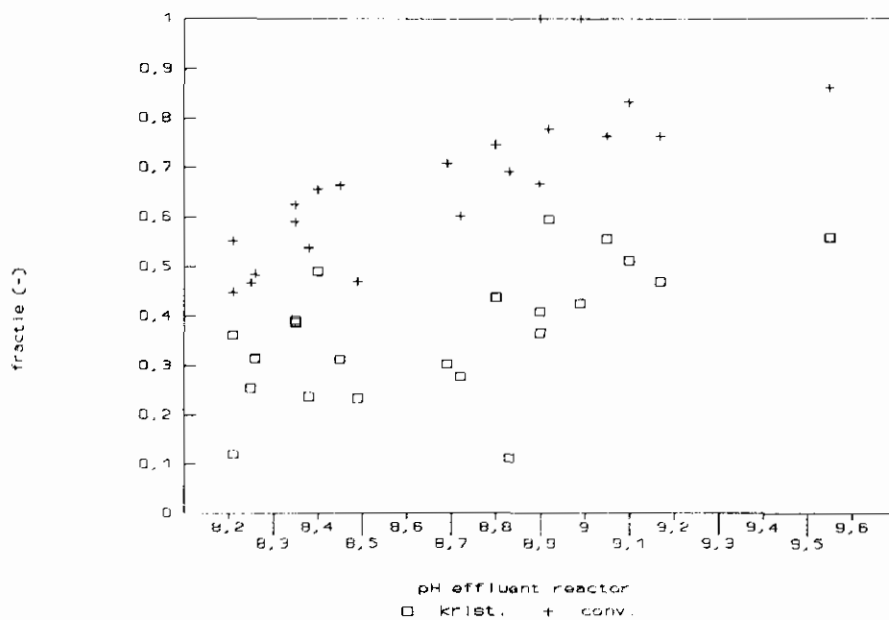


Fig. 8b

LEIDEN-NOORD: De conversie en de kristallisatiefractie als functie van de pH van het reactoreffluent (P-concentratie: ca. 40 mg P/l, geen circulatie, Ca/P-verhouding: 1,7 - 2,5 mol/mol, dosering van CaCl₂ en NaOH)

Uit figuur 8b blijkt inderdaad dat een hogere pH bij een Ca/P-verhouding van circa 2 (1,7 - 2,5) voor het water van Leiden-Noord weer normale kristallisatiefracties geeft.

Geconcludeerd kan worden dat de benodigde Ca/P-verhouding voor het bereiken van normale kristallisatiefracties afhankelijk is van de samenstelling van het afvalwater. Door het kiezen van de juiste pH van het effluent van de reactor zal een Ca/P-verhouding van 2 mol/mol normaliter voldoende zijn.

5.3.5 *De recirculatie van het reactoreffluent*

In figuur 9 zijn voor Geestmerambacht (a) en Leiden-Noord (b) de conversie, de fractie carry-over en de kristallisatiefractie bij een recirculatieverhouding van 3 weergegeven als functie van de pH bij dosering van CaCl_2 en NaOH. In Leiden-Noord is een hogere pH toegepast. Dit kan deels worden verklaard door het lagere P-gehalte. Bij een lager P-gehalte moet immers voor eenzelfde oververzadiging een hogere pH toegepast worden. Bovendien is voor het water van Leiden-Noord een grotere oververzadiging nodig voor het bereiken van een bepaald rendement.

