



Magnesium, struviet, ontwatering van slib en mest

**Verkenning toepassing en effectiviteit diverse Mg-
zouten**

In opdracht van Nedmag Industries Mining &
Manufacturing B.V.



Titel: Magnesium, struviet, ontwatering van slib en mest - Verkenning
toepassing en effectiviteit diverse Mg-zouten

Status: Eindrapport
Datum: 16-09-2013

Opdrachtgever: Nedmag Industries Mining & Manufacturing B.V.
B. Greevink (B.J.Greevink@nedmag.nl),
B. Hooiveld (B. Hooiveld@nedmag.nl)

Auteur(s): Miriam van Eekert, Jan Weijma, Els Schuman

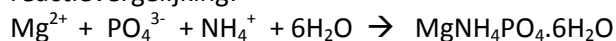
LeAF projectnummer: 12804

Aantal pagina's: 42

LeAF B.V.
Postbus 500
6700 AM Wageningen
0317 484208
info@leaf-wageningen.nl
<http://www.leaf-wageningen.nl>

Samenvatting

Nedmag produceert verschillende magnesiumzouten, namelijk MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, en MgO . Deze zouten kunnen onder andere hun toepassing vinden in de vorming van struviet uit (water)stromen die vrijkomen op een RWZI. Dosering van magnesium leidt tot vorming van struviet via de volgende reactievergelijking:



Dit proces kan leiden tot (ongewenste) verstoppingen als het ongecontroleerd plaatsvindt, maar dosering van magnesium kan ook gericht zijn op terugwinning van fosfaat en het verbeteren van de mechanische ontwaterbaarheid van slib. Voor deze toepassingen neemt de belangstelling bij de waterschappen toe.

Dit rapport beschrijft de resultaten van een inleidende studie die LeAF in opdracht van Nedmag Industries Mining & Manufacturing BV heeft uitgevoerd. Een onderdeel van de studie was een literatuuronderzoek naar het effect van verschillende magnesiumzouten op vorming van struviet in verschillende media (slib, digestaat, (rejectie)water, mest) en op ontwatering van slib, mest en digestaat. Ook is aandacht besteed aan het vinden van informatie omtrent het mechanisme dat ten grondslag zou kunnen liggen aan de verbetering van ontwatering na Mg-dosering en “gruisontwatering”. In zijn algemeenheid kan uit de gegevens worden afgeleid dat de oplosbaarheid van het gebruikte magnesiumzout (vanzelfsprekend) in hoge mate de struvietvormingsnelheid bepaalt. Dus MgCl_2 reageert het snelst (al dan niet met extra loogdosering) en MgO is effectiever dan $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Er zijn echter niet veel gegevens bekend van onderzoek waarin het effect van verschillende magnesiumzouten op struvietvorming direct wordt bepaald.

Er is nog geen eenduidig beeld van het mechanisme of de mechanismen van de bewezen verbeterde slibontwatering door toevoeging van hulpstoffen als magnesiumzout en bijvoorbeeld kolengruis. Het gestructureerd vergelijken van onderzoeksresultaten wordt bemoeilijkt door de variatie in slibkwaliteit en de watermatrix. Vaak worden deze door de onderzoekers maar beperkt gekarakteriseerd en het is bovendien niet voldoende bekend welke slib- en matrixparameters van belang zijn voor het mechanisme. Dit maakt de opheldering is zekere zin ongrijpbaar. Ook het gebruik van verschillende onderzoeksmethoden/procedures maakt een goede vergelijking van resultaten lastig. Vooralsnog kan niet worden uitgesloten dat meerdere mechanismen tegelijkertijd een rol spelen, of dat de bijdrage van een mechanisme aan slibontwatering afhankelijk is van de samenstelling van het slib en de watermatrix.

Naast de literatuurstudie is een inventarisatie uitgevoerd naar de ervaringen van waterschappen en technologie-ontwikkelaars met verschillende magnesiumzouten en de grondslag waarop deze partijen een keuze hebben gemaakt voor het gebruik van een bepaald magnesiumzout. Hierbij is onder andere ook nagegaan of de GER lijst een rol speelt bij de keuze voor een bepaald magnesiumzout en de inkoop hiervan. LeAF heeft (in overleg met Nedmag) een vragenlijst opgesteld die aan de betrokken waterschappen en technologie-ontwikkelaars is voorgelegd.

Ten slotte zijn enkele kleinschalige (laboratorium)testen uitgevoerd. Hierbij is onderzocht:

1. Het effect van dosering van magnesiumzout op pH van demiwater;
2. Het effect van de aard van het magnesiumzout op struvietvorming in rejectiewater van rioolslibvergisting en dunne varkensmest fractie (DMF);
3. Het effect van de aard van het magnesiumzout en de hoogte van de magnesiumdosering op bezinken van actief slib en niet-vergiste varkensmest en ontwaterbaarheid van digestaat uit rioolslibvergisting.

Uit de “inventarisatie van ervaringen” bleek dat er ook magnesiumzouten van andere leveranciers worden gebruikt. Daarom zijn naast verschillende magnesiumzouten (MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO) van Nedmag ook nog een MgCl_2 en een MgO van andere leveranciers meegenomen in de laboratoriumtesten. Uit de testen zijn de volgende conclusies afgeleid met betrekking tot:

Struvietvorming:

- Het fosfaat uit **rejectiewater** van de RWZI Ede is terug te winnen als struviet met verschillende magnesiumzouten. Bij dosering van de magnesiumzouten in een verhouding van Mg:P van 1:1 werd struviet gevormd en werd de $\text{PO}_4\text{-P}$ verwijderd. De P-verwijdering was het snelst bij dosering van MgCl_2 . Na 15 minuten was de P-verwijdering al maximaal. Opvallend genoeg was het bij dosering van MgCl_2 niet nodig om de pH te verhogen. Struvietvorming met $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en MgO verliep langzamer en in sommige gevallen minder effectief. De oplosbaarheid van de verschillende zouten zal hierbij een rol gespeeld hebben. De verschillen tussen de MgO zouten onderling kunnen (nog) niet goed verklaard worden.
- De resultaten van de testen met **DMF** waren moeilijk te interpreteren. Er was een aanzienlijke hoeveelheid organische stof aanwezig in de DMF die verder niet was voorbehandeld met ijzer-zouten of een andere coagulant. Hoewel de fosfaat-P concentratie in de DMF lager werd na dosering van de magnesiumzouten was het niet mogelijk om daadwerkelijk vast te stellen dat er struvietvorming had plaatsgevonden omdat neerslag (van P-zouten) niet zichtbaar was en eventueel gevormde P-zouten daarom ook niet gewonnen en verder geanalyseerd konden worden.

Ontwaterbaarheid

- Door dosering van MgCl_2 lijkt het mogelijk om de ontwaterbaarheid van **actief slib** met 5-10% te verbeteren. De SVI kan niet gebruikt worden voor het bepalen van de effectiviteit van de Mg zouten. De testen zijn niet reproduceerbaar. De correlatie tussen SVI en CST is zeer zwak. Gezien de afwezigheid van struvietkristallen zou de werking van magnesiumzouten wellicht kunnen liggen in het stabiliseren van de negatieve lading van slibvlokken (zoals ook gesuggereerd in Stowa rapportage 2012-46).
- Er kunnen geen conclusies worden getrokken uit de testen met varkensdrijfmest.
- Door dosering van MgCl_2 lijkt het mogelijk om de ontwaterbaarheid van **digestaat van de slibvergister RWZI Ede** met 5-10% of meer (afhankelijk van de concentratie) te verbeteren. Ook dosering van $\text{Mg}(\text{OH})_2$ leidde tot een verbeterde ontwaterbaarheid.

De resultaten van de literatuurstudie, de inventarisatie van waterschappen en technologie-ontwikkelaars en de laboratoriumtesten hebben geleid tot een aantal aanbevelingen voor vervolgprojecten.

Inhoudsopgave

1. Inleiding	1
1.1 Aanleiding voor het onderzoek	1
1.2 Activiteiten	2
1.2.1 Literatuuronderzoek	2
1.2.2 Inventarisatie ervaringen waterschappen en technologie-ontwikkelaars	3
1.2.3 Testen	3
2. Literatuuronderzoek	4
2.1 Inleiding	4
2.2 Technologieën voor P verwijdering uit afvalwater of proceswater	4
2.2.1 Airprex	4
2.2.2 Pearl, Ostara: Full Scale Phosphorus Recovery	5
2.2.3 Full scale PHOSPAQ reactors voor terugwinnen van P uit afvalwater	5
2.2.4 NuReSys Nutrient Recovery SyStem	5
2.2.5 Anphos	5
2.2.6 Nutritec-P	5
2.3 Effect van verschillende magnesiumzouten bij struvietvorming	6
2.4 Effect van magnesiumzout bij ontwatering van slib en mest	7
2.5 Gruisontwatering	8
2.6 Conclusies	9
3. Inventarisatie ervaringen waterschappen en technologie-ontwikkelaars	10
4. Testen	17
4.1 Magnesiumzouten	17
4.2 Effect van gebruikte magnesiumzouten op pH demiwater	17
4.3 Vorming van struviet in rejectiewater en dunne mestfractie (DMF)	17
4.3.1 Opzet van de testen	17
4.3.2 Resultaten	18
4.4 Ontwaterbaarheid van actief slib, mest en digestaat van een slibvergisting	25
4.4.1 Aanleiding	25
4.4.2 Opzet van de testen	25
4.4.3 Resultaten	26
4.5 Conclusies uit testen	31
5. Aanvullende opmerkingen en hoe nu verder	33
6. Referenties	35

1. Inleiding

1.1 Aanleiding voor het onderzoek

Nedmag produceert verschillende magnesiumzouten: (MgCl_2 , $\text{Mg}(\text{OH})_2$, MgO). Deze zouten kunnen onder andere hun toepassing vinden in de vorming van struviet uit (water)stromen die vrijkomen op een RWZI. Nedmag heeft LeAF gevraagd om een eerste inleidend onderzoek te doen met als doel meer inzicht te krijgen in de mogelijkheden van de verschillende magnesiumzouten bij struvietvorming en slibontwatering. LeAF is in het verleden betrokken geweest bij verschillende projecten en processen waarin struviet werd gevormd, zoals het KRW project “Innovatieve en kosteneffectieve reductie van nutriëntemissie in combinatie met opwekking van duurzame energie” (“Gele stroom”) met ook Nedmag als partner, SOURCE (Simultaneous remOval of hUman and veteRinary pharmaCeuticals and nutriEnts) en het project Betuwse Kunstmest (Winning van stikstof en fosfaat uit urine).

Dosering van magnesium leidt tot vorming van struviet via de volgende reactievergelijking:
$$\text{Mg}^{2+} + \text{PO}_4^{3-} + \text{NH}_4^+ + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Dit proces kan leiden tot (ongewenste) verstoppingen als het ongecontroleerd plaatsvindt, maar dosering van magnesium kan ook gericht zijn op terugwinning van fosfaat en het verbeteren van de mechanische ontwaterbaarheid van slib. Voor deze toepassingen neemt de belangstelling bij de waterschappen toe.

Diverse partijen hebben technologieën ontwikkeld waarmee struvietvorming kan worden bewerkstelligd en waarmee struviet kan worden (terug)gewonnen. Voorbeelden hiervan zijn:

- Anphos: struvietwinning met $\text{Mg}(\text{OH})_2$ uit rejectiewater onder beluchting (Colson);
- Phospaq: struvietwinning met MgO onder beluchting voor CZV en CO_2 verwijdering (Paques);
- Crystalactor (RH-DHV);
- Airprex: struviet winning met MgCl_2 voor slibbehandeling (PCS);
- NuReSys: struvietwinning uit mest, percolaat en digestaat onder dosering van MgCl_2 (Akwadok);
- Pearl: struvietwinning met MgCl_2 uit rejectiewater (Ostara/Grontmij);
- Nutritec-P: struvietwinning met MgCl_2 uit rejectiewater (Sustec).

De keuze voor de vorm van het in deze technologieën toegepaste magnesium lijkt te worden ingegeven door proceskenmerken, eisen die gesteld worden aan effluentkwaliteit, gebruiksgemak, leverbaarheid of door andere (onbekende) factoren. Er is momenteel maar beperkt inzicht in de motivatie van waterschappen om te kiezen voor een bepaalde magnesiumvorm.

Het medium waarin de struvietprecipitatie wordt uitgevoerd bepaalt voor een groot gedeelte de kwaliteit van het gevormde struviet. Nabewerkingen van de gevormde struviet kunnen het aandeel organisch en anorganische vervuiling tot op zekere hoogte reduceren. De aard (en zuiverheid) van de magnesium-hulpstof heeft ook invloed op de kwaliteit van de gevormde struviet. In de beoordeling van struviet voor gebruik als meststof zal dit ook

een rol gaan spelen. Dit traject is nog gaande, en LeAF is zijdelings hierbij betrokken geweest.

Magnesiumdosering kan ook leiden tot een betere ontwaterbaarheid van organische biomassastromen zoals secundair slib. Als voorbehandeling voor mechanische ontwatering van slib wordt gecoaguleerd en geflocculeerd na toediening van anorganische en/of organische chemicaliën. In onderzoek uitgevoerd door de universiteit van Cincinnati bleek dat $Mg(OH)_2$ dosering resulteerde in verbeterde bezinking/indikking van actief slib en een betere ontwaterbaarheid van actief slib en vergist RWZI-slib. Struviet zou ook een rol kunnen spelen bij gruisontwatering. Het exacte mechanisme achter de positieve invloed van gruis bij ontwatering is nog niet duidelijk (STOWA project “Verkenning gruisontwatering” is nog niet afgerond). De hypothese van de hierbij betrokken onderzoekers is dat de aanwezigheid van gruis leidt tot verbeterde ontwatering omdat het gruis niet samendrukbaar is waardoor een stevigere slibkoek ontstaat die minder snel dichtslibt (www.gruisontwatering.nl). Gevormd struviet zou derhalve ook tot een betere ontwatering kunnen leiden via “gruisontwatering”. In recente proeven bij Wetterskip Fryslân werd echter geen verbetering van ontwaterbaarheid gevonden na gruisdosering (presentatie WS Fryslân, 4/7/2013, Leeuwarden).