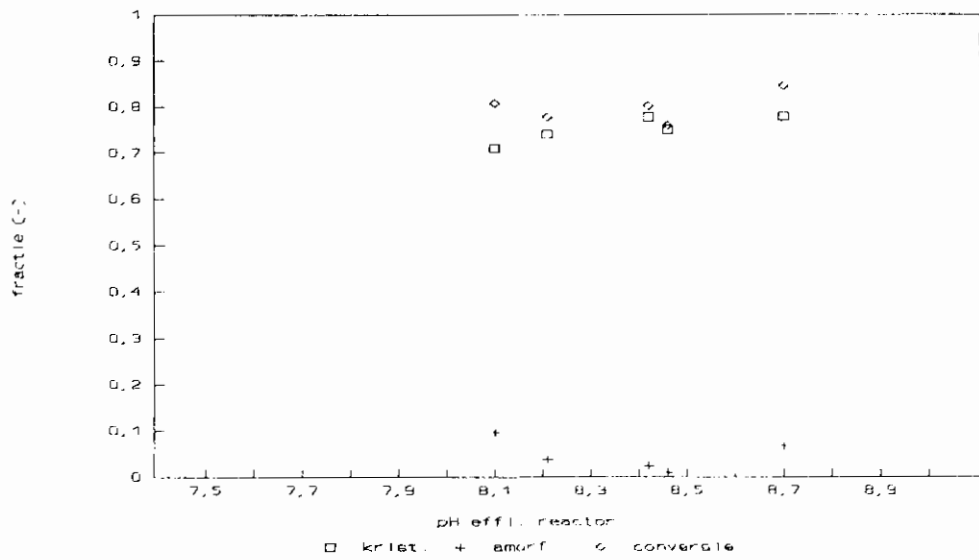
Uit figuur 9 blijkt dat de kristallisatiefractie 0,7 à 0,9 bedraagt bij een recirculatieverhouding van 3, terwijl de fractie carry-over in alle gevallen kleiner is dan 0,1.

Aangezien de kristallisatiefractie per cyclus (de kristallisatiefractie bij één doorgang door de reactor) bij calciumfosfaatkristallisatie gemiddeld niet groter is dan 0,5 kan door recirculatie de kristallisatiefractie worden verhoogd. Het via recirculatie teruggevoerde fosfaat staat namelijk weer ter beschikking voor de kristallisatie in de korrelreactor, terwijl zonder recirculatie dit fosfaat met het effluent van de reactor wordt teruggevoerd naar aëratietank.

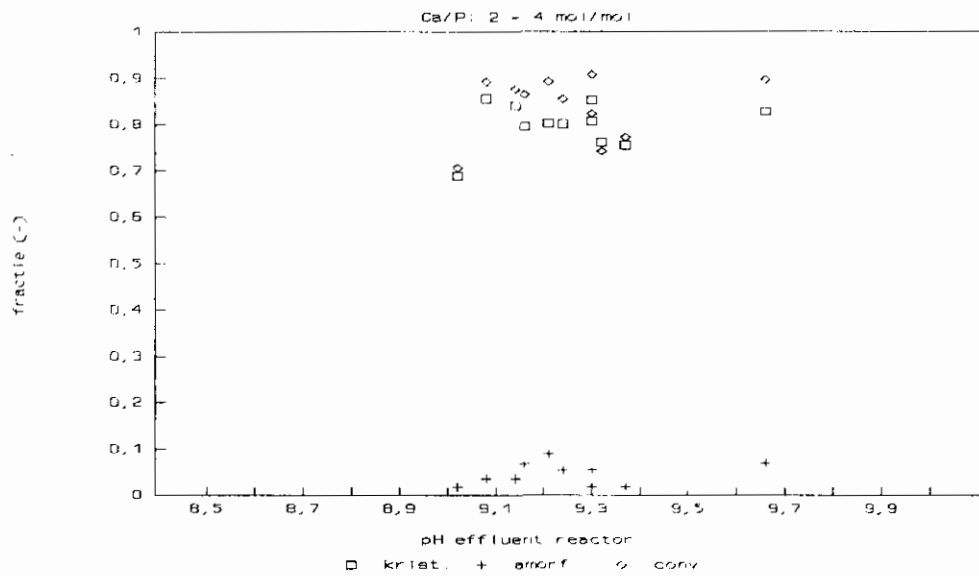
Met de recirculatiestroom wordt ook eventuele carry-over teruggevoerd in de reactor. Deze carry-over kan het kristallisatieproces verstoren. Dit mogelijke effect is niet uitputtend onderzocht. Wel is gebleken dat bij menging van de recirculatiestroom met het effluent van de koolzuurstripper (dat is dus het influent van de korrelreactor) het mengsel onderverzadigd ten opzichte van calciumfosfaat kan raken. De carry-over gaat dan weer in oplossing. Uit oriënterende proeven bleek dat na ongeveer 20 seconden de carry-over is opgelost.

Bij afwezigheid van de invloed van de eventueel teruggevoerde carry-over kan bij een recirculatieverhouding van R en een kristallisatiefractie van f per cyclus de te verwachten overall kristallisatiefractie (n) worden berekend met de volgende vergelijking:

$$n = 1 - \frac{(1 - f)}{(f \cdot R + 1)}$$



a Geestmerambacht



b Leiden-Noord

Fig. 9 De conversie, de fractie carry-over en de kristallisatiefractie als functie van de pH van het reactoreffluent (P-concentratie: 30 - 90 mg P/l, recirculatieverhouding 3, Ca-effluent reactor na filtratie: 1 - 3 mmol/l, dosering van CaCl_2)

Het toepassen van recirculatie staat of valt met de invloed van de carry-over, die via de retourstroom in de korrelreactor terugkomt. Fungeert deze carry-over als entkern voor verdere kristallisatie, dan zal de hoeveelheid carry-over steeds groter worden en het systeem instabiel worden. Heeft de carry-over daarentegen geen invloed op de kristallisatie of wordt de carry-over zelfs ten dele afgevangen dan zal de kristallisatiefractie door recirculatie toenemen.

Bij een kristallisatiefractie van 0,45 per cyclus bijvoorbeeld zal de kristallisatiefractie bij een recirculatieverhouding van 1 theoretisch 0,62 bedragen. Bij een recirculatieverhouding van 3 wordt in dat geval een kristallisatiefractie verwacht van 0,77.

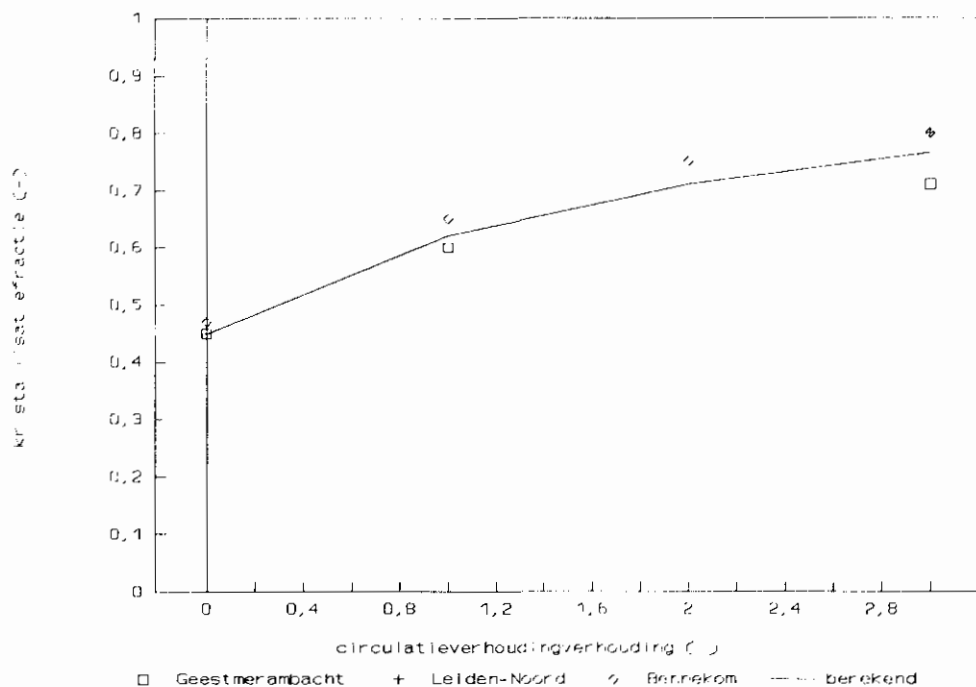


Fig. 10 De gemiddelde kristallisatiefractie voor verschillende onderzoekslocaties als functie van de circulatieverhouding uitgaande van een kristallisatiefractie per cyclus van 0,45