Nedmag wil graag weten hoe haar producten zich gedragen tijdens struvietvorming en ontwatering van actief slib, vergist slib en mest en wat onderliggende mechanismen zijn. Hierbij is ook onderzocht hoe andere producten die in de markt verkrijgbaar zijn zich gedragen. In het hier beschreven onderzoek zijn de volgende magnesiumzouten meegenomen:

- $Mg Cl_2$
- MgO
- $Mg(OH)_2$

In totaal zijn 6 producten getest, waarvan er twee van andere producenten kwamen. Deze producten zijn gekozen omdat ze genoemd werden in de survey die in het kader van het project is uitgevoerd (zie ook Hoofdstuk 3).

In eerste instantie zijn enkele eenvoudige testen uitgevoerd om te zien of de verschillende Nedmag (en andere uit de markt verkregen) producten zich onderscheidend gedragen bij struvietvorming en ontwaterbaarheid. Naar aanleiding van de resultaten kan een uitgebreidere vervolgstudie worden opgezet met als doel te achterhalen of bovengenoemde processen wellicht geoptimaliseerd kunnen worden door gebruik van andere magnesiumzouten.

1.2 Activiteiten

Er zijn voor deze inleidende studie drie activiteiten uitgevoerd.

1.2.1 Literatuuronderzoek

Onderzoek in diverse bronnen (wetenschappelijke literatuur, informatie op internet, expertise en knowhow LeAF) over het effect van verschillende magnesiumzouten op vorming van struviet in verschillende media (slib, digestaat, (rejectie)water, mest) en op ontwatering van slib, mest en digestaat. Ook is aandacht besteed aan het vinden van

informatie omtrent het mechanisme dat ten grondslag ligt aan de verbetering van ontwatering na Mg-dosering en “gruisontwatering”. De resultaten zijn weergegeven in Hoofdstuk 2.

1.2.2 Inventarisatie ervaringen waterschappen en technologie-ontwikkelaars

De aangesproken waterschappen spreken in sommige gevallen een voorkeur uit voor het gebruik van bepaalde magnesiumzouten voor struvietvorming. Het is niet helemaal duidelijk wat de grondslag is van deze voorkeur. Hetzelfde geldt voor het gebruik van magnesiumzouten bij de technologieontwikkelaars. Een aantal partijen (waterschappen, andere vooral industriële “gebruikers” en technologieleveranciers) heeft meer inzicht verschaft in het hoe en waarom van de keuze voor een bepaald vorm van magnesium. Hierbij is onder andere nagegaan of de GER lijst een rol speelt bij de keuze voor een bepaald magnesiumzout en de inkoop hiervan. LeAF heeft (in overleg met Nedmag) een vragenlijst opgesteld die aan de betrokken waterschappen en technologie-ontwikkelaars is voorgelegd (via e-mail of telefonisch) (Hoofdstuk 3).

1.2.3 Testen

Het effect van de verschillende magnesiumzouten is onderzocht in kleinschalige laboratoriumtesten. Hierbij is waar mogelijk het resultaat van de literatuurstudie gekoppeld worden aan waargenomen effecten om zodoende meer inzicht te krijgen in de onderliggende mechanismen. Er zijn drie series experimenten uitgevoerd:

1. Bepalen van het effect van dosering van magnesiumzout op pH van demiwater;
2. Bepalen van het effect van de aard van het magnesiumzout op struvietvorming in rejectiewater van rioolslibvergisting en dunne varkensmest fractie (DMF);
3. Bepalen van het effect van de aard van het magnesiumzout en de hoogte van de magnesiumdosering op bezinken van actief slib en niet-vergiste varkensmest en ontwaterbaarheid van digestaat uit rioolslibvergisting.

2. Literatuuronderzoek

Er is een inventarisatie gemaakt van hetgeen er bekend is over

- de invloed van de aard van verschillende magnesiumzouten op struvietvorming,
- de invloed van magnesium op ontwatering,
- de mogelijke rol van magnesium bij gruisontwatering.

Hierbij is gebruik gemaakt van verschillende bronnen (wetenschappelijke literatuur, informatie op internet, expertise en knowhow LeAF). Hieronder wordt eerst een korte opsomming gegeven van technologieën die momenteel veel worden toegepast voor het verwijderen en terugwinnen van fosfor (fosfaat) uit afvalwater, rejectiewater, proceswater en mest(fracties). Daarbij wordt een korte beschrijving van de technologie gegeven (sectie 2.2). Sectie 2.3 en verder bevatten de resultaten van het literatuuronderzoek.

2.1 Inleiding

Per jaar wordt met communaal afvalwater ongeveer 12,4 Mkg P per jaar aangevoerd naar de RWZI (in 2010) (Smit et al., 2010). Daarvan wordt via ophoping in het slib ongeveer 10,4 Mkg/jaar verwijderd (via verbrandingsoven), en de rest verlaat de RWZI via het effluent. Jaarlijks (in 2010) wordt 21 Mkg P aan kunstmest gebruikt, en 64 Mkg P aan dierlijke mest: (Smit, 2010, Notenboom, 2011, Korving, 2011). Recente ontwikkelingen in de communale afwaterzuivering hebben betrekking op:

- maatregelen om energie te besparen;
- maatregelen om de biomassavergisting te verbeteren en te combineren met slibvergisting;
- invoering van centrale slibverwerking;
- invoering van nieuwe sanitatie en het effect op N en P concentraties van influentstromen;
- de toepassing van thermische drukhydrolyse (TDH) bij (slib)vergisting.

Vorming van struviet en slibontwatering spelen op verschillende manieren een rol bij bovengenoemde ontwikkelingen.

2.2 Technologieën voor P verwijdering uit afvalwater of proceswater

2.2.1 Airprex

Vergist slib wordt belucht onder dosering van een magnesiumchloride (Veltman et al., 2010). Het gehalte zware metalen in het gevormde struviet is beneden de (Duitse) norm voor kunstmeststoffen. Ook is het struviet goed te scheiden van de slibcomponent met bijvoorbeeld hydrocyclonen. Berlin Wasser Betriebe (BWB) heeft het patent vanaf 2011. De licentiehouder (sinds 2006) in Duitsland is P.C.S. GmbH. Er staat een full scale installatie o.a. in Mönchengladbach Neuwerk staat een full scale installatie. Ook in Amsterdam staat een Airprex. In 2011 schatte men de kosten voor Airprex op 1,54 tot 1,92 €/kg P_{product} en de opbrengst 0,26 tot 0,46 €/kg P_{product} . Er wordt 2-3 kg $MgCl_2(32\%)$ / kg P_{product} gedoseerd (Veltman, 2011). In Echten (Waterschap Reest&Wieden) wordt in 2013 een Airprex opgestart (zie ook Hoofdstuk 3).

2.2.2 Pearl, Ostara: Full Scale Phosphorus Recovery

Grontmij heeft in Nederland sinds enkel jaren de licentie voor deze technologie onder de benaming "Pearl". Ostara is Canada en de rest van Noord Amerika sinds 2007 operationeel met full scale reactoren en de teruggewonnen fosfaten worden op de (Noordamerikaanse) markt gebracht. Het proces loopt op rejectiewater van vergist slib uit municipale RWZIs. De gevormde struvietkorrels worden als Crystal GreenTM op de markt gebracht als bemester voor golfbanen, kwekerijen (maar niet voor volle grond), "specialty landbouw" en andere markten voor "slow release fertilizers". Dit kan omdat de struviet niet wordt gezien als "biosolid" of afvalproduct. Soms willen kunstmestfabrikanten eerst blenden (www.ostara.com). Ostara koopt (daarom) op basis van contracten (tot nu toe) 100% van de productie op en controleert ook de receptuur om de korrels te produceren die aan de marktvraag voldoen. Een gevolg van de struvietwinning op de (Noord-Amerikaanse) installatie is dat na invoering van het proces het aluminiumverbruik op die installaties lager werd evenals de hoeveelheid af te voeren biosolids.