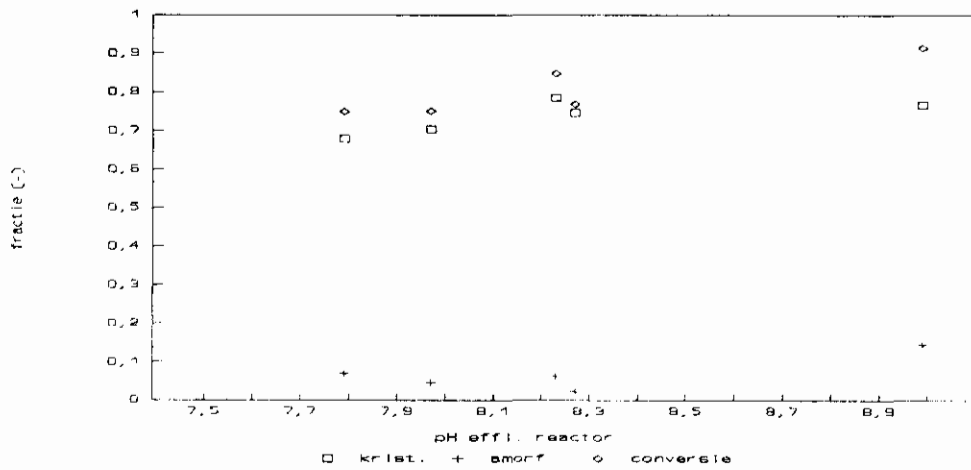
In figuur 10 is de gemiddelde kristallisatiefractie voor verschillende locaties weergegeven als functie van de recirculatieverhouding. Hieruit blijkt dat de gemeten kristallisatiefractie goed overeenkomt met de berekende kristallisatiefractie uitgaande van een kristallisatiefractie per cyclus van 0,45.

Menging van het influent en het effluent van de korrelreactor betekent dat de fosfaatconcentratie van de voeding van de reactor wordt verlaagd. Om de kristallisatiefractie per cyclus constant te houden, zal bij een hogere pH moeten worden gewerkt dan in de situatie zonder recirculatie.

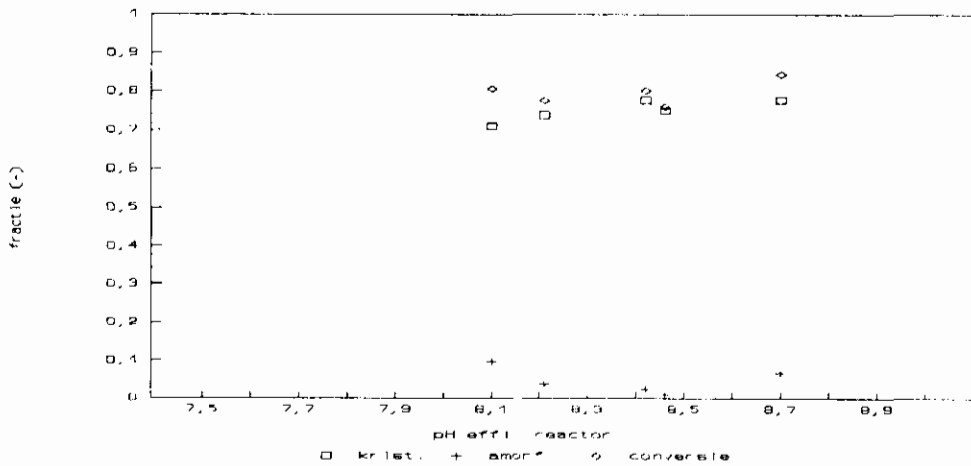
5.3.6 *type chemicaliën en plaats van dosering*

In figuur 11 zijn de kristallisatiefractie, de fractie carry-over en de conversie als functie van de pH bij een recirculatieverhouding van 3 weergegeven. Voor figuur 11a zijn de doseerchemicaliën CaCl_2 en NaOH en voor figuur 11b is het doseerchemicalie alleen $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Uit figuur 11 blijkt dat een combinatie van CaCl_2 en NaOH als doseerchemicaliën vergelijkbare resultaten geeft als $\text{Ca}(\text{OH})_2$.



a $\text{Ca}(\text{OH})_2$



a CaCl_2 en NaOH

Fig. 11 GEESTMERAMBACHT: De conversie, de fractie carry-over en de kristallisatiefractie als functie van de pH van het reactor-effluent (P-concentratie: 30 - 90 mg P/l, recirculatieverhouding 3, Ca-effluent reactor na filtratie: 1 - 3 mmol/l)

5.3.7 CT in het reactorinfluent

In Geestmerambacht is de CT-waarde gevarieerd van 0,5 tot 4,5 mmol per liter door dosering van natriumhydrocarbonaat.

In figuur 12 is de kristallisatiefractie uitgezet tegen de NaHCO_3 -dosering. Uit de figuur blijkt dat een kortstondige verhoging van het CT van 0,5 naar 1,0 mmol/l geen grote verlaging van de kristallisatiefractie veroorzaakt. Pas bij een dosering van 2 mmol NaHCO_3 /l is er een duidelijke verlaging van de kristallisatiefractie waar te nemen.