2.2.3 Full scale PHOSPAQ reactors voor terugwinnen van P uit afvalwater

De PHOSPAQ systemen zijn sinds 2006 operationeel (full scale). Struvietvorming vindt plaats na dosering van MgO. Een van de eerste systemen werd bij Waterstromen in Olburgen (NL) geïnstalleerd voor terugwinning van fosfaat uit een combinatie van afvalwater uit de aardappelverwerkende industrie en centraat uit een slibvergister van een municipale RWZI. Het teruggewonnen struviet (1,2 ton per dag) wordt verkocht aan een Duitse kunstmestfabrikant. Een tweede installatie (800 kg struviet per dag) staat sinds 2008 in Lomm en wordt ook bedreven op effluent van een aardappelverwerkende industrie (www.pagues.nl). Op RWZI Tilburg-Noord, waterschap de Dommel, komt ook een PHOSPAQ.

2.2.4 NuReSys Nutrient Recovery SyStem

Nuresys (voorheen Akwadok) is full scale operationeel sinds 2005. Bij deze installaties wordt het ingevoerde water eerst belucht, gevolgd door (indien noodzakelijk) pH stelling met NaOH, en dosering van MgCl₂. Er zijn een aantal full-scale industriële en pilotinstallaties, die draaien op afvalwater van de zuivel- en aardappelverwerkende-industrie, maar ook op rejectiewater en digestaat. De gevormde struvietkorrels (Biostru®) mogen van de Vlaamse autoriteiten worden (her)gebruikt als "slow release fertiliser" voor de landbouw. Nuresys garandeert ook de afname van het gevormde struviet (www.nuresys.org).

2.2.5 Anphos

Dit systeem is ontwikkeld door Colson BV. Hierbij wordt struviet gevormd na beluchting van rejectiewater plaats en doseren van magnesiumhydroxide in een tank met gecompartmenteerde bufferruimte, beluchtingsruimte en precipitatieruimte. Naast fosfaatverwijdering vindt in het systeem ook CZVverwijdering plaats (www.colson.nl).

2.2.6 Nutritec-P

Systeem van Sustec. Rejectiewater wordt belucht en fosfaat wordt als struviet teruggewonnen na doseren van magnesiumchloride. Geïnstalleerd op de slibvergisting

RWZI Apeldoorn, waar meer dan 100 ton P per jaar moet worden teruggewonnen (van Dijk, 2012).

2.3 Effect van verschillende magnesiumzouten bij struvietvorming

Er zijn niet veel vergelijkende studies gedaan met betrekking tot de invloed van het gebruikte magnesiumzout op de vorming van struviet. De hoeveelheid gegevens is daarom beperkt en moeilijk om met elkaar te vergelijken. Daarnaast wordt er in verschillende media struviet gemaakt (urine, mest, synthetisch medium, industrieel afvalwater) en het milieu waarin struviet wordt gemaakt zal natuurlijk van invloed zijn op de snelheid en efficiëntie van struvietvorming. De gegevens uit de literatuur zullen hieronder kort worden besproken. De algemene consensus lijkt te zijn dat met MgCl_2 met hoge efficiëntie struviet kan worden gevormd (maar dat vaak wel loog moet worden toegevoegd), en dat MgO sneller reageert dan Mg(OH)_2 omdat het sneller oplost.

Carballa et al (2009) hebben zowel Mg-chloride als -oxide gebruikt om struviet te vormen (voor NuReSys) uit effluent van een UASB bij een aardappelverwerkende industrie, maar vinden dat er alleen struvietkristallen van hoge kwaliteit kunnen worden gevormd met MgCl_2 . Alle andere zouten (Mg(OH)_2 , MgO , ureolytische pH verhoging) leiden tot onzuiverheden in het gevormde struvietkristal. Magnesium(hydr)oxide is in hun testen wel geschikter bevonden als Mg-bron bij lage P concentraties ($<30 \text{ mg PO}_4\text{-P/l}$) (Carballa et al, 2009).

Bij struvietvorming in rejectiewater (Wu et al, 2005) en mest (in Burns and Moody, 2002) is gevonden dat de reactietijd van Mg(OH)_2 langer is dan voor andere magnesiumzouten. Burns and Moody (in hun review met resultaten van anderen) verkiezen voor mest MgO boven Mg(OH)_2 vanwege de betere oplosbaarheid van MgO . Om diezelfde reden zou MgCl_2 nog effectiever zijn, maar daarbij moet dan wel loog gedoseerd worden om hetzelfde rendement te halen. Shin en Lee (1997) vergeleken zuiver $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ met zeewater en "bittern" (wat overblijft nadat NaCl is gewonnen uit een brijn) voor de vorming van struviet in een synthetisch medium en industrieel afvalwater (coke manufacturing process) en vonden dat beide alternatieve bronnen (zeewater en "bittern") ook gebruikt konden worden (na loogdosering), maar in beide gevallen was het magnesiumzout in oplossing.

Hug en Udert (2013) vormen struviet met elektrochemisch gedoseerd magnesium (door een magnesium electrode (anode) op te offeren. Deze methode zou geschikt zijn voor decentrale struvietvorming in urine (vanwege kleine reactoren en hoge mate van automatiseren) en is goedkoper dan dosering van magnesiumchloride en magnesiumsulfaat, maar duurder dan magnesium oxide. Struviet wordt in dit elektrochemische systeem gevormd in de oplossing. Aan de kathode ontstaat H_2 en op de anode slaat MgCO_3 neer. Dit belemmert de struvietvorming echter niet (Hug and Udert, 2013).

Bij struvietvorming in een synthetische urine oplossing gaven MgCl_2 en MgO hetzelfde resultaat bij een pH van 9.4 als de P verwijderingsefficiëntie wordt bekeken als functie van de Mg:P ratio. Bij kaliumstruvietvorming zijn daarentegen wel verschillen gevonden en dan met name in de pH. Deze daalt bij MgCl_2 dosering terwijl bij MgO een stijging van de pH optreedt. Daarbij was de P-verwijderingsefficiëntie bij MgCl_2 dosering aanmerkelijk lager (75% bij Mg:P van 2) dan bij MgO (bijna 100%) (Wilsenach et al, 2007).

Er zijn ionen die storend kunnen werken op de struvietvorming. Voorbeelden hiervan zijn calcium en carbonaat. Echter ook natrium en sulfaat kunnen nucleatie of kristalgroei negatief beïnvloeden (le Corre et al. 2009, Kabdaşlı et al, 2006). Het doseren van veel sulfaat (zoals bijvoorbeeld aanwezig in zeewater) kan dus een negatief effect hebben.