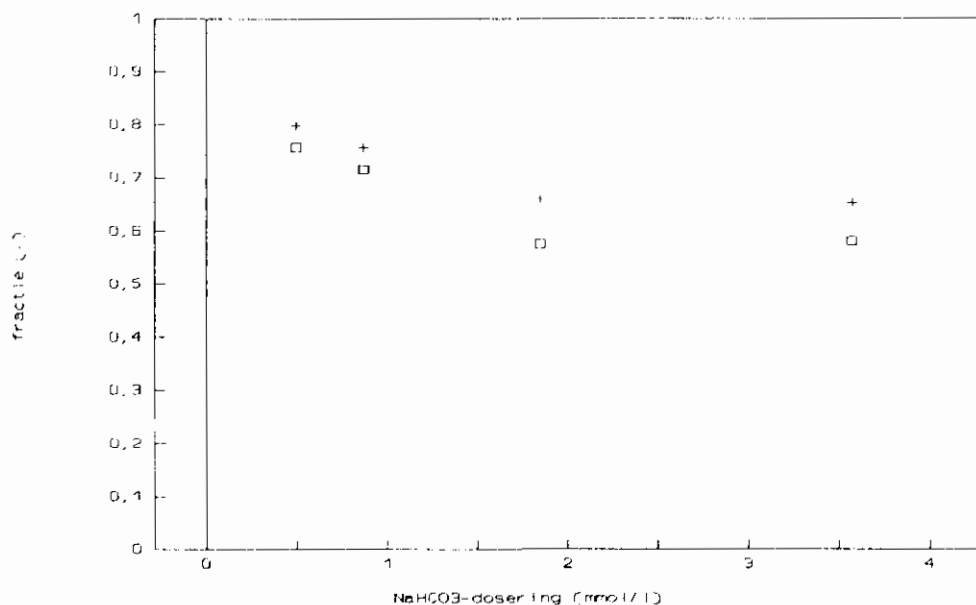


Fig. 12 GEESTMERAMBACHT: De conversie en de kristallisatiefractie als functie van van NaHCO_3 -dosering (P-concentratie: 70 - 80 mg P/l, recirculatieverhouding 3, Ca-effluent reactor na filtratie: 2 mmol/l, dosering van $\text{Ca}(\text{OH})_2$)

Indien de mate van verstoring door inbouw van calciumcarbonaat afhankelijk is van de verhouding calciumcarbonaat en calciumfosfaat in de korrel zal een verstoring door vorming van calciumcarbonaat vertraagd optreden. Er is namelijk uitgegaan van een korrelbed dat afgezien van het entmateriaal vrijwel volledig bestaat uit calciumfosfaten.

Het onderzoek naar de verstoring op de calciumfosfaatkristallisatie door carbonaat vond slechts gedurende enkele dagen plaats. Op grond van de verkregen resultaten kan dan ook alleen een uitspraak over de invloed van een kortstondige verhoging van de carbonaatconcentratie worden gedaan.

5.3.8 *Zwevendstofgehalte*

Bij toepassing van een indikker na de P-afgiftetank zal het zwevendstofgehalte van het korrelreactorinfluent naar verwachting 10 à 50 mg/l bedragen. Om er zeker van te zijn dat het kristallisatieproces in de korrelreactor ook bij pieken van enkele honderden mg/l goed blijft functioneren, werd het zwevendstofgehalte van het korrelreactorinfluent in Geestmerambacht opgevoerd naar 200 à 300 mg/l met slib uit de aëratietank van de rioolwaterzuiveringsinrichting.

Daarnaast is de mogelijkheid onderzocht of de korrelreactor zonder toepassing van een indikker na de P-afgiftetank kan functioneren. Dit betekent dat een zwevendstofgehalte van circa 8 g/l in het korrelreactorinfluent kan worden verwacht.