2.4 Effect van magnesiumzout bij ontwatering van slib en mest

Recentelijk is bij STOWA een rapport (2012-46) verschenen waarin de trends in slibontwatering worden beschreven (Korving, 2012). Daarin wordt gesteld dat de struvietvorming na magnesiumdosering de ontwatering van slib positief beïnvloedt. Er worden door diverse onderzoekers verschillende oorzaken genoemd:

- Verlagen van de vrije fosfaatconcentratie; Resultaten van verschillende slibontwateringsinstallaties zijn echter in tegenspraak met elkaar. Veltman (2012) noemt ook het vastleggen van o-PO_4 als struviet en zo een verbeterde ontwaterbaarheid (mechanisme onbekend maar zou gerelateerd kunnen zijn aan het gruisontwateringsprincipe). Bij RWZI Neuwerk bij Mönchengladbach is een verband gevonden tussen o-PO_4 gehalte in slib na gisting en DS gehalte na ontwatering (Veltman 2012). Het is niet duidelijk of er daadwerkelijk een verband is tussen fosfaat en DS gehalten. Gevonden effecten kunnen bijvoorbeeld ook veroorzaakt worden door veranderingen in pH of hogere magnesiumgehalten.
- Hogere magnesiumconcentraties in het slib neutraliseren de lading van de slibdeeltjes: betere ontwatering.
- Gruisontwatering (hoewel niet als zodanig genoemd in het Stowa rapport) “filtratiehulp”.

Een andere rol van magnesiumdosering tijdens vergisting en het effect op ontwatering zou kunnen liggen in de vorming van complexen met opgeloste eiwitten waardoor ontwaterbaarheid van het digestaat verbetert (Bivins en Novak, 2001).

Ook uit onderzoek door anderen wordt niet duidelijk hoe struvietvorming de ontwatering positief beïnvloedt. Het effect van doseren van magnesium en andere tweewaardige kationen op ontwaterbaarheid is vooral onderzocht voor actief slib en digestaat uit slibvergisters. Het effect lijkt te verschillen per actief slib. Vaak is het effect beter bij continue doseren in bijvoorbeeld een vergister dan bij een batchdosering. Higgins en Novak vonden dat minstens 0,7-2,0 meq/l nodig was voor goede bezinking en ontwatering (gemeten als SVI en CST) van actief slib. Het effect van de tweewaardige kationdosering lijkt met name te liggen in een verbeterde bezinking als gevolg van binden van de eiwitten in de EPS van de slibvlokken (Higgins and Novak, 1997).

Murthy et al. (1998) vonden dat het bedrijven van een actief-slib (lab)reactor met calcium en/of magnesium alleen resulteerde in een verbeterde ontwatering (gemeten als SVI) bij doseren van calcium en een combinatie van calcium/magnesium. Magnesium alleen (gedoseerd als magnesiumsulfaat) had een veel minder groot effect. De CST werd korter ongeacht de aanwezigheid van de bivalente ionen naarmate de reactoren langer draaiden. In een full scale reactor werd magnesium gedoseerd (calcium werd niet geschikt geacht vanwege vorming van neerslagen) en dit resulteerde na 2 weken bedrijven van de reactoren in een verbeterde SVI (na 2 h). Ook de vloktheid werd hoger waarschijnlijk door brugvorming met de bivalente kationen. De ontwatering werd niet beter, waarschijnlijk door de aanwezigheid van ammonium (Murthy et al, 1998).

Doseren van 300 mg/l $\text{Mg}(\text{OH})_2$ tijdens slibvergisting kan volgens Wu et al (2001) meerdere positieve effecten hebben: grotere reductie van SS en CZV, hogere biogasproductiesnelheid, lagere fosfaat en ammoniumconcentraties in het rejectiewater en verbeterde ontwaterbaarheid gemeten als CST (5 tot 10% verbetering). Of de verbeterde ontwatering gerelateerd is aan de verlaagde fosfaatconcentratie is niet duidelijk (Wu et al, 2001).

2.5 Gruisontwatering

Het verhogen van het droge-stofgehalte van een slibkoek heeft tot gevolg dat er minder energie nodig is voor de verdamping van water bij nadroging, en/of dat verbranding van de slibkoek meer energie oplevert. Om de hogere DS gehalten te bewerkstelligen kan een filtratiehulpmiddel worden ingezet. Hiervoor wordt bijvoorbeeld kolengruis gebruikt. Vermoedelijk leidt de aanwezigheid van het gruis tot een hogere porositeit van de slibkoek waardoor het water gemakkelijker uit de koek kan worden verwijderd (Boesten et al, 2012). Als de hulpstoffen niet aanwezig zijn verstopten de samendrukbare organische verbindingen in de slibkoek het filtermateriaal en de slibkoek zelf. De toevoeging van 'skeleton builders', zoals hout, kolen(gruis), as en gips heeft bovengenoemd effect van openhouden van de slibmatrix waardoor water beter "wegloopt". Dit proces is in het verleden voor het eerst "ontdekt" in Bottrop waar tot 30% van het droge-stofgehalte bestond uit fijne kooldeeltjes omdat er rond Bottrop in die tijd veel kolenwinning plaats vond en gruis in het riool terecht kwam. Inmiddels is men (ook na sluiten van kolenmijnen ter plaatste) bezig met verduurzamen van toevoegstoffen. Zo is bijvoorbeeld al brandbaar geshredderd materiaal uit auto's toegepast. In Nederland heeft tussen 2009 en 2011 een laboratoriumschaalproef gelopen met slib van de RWZI Garmerwolde. Ook daar konden DS gehalten van 40-45% worden gehaald (met aftrek van effect toeslagstof een slib DS gehalte van 34% ten opzichte van 23% zonder toeslagstoffen) (Boesten et al. 2012).

Volgens Boesten et al. (2012) leidt toepassen van gruisontwatering tot hogere transportkosten voor thermisch gedroogd slib. Het is niet duidelijk waarom dit het geval zou zijn. De verwijderde massa water is immers groter dan de bijgevoegde hoeveelheid gruis. Er werd in de testen 330 gram gruis (kolengruis, bruinkoolgruis, koffieresten) toegevoegd per kg droog slib. De besparing is ongeveer 1 kg water per kg droog slib, dus netto 660 gram ($1\text{kg} - \pm 330\text{ gram}$) minder massa. Bij kolengruis en koffieresten kan ook zonder verdere dosering van FeCl_3 worden ontwaterd. Bij bruinkoolgruis is dat niet zo, maar het is nog niet duidelijk waarom. Als FeCl_3 niet hoeft te worden gedoseerd maakt dit het mogelijk om het slib (met hoge P gehalten) af te zetten (voorheen bij Thermphos).

Uit de eerste labtesten met het slib van Garmerwolde blijkt dat er weinig verschil is bij gruisontwatering op vergist slib in vergelijking met onvergist slib. Het toevoegen van brandbaar gruis (bijvoorbeeld kolengruis) aan (vergist) slib loont volgens Boesten et al (2012) alleen bij eindverwerking in verbrandingsinstallaties met een hoog rendement. Bij de SNB staat een verbranding met een laag rendement (Boesten et al, 2012).

Er is nog niet veel informatie over de mogelijke rol van magnesium in gruisontwatering van slib. Bij de recente proeven met MgCl_2 in Friesland¹ werd geen effect van gruis gevonden. Daar dacht men dat dit misschien lag aan het feit dat het slib deels onvergist was. Dit zou in tegenspraak kunnen zijn met de resultaten van de laboratoriumtesten met vergist slib van

¹ Het eindrapport van dit onderzoek komt vermoedelijk later dit jaar beschikbaar.

Boesten et al. (2012). Er valt derhalve nog niet veel te concluderen over een mogelijk mechanisme voor de rol van magnesium in gruisontwatering.

2.6 Conclusies

In zijn algemeenheid kan uit de gegevens worden afgeleid dat de oplosbaarheid van het gebruikte magnesiumzout (vanzelfsprekend) in hoge mate de struvietvormingsnelheid bepaalt. Dus MgCl_2 reageert het snelst (al dan niet met extra loogdosering) en MgO is effectiever dan Mg(OH)_2 . Er zijn echter niet veel gegevens bekend van onderzoek waarin het effect van verschillende magnesiumzouten op struvietvorming direct wordt bepaald.

Er is nog geen eenduidig beeld van het mechanisme(s) van de bewezen verbeterde slibontwatering door toevoeging van hulpstoffen als magnesiumzout en kolengruis. Het gestructureerd vergelijken van onderzoeksresultaten wordt bemoeilijkt door de variatie in slibkwaliteit en de watermatrix. Vaak worden deze door de onderzoekers maar beperkt gekarakteriseerd en het is bovendien niet voldoende bekend welke slib- en matrixparameters van belang zijn voor het mechanisme. Dit maakt de opheldering is zekere zin ongrijpbaar. Ook het gebruik van verschillende onderzoeksmethoden/procedures maakt een goede vergelijking van resultaten lastig.

Vooralsnog kan niet worden uitgesloten dat meerdere mechanismen tegelijkertijd een rol spelen, of dat de bijdrage van een mechanisme aan slibontwatering afhankelijk is van de samenstelling van het slib en de watermatrix.

3. Inventarisatie ervaringen waterschappen en technologie-ontwikkelaars

De waterschappen spreken in sommige gevallen voorkeur uit voor het gebruik van bepaalde magnesiumzouten voor struvietvorming. Het is niet helemaal duidelijk wat de grondslag is van deze voorkeur. Hetzelfde geldt voor het gebruik van magnesiumzouten bij de technologieontwikkelaars. Aan een aantal partijen is (mondeling of via email) onderstaande vragenlijst voorgelegd om meer inzicht te krijgen in het hoe en waarom van de keuze voor een bepaald vorm van magnesium. Hierbij is onder andere nagegaan of de GER lijst een rol speelt bij de keuze voor een bepaald magnesiumzout en de inkoop hiervan.

Naam	
Doel magnesiumdosering	Doelgerichte Struviet productie/ verbeterde slibontwatering / voorkomen verstoppingen
Indien van toepassing: welke technologie	
Welk magnesiumzout: Vorm, zuiverheid?	MgCl ₂ / Mg(OH) ₂ / MgO Oplossing/vaste stof, %
Leverancier?	Nedmag/ander
Waarom dit zout?	
Heeft Ger-waarde een rol gespeeld bij keuze van magnesiumzout? ²	
Indien van toepassing: bottlenecks in de winning van struviet?	
Opmerkingen	

Een aantal partijen is niet actief in dit onderzoek betrokken (om verschillende redenen, bijvoorbeeld geen P-terugwinning in beheersgebied bekend of al veel bekend over hoe en waarom van keuze voor magnesiumzout):

- WS Rijn en IJssel: nu alleen Waterstromen
- Waterstromen: Phospaq
- WS Dommel
- WS Aa en Maas
- WS Rivierenland
- WBL Limburg (WS Peel en Maasvallei en WS Roer en Overmaas)
- WS Groot Salland
- WS: Regge en Dinkel
- Brabantse Delta
- ZuiderZeeland

² Ger waardes (Afman et al, 2012): MgO: 2.8 MJ/kg waarvan 2.7 MJ/kg niet hernieuwbaar, MgCl₂ (54% oplossing) 2.1 MJ/kg waarvan 2,0 MJ/kg niet hernieuwbaar; MgCl, hydraat,poedervorm 3,3 MJ/kg waarvan 3,1 MJ/kg niet hernieuwbaar en MgCl₂ (anhydride) 23.6 MJ, waarvan 22,1 Mj/kg niet-hernieuwbaar.

- HHNK
- WS Delfland
- Hoogheemraadschap Schieland en de Krimpenerwaard
- WS Hollandse Delta
- WS Stichtse Rijnlanden
- Waterschap Noorderzijlvest
- WS Scheldestromen

Tabel 1. Resultaten inventarisatie

Naam	NuReSys	Pearl	Colsen – Anphos	Paques – Phospaq
Doel magnesiumdosering	Struviet productie	Struviet productie	Struviet productie/ verbeterde slibontwatering?	Struviet productie
Indien van toepassing: welke technologie	NuReSys Akwadok	van Pearl (Ostara)		
Welk magnesiumzout: Vorm, zuiverheid?	MgCl ₂ Oplossing 30%, Bij lage P (< 30 mg P/l) met MgO	MgCl ₂ Oplossing 32%,	Mg(OH) ₂ / MgO vaste stof, %,	MgO vaste stof, %,
Leverancier?	Nedmag/ander	Nedmag/ander? Via Ostara	Nedmag/ander	Nedmag/ander
Waarom dit zout?				Geen verlaging alkaliniteit (itt MgCl ₂) en HRT is lang genoeg om MgO te laten oplossen
Heeft Ger-waarde een rol gespeeld bij keuze van magnesiumzout?				Nee
Indien van toepassing: bottlenecks in de winning van struviet?				
Referenties	Moerman et al, 2009, Carballa et al, 2009	G. Notenboom (2012)	Folder	Folder; Jans Kruijt (2012); Haarhuis (2011)
Opmerkingen	A	B	C	D

¹Opmerkingen voluit:

A: Eerst beluchten om CO₂ te verwijderen daarna loogdosering en MgCl₂

B: Met betrekking tot het gebruik van magnesiumzouten kan ik je melden dat in het Pearl proces MgCl₂ (32%-ige oplossing) wordt gebruikt. Voor Pearl is Ostara verantwoordelijk voor de levering van de chemicaliën. Naar ik recentelijk nog heb begrepen zijn ze bekend met de Nedmag producten en zou dit een voor de hand liggende leverancier kunnen zijn. Ik weet dat er al enige jaren geleden contact is geweest tussen Ostara en Nedmag hierover.

C: Afvalwater/digestaat wordt belucht, waardoor pH stijgt. Door dosering van magnesium(hydr)oxide precipiteert de ammonium en fosfaat als struviet. Toepasbaar op alle types afvalwater met P>50 mg/l.

D: Effluent/rejectiewater wordt in de Phospaq belucht in een kristallisatiereactor waar dus simultaan CZV (voor nageschakelde Anammox®) en P worden verwijderd. MgO wordt gedoseerd. De hydraulische verblijftijd in de reactor is voldoende lang. Geen voorkeur voor MgO leverancier.

Tabel 1. (cont).