In figuur 13 is de conversie en de kristallisatiefractie uitgezet tegen het zwevendstofgehalte van het influent van de reactor. Hieruit blijkt dat bij een zwevendstofgehalte van circa 200 mg/l en een recirculatieverhouding van 3 de kristallisatiefractie ongewijzigd 0,7 à 0,8 blijft. Vanaf een zwevendstofgehalte van 800 mg/l is er een duidelijke daling van de kristallisatiefractie waarneembaar. De conversie blijft bij deze gehalten vrijwel ongewijzigd, maar de fractie carry-over neemt sterk toe. In de reactor ontstond boven het zandbed een dikke 'deken' amorf materiaal en grote korrels. Deze korrels vielen bij verwijdering uit het bed uiteen.

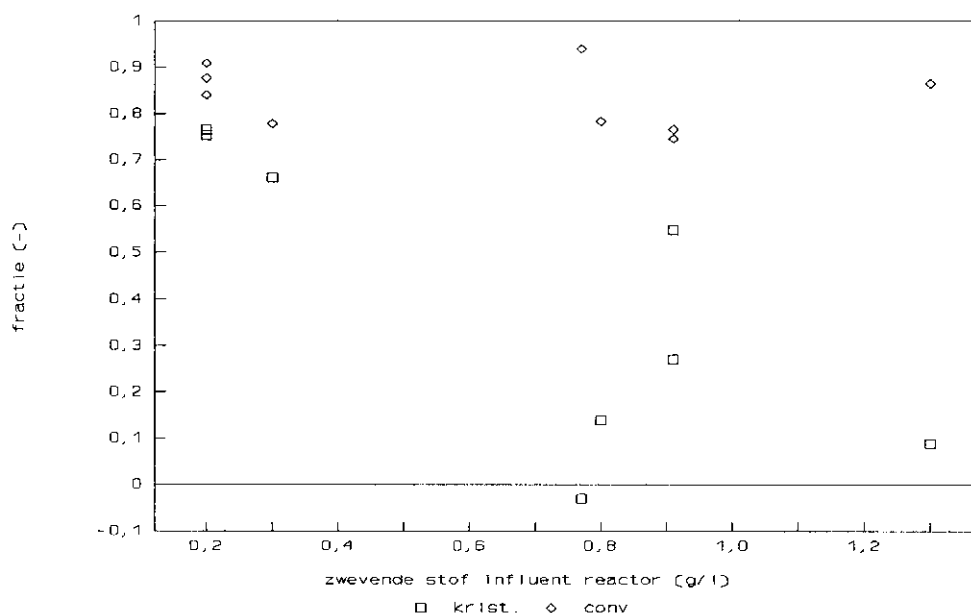


Fig. 13 GEESTMERAMBACHT: De conversie en de kristallisatiefractie als functie van van het zwevendstofgehalte (P-concentratie: 80 - 100 mg P/l, recirculatieverhouding 3, Ca-effluent reactor na filtratie: 2 - 6 mmol/l, dosering van Ca(OH)₂)

Om het kristallisatieproces niet te storen, zal in de praktijk het zwevendstofgehalte moeten worden teruggebracht tot een gehalte < 200 mg/l.

5.3.9 *hydraulische belasting*

Naast een hydraulische belasting van 40 m/h is tevens geëxperimenteerd met een belasting van 60 m/h. Hierbij nam de kristallisatiefractie af van 0,73 tot 0,58 bij een recirculatieverhouding van 3, terwijl de fractie carry-over van 0,07 tot 0,22 toenam. Verklaringen hiervoor zijn:

- grotere afschuring van de korrels;
- geringer specifiek oppervlak door een grotere bedexpansie;
- geringere verblijftijd van het te behandelen water in het korrelbed, waardoor de oplostijd van Ca(OH)_2 beperkend kan worden.

Op grond van deze resultaten wordt aanbevolen een hydraulische belasting van 40 m/h als maximum te hanteren.

5.3.10 *het entmateriaal*

Als entmateriaal kunnen verschillende materialen worden ingezet. Granaatzand (0,1 - 0,3 mm, 4100 kg/m³) en kwartzand (0,2 - 0,6 mm, 2650 kg/m³) zijn daarbij het meest gebruikelijk. Granaatzand is aantrekkelijk vanwege het grotere specifiek oppervlak. Dit kan van belang zijn bij het opstarten van een korrelreactor. Daarnaast is het percentage entmateriaal uitgaande van een bepaalde korreldiameter bij granaatzand kleiner dan bij gebruik van kwartzand.

In de praktijk worden met granaatzand en kwartzand vergelijkbare kristallisatiefracties behaald.