Naam	Anneloes Verhoek Mestverwerking Gelderland	Inge van der Velde Waterschap Reest en Wieden	Elbert Majoor Waterschap Velt en Vecht)	Ferdi van Rossum GMB/SaNiPhos
Doel magnesiumdosering	Struviet productie	Struviet productie/ verbeterde slibontwatering / voorkomen verstoppingen. Vanaf 2013	Verbeterde slibontwatering, netto 15% besparing op verwerkingskosten op RWZI Emmen	Struviet productie
Indien van toepassing: welke technologie		Airprex		Geroerd vat, waarbij 4 dagen gevoed wordt.
Welk magnesiumzout: Vorm, zuiverheid?	MgO 95% vaste stof	MgCl ₂ Oplossing: 25% in de winter, 32% in de zomer. 32% kristalliseert in de winter als het te koud wordt.	MgCl ₂ Oplossing: 25% in de winter, 32% in de zomer. 32% kristalliseert in de winter als het te koud wordt.	MgCl ₂ wordt nog getest, als oplossing; Mg(OH) ₂ is getest, okay, als vaste stof. MgO is in gebruik, okay, als vaste stof.
Leverancier?	Mannekus	Nog niet bekend	Nedmag/ander	M.A.F. MAGNESITE (MgO) Van Mannekus (Mg(OH) ₂)
Waarom dit zout?	Goed hanteerbaar, reactief in proces. Geen verschil in reactiviteit, ondanks de totaal verschillende oorsprong. De MgO van Mannekus is een gedolven en gemalen MgO-erts.	MgCl ₂ vanwege afspraken met leverancier technologie (garanties)	Opslag is mogelijk in een niet- gemengde tank en het is eenvoudig te doseren.	Prijs/prestatie.
Heeft Ger-waarde een rol gespeeld bij keuze van magnesiumzout?	Nee	nee	nee	Nee bestond nog niet.
Indien van toepassing: bottlenecks in de winning van struviet?	Nvt	nvt	Bij Velt&Vecht ontwatering met membraanfilterpers. Bij ontwatering met centrifuges extra slijtage verwacht en dan is vooraf verwijderen van struviet misschien noodzakelijk.	Ja, ook in relatie tot type Mg-bron.
Referenties	Verhoek (2011, 2012)	Van der Velde (2012)	Majoor (2012); Meindertsma en Majoor (2012)	Van Rossum (2012)
Opmerkingen	E	F	G	H

¹ Opmerkingen voluit:

E: grovere delen en (kleine) steentjes mogen absoluut niet aanwezig zijn: zij zorgen voor beschadiging installaties en stagnatie van het productieproces.

Mestverwerking Gelderland beheert 4 KGBIs die 700.00 ton kalvergier per jaar verwerken. Sinds 1998 staat in Putten een full scale installatie voor struvietproductie. De struvietvorming vindt plaats na slib water scheiding in het effluent van de KGBI (120-170 mg P/l, 3500 mg K/l) onder dosering van MgO bij een pH van 9-9,5. De reactietijd is minimaal 1 uur. Het effluent van de struvietreactor bevat nog 15-25 mg P/l. De struviet wordt afgescheiden met een lamellenscheider. In deze installatie wordt kaliumstruviet gevormd.

F: In Echten vergisting secundair slib bij 55°C in 10 dagen en daarna mesofiel bij 35-40°C in 15 dagen. Struvietreactor is 800 m³ HRT 24 uur, Airprex.

G: Centrale vergisting zuiveringsslib Velt & Vecht op RWZI Emmen. Slib is afkomstig van kleine zuiveringen met bio_P. Het DS gehalte van het slib steeg na dosering (2 mol Mg/molP) van 19 tot 25%. Gevormd struviet wordt niet afgescheiden maar meegevoerd naar slibverwerking. Dit kan omdat er nergens binnen beheersgebied ijzer wordt gedoseerd.

H: Kwaliteit wordt bepaald 1: door reactiviteit en 2: zuiverheid. Initiatief van GMB. Terugwinning van P en N in urine als struviet en ammoniumsulfaat. Gestart als pilot project in Tiel, inmiddels full scale in Zutphen. In Zutphen wordt per jaar de volledige hoeveelheid urine van het "Moeders voor Moeders" project behandeld. Daarnaast krijgt Saniphos urine van festivals (o.a. Pinkpop). Maximum capaciteit in Zutphen is 5000 m³/jaar. De ammoniumsulfaat wordt afgezet als meststof in de landbouw. Voor de struviet is nog geen aanvraag voor toelating gedaan. Men wacht de ontwikkelingen qua wetgeving af en probeert binnen het raamwerk van het Nutrientenplatform meer aandacht te krijgen voor de wetgeving rondom struviet als meststof.

Tabel 1. (cont).

Naam	Waternet Jacqueline de Danschutter	Gele stroom Peter Luimes/Bert Hooiveld	Waterschap Hunze en Aa's Andre Hammenga	WS Rijnland Harm Baten
Doel magnesiumdosering	Struviet productie/ verbeterde slibontwatering / voorkomen verstoppingen bijvoorbeeld bij RWZI Amsterdam-West	Struviet productie	Struviet productie voor lagere chemicaliën dosering (fosfaat) en lagere stikstofbelasting op de RWZI als gevolg van rejectiewater extern slib behandeling. Ook behandeling van de urine van provincie- huis Assen. Pilot struvietwinning van 09-2011 t/m 05-2012.	Struviet productie (primaire doel) wellicht tevens verbeterde slibontwatering?
Indien van toepassing: welke technologie	Airprex		Deelstroombehandeli ng met Anphos of vergelijkbaar.	Waarschijnlijk 'airprex' achtige technologie, maar dient nog nader te worden bepaald
Welk magnesiumzout: Vorm, zuiverheid?	MgCl ₂ , 32%, Oplossing	droge Mg(OH) ₂	MgCl ₂ / Mg(OH) ₂ (Nedmag H, Mg(OH) ₂ 97%)	MgCl ₂ , Oplossing, 32 % ,
Leverancier?		Nedmag	Nedmag	Nedmag
Waarom dit zout?	Op basis van LCA en handling, ervaring van Waterstromen met andere zouten	Praktische keuze: kwam voort uit de gekozen assemblage van technologie en hetgeen men in Scheemda kon handelen. De extra verhoging van pH met Mg(OH) ₂ werd ook als wenselijk gezien om niet alleen afhankelijk te zijn van stripping.	Staat tegenover de RWZI Veendam; heeft een goede kwaliteit	Hanteerbaarheid gecombineerd met gunstige prijs en gunstige benodigde equivalente energie voor dit product (of Ger-waarde)
Heeft Ger-waarde een rol gespeeld bij keuze van magnesiumzout?			Twijfels over de juistheid van de bepaling van de GER waarde voor Mg in het STOWA rapport.	Ja, maar secundair. Primair is de hanteerbaarheid.
Indien van toepassing: bottlenecks in de winning van struviet?	K ¹		De afzet is nog onvoldoende vorm gegeven.	
Referenties	Danschutter (2011, 2012); Veltman et al. (2010); Veltman (2011)	Luimes (2012)	Hammenga (2012)	Baten (2012)
Opmerkingen		L	M	

¹ Opmerkingen voluit:

K: Waternet heeft NMI gevraagd om het traject richting toelating van Amsterdams struviet op de lijst Aa te begeleiden. Waternet wil niet meer wachten op het landelijke traject, dit schijnt totaal vertraagd te zijn.