5.3.11 *de korrelsamenstelling*

Bij de meeste onderzoeken was er sprake van relatief kortlopende experimenten met een tijdsduur van maximaal een aantal weken. Na ieder experiment is normaliter het gehele zandbed gewisseld.

Een tijdsduur van enkele weken is te kort om een grote korrel te verkrijgen. Het P-gehalte van deze korrels blijft daarom erg laag. In de praktijk zal de verblijftijd van de korrels in het gefluïdiseerde bed echter in de orde grootte van maanden of nog langer liggen. Hierdoor zullen veel grotere korrels met een veel hoger P-gehalte gevormd worden.

Alleen bij de experimenten te Leiden-Noord hadden de korrels een verblijftijd van enige maanden. De samenstelling van deze korrels is vermeld in tabel 6.

Tabel 6. Samenstelling van de korrels uit Leiden-Noord [g/kg DS]

component	korrel samenstelling*	kristal samenstelling
fosfaat (PO ₄)	299	520
calcium	254	443
magnesium	11	19
carbonaat	9	16
zand	525	0

* de korrelrsamenstelling is opgebouwd uit afzonderlijke analyses. Door onnauwkeurigheden is de som van de waarden derhalve niet exact 1000 g/kg.

Een fosfaatgehalte (PO₄) van 299 g/kg DS in de korrel komt overeen met een P-gehalte van circa 95 g/kg DS. Het P-gehalte in het kristal (dat wil zeggen: de aangegroeide laag) bedraagt circa 168 g/kg DS.

Op basis van bovenstaande kan worden geconcludeerd dat in de praktijk, waarbij de verblijftijd van de korrels langer is, een P-gehalte van meer dan 100 g/kg DS haalbaar lijkt. Definitieve gegevens zullen uit de demoprojecten moeten worden afgeleid.

5.4 Conclusies

Op basis van het voorgaande kan worden geconcludeerd, dat de geconcentreerde fosfaathoudende stroom (20 - 100 mg P/l), die ontstaat bij biologische fosfaatverwijdering in de retourstroom goed met de korrelreactor kan worden behandeld.

Fosfaatkristallisatiefracties van minimaal 0,7 kunnen worden behaald bij:

- een recirculatieverhouding van 3;
- een Ca/P-verhouding groter of gelijk aan 2;
- een hydraulische belasting van maximaal 40 m/h;
- een CT van maximaal 1 mmol/l;
- een zwevendstofgehalte van maximaal 200 mg/l.

De benodigde pH van het reactoreffluent varieert, afhankelijk van de fosfaatconcentratie en de samenstelling van het afvalwater, tussen 8 en 9,5. Bij een lage fosfaatconcentratie (20 - 40 mg P/l) is een hogere pH van het reactoreffluent nodig dan bij een hoge fosfaatconcentratie. Recirculatie dient plaats te vinden door de retourstroom (pH: 8 - 9,5) te mengen met de influentstroom (pH: 4,5 - 5,5). Het gemengde water raakt dan onderverzadigd ten opzichte van calciumfosfaat, waardoor de carry-over in oplossing kan gaan. De tijd die nodig is om de carry-over op te lossen, bedraagt circa 20 seconden.

Defosfatering in de hoofdstroom

Fosfaatverwijdering met behulp van de korrelreactor in de hoofdstroom en in de retourslibstroom blijkt goed mogelijk.

De laagste fosfaatconcentraties worden bereikt bij een pH van 9,5 à 10,5 in het reactoreffluent. De effluentconcentratie bedraagt dan 0,5 tot 2 mg P/l. Voor het verkrijgen van een effluent met een P-concentratie kleiner dan 1 mg/l is een filter in de retourstroom nodig. Meestal wordt hiervoor een dubbellaags anthraciet-zandfilter gebruikt.

Om de pH te verhogen wordt een kalkmelksuspensie gebruikt. Calciumcarbonaatkristallisatie stoort de calciumfosfaatkristallisatie. Daarom moet carbonaat verwijderd worden tot een concentratie kleiner dan 2 mmol/l. Hiertoe wordt zwavelzuur aan de afloop van de nabezinktank gedoseerd, waarna het carbonaat als CO₂ met behulp van beluchting in een cascade uit het water wordt verwijderd.

Defosfatering in de retourslibstroom

Bij defosfatering in de retourslibstroom moet een geconcentreerde P-houdende stroom worden behandeld. De P-concentratie van deze stroom bedraagt 20 à 80 mg P/l.

Bij de ingestelde procescondities kunnen kristallisatiefracties van minimaal 0,7 worden behaald.

Recirculatie dient plaats te vinden door de retourstroom (pH: 8 - 9,5) voor de reactor te mengen met de influentstroom (pH: 4,5 - 5,5). Het gemengde water raakt dan onderverzadigd ten opzichte van calciumfosfaat, waardoor de carry-over in oplossing kan gaan. De tijd die nodig is om de carry-over op te lossen, bedraagt circa 20 seconden.

De pH van het reactoreffluent varieert, afhankelijk van de fosfaatconcentratie en de samenstelling van het afvalwater, tussen 8 en 9,5. Bij een lage fosfaatconcentratie (20 - 40 mg P/l) is een hogere pH van het reactoreffluent en wellicht relatief meer calcium nodig dan bij een hoge fosfaatconcentratie.

In de praktijk zullen waarschijnlijk fosfaatkorrels met een P-gehalte van circa 10% worden geproduceerd. Definitieve gegevens zullen uit de demoprojecten moeten worden afgeleid.

7 DIMENSIONERINGSGRONDSLAGEN VOOR DE KORRELREACTOR

7.1 In de hoofdstroom

Met het onderzoek op de locaties Heiloo, Amsterdam-Oost en Amsterdam Groote IJpolder kunnen de dimensioneringsgrondblagen voor de verwijdering van fosfaat met de korrelreactor in de hoofdstroom vastgesteld worden. Deze dimensioneringsgrondblagen zijn vermeld in tabel 7.

Tabel 7. Dimensioneringsgrondblagen voor defosfatering in de korrelreactor in de hoofdstroom

parameter	eenheid	waarde
reactorinfluent:		
- type	-	afloop nabezinktank(s)
- P-concentratie	mg/l	2 - 20
- CT	mmol/l	< 2
reactor:		
- pH	-	9,5 - 10,5
- hydraulische belasting	m/h	40
recirculatieverhouding	-	1 - 2
entmateriaal	-	kwartzand
chemicaliën:		
- type	-	Ca(OH) ₂
- plaats dosering	-	onderin korrelbed

7.2 In de retourslibstroom

Met het onderzoek op de locaties Bennekom, Geestmerambacht en Leiden - Noord kunnen de dimensioneringsgrondblagen voor de verwijdering van fosfaat met de korrelreactor in de retourslibstroom vastgesteld worden. Deze dimensioneringsgrondblagen zijn vermeld in tabel 8.

Tabel 8. Dimensioneringsgrondblagen voor defosfatering in de korrelreactor in de retourslibstroom

parameter	eenheid	waarde
reactorinfluent:		
- type	-	afloop indikker na P-afgiftetank
- P-concentratie	mg/l	20 - 80
- CT	mmol/l	< 2
- zwevende stof	mg/l	< 200
- pH	-	4,5 - 5,5
reactor:		
- pH	-	8,0 - 9,5
- hydraulische belasting	m/h	40
recirculatie:		
- verhouding	-	3
- mengen met influent	-	voor chemicaliëndosering
- mengtijd voor dosering	sec.	> 20
entmateriaal	-	kwartzand of granaatzand
chemicaliën:		
- type	-	Ca(OH) ₂
- plaats dosering	-	onderin korrelbed

1. Advies van de Technische Commissie korrelreactor, "Fosfaatverwijdering uit afvalwater met behulp van een korrelreactor", 1988;
2. Dienst Binnenwateren / RIZA, "Effect van de vervanging van wasmiddelen-P op de kosten van fosfaatverwijdering", 1990;
3. Eggers, E., Stichting Post Academisch Onderwijs Gezondheidstechniek en Milieuhygiene (PAO Cursus), "Vergaande behandeling van afvalwater; Ervaringen met de korrelreactor bij het verwijderen van fosfaaten uit afvalwater", DHV Water 1990;
4. Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, "Evaluatie van de proefresultaten biologische fosforverwijdering in de slibstroom in Nederland", mei 1992;
5. Seckler, M.M. et al., "Crystallization of calcium and magnesium phosphates in a fluidized bed", 3rd Europ. Conf. Cryst. Growth, 5 - 11 mei 1991, Budapest (Hongarije).