Waternet heeft een paar weken de buffer voor uitgegist slib op A'dam West weer schoongemaakt. Het slib hebben ze door een hydrocycloon gehaald en het struviet 200 ton hebben ze verkocht aan ICL voor 50 Euro per ton ! Anders hadden ze 40.000 Euro storkosten moeten betalen.

Overigens verwacht waternet dat er ca. 1000 ton struviet per jaar kan worden gewonnen. Daarnaast blijft er ca. 800 ton organisch P in het slib achter. De rest, ook 1000 ton, blijft in het slib zitten. RWZI A'dam heeft 1.000.000 ve op de waterlijn, maar 2.000.000 op de sliblijn door slib van elders.

L: De gedroogde vorm is duurder dan de slurry (53% $Mg(OH)_2$) die Nedmag ook kan leveren, immers geen droogkosten, maar paste praktisch niet in deze pilot. Echter deze slurry is wel weer wat duurder dan de $MgCl_2$ oplossing op Mg gehalte gerekend, maar nu hoefde er geen pH correctie met NaOH plaats te vinden.

M: Bestuursvoorstel voor struviet winning bij RWZI Veendam in 2013 is naar bestuur

4. Testen

4.1 Magnesiumzouten

Bij de testen is gebruikt gemaakt van magnesiumzouten van verschillende leveranciers. De zouten zijn gebruikt zoals aangeleverd. Er zijn verder geen analyses aan de magnesiumzouten verricht.

- MgCl_2 (32%) Nedmag
- MgCl_2 (32%) K+S
- Mg(OH)_2 (53%) Nedmag
- MgO (98%) Nedmag
- MgO actief (98%) Nedmag
- MgO (98%) Mannekus; NB zuiverheid is een aanname

4.2 Effect van gebruikte magnesiumzouten op pH demiwater

In een aparte test is onderzocht wat het effect is van het oplossen van de verschillende zouten op de pH van demiwater. Er is uitgegaan van een dosering overeenkomend met 100 mg/l Mg(OH)_2 (i.e. 1.72 mM Mg, analoog aan de dosering zoals bijvoorbeeld in testrun 2 van de slibontwateringstesten, Tabel 5). De pH van demiwater is normaliter moeilijk te meten maar was ongeveer pH 5.5. Het Nedmag MgO actief was na 3 uur nog niet helemaal opgelost. Het was niet helemaal duidelijk te zien of dit voor de andere MgO en Mg(OH)_2 wel het geval was. De MgCl_2 zouten waren wel helemaal opgelost. Het belangrijkste pH effect werd in het eerste uur na dosering van de zouten bereikt.

De waargenomen trends zijn in lijn met wat verwacht mag worden. MgCl_2 leidt tot lichte pH daling door de gedeeltelijke vorming van magnesium hydroxide en/of (bi)carbonaat complexen. De andere, vaste, zouten leiden tot pH verhoging waarbij met Mg(OH)_2 , kennelijk door langzamer oplossen, de minste verhoging in 3 uur wordt bereikt. MgO lost sneller op. Opvallend is het MgO van Mannekus minder snel oplost dan de MgO en geactiveerd MgO van Nedmag. Deze lijken elkaar in de figuur niet veel te ontlopen, maar de pH schaal (log-schaal) vertekent dit enigszins.

4.3 Vorming van struviet in rejectiewater en dunne mestfractie (DMF)

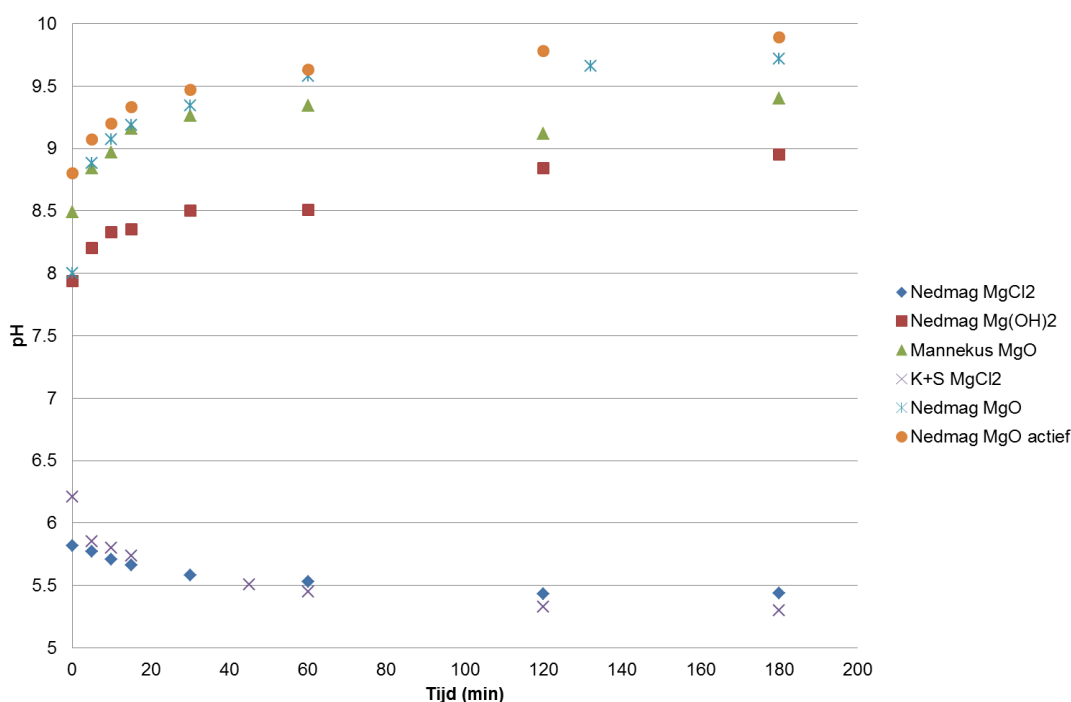
4.3.1 Opzet van de testen

Voor de testen is gebruik gemaakt van rejectiewater van de RWZI Ede en van dunne mest fractie die is geproduceerd uit varkensmest afkomstig van het Varkens Innovatie Centrum (VIC) Sterksel.

Het rejectiewater bevatte 926 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ en 169 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$. voor elke test is het rejectiewater (1.8 liter) gemengd met Mg-zout. Hierbij is voor alle zouten een vaste Mg:P ratio aangehouden van 0.95-0.98. De pH van het rejectiewater is gedurende 3 uur gevolgd. De pH is tijdens de test niet gecorrigeerd. N en P monsters zijn genomen op regelmatige tijdstippen.

Voor het verkrijgen van dunne mest fractie is niet-vergistte varkensmest gecentrifugeerd gedurende 10 minuten bij 4500 rpm. De resulterende DMF had een droge en organische-

stofgehalte van respectievelijk 42.3 en 28.5 g/kg. De DMF bevatte 4700 mg/l $\text{NH}_4\text{-N}$ en ongeveer 400 mg/l $\text{PO}_4\text{-P}$ (bepaald met Dr Lange-“oude methode”). De testen zijn uitgevoerd met 1 liter DMF waaraan de Mg-zouten werden toegevoegd. Hierbij is gebaseerd op de toen bekende $\text{PO}_4\text{-P}$ concentratie een vaste Mg:P ratio aangehouden van 1.01-1.06. De pH van het rejectiewater is gedurende 3 uur gevolgd. De pH is tijdens de test niet gecorrigeerd. N en P monsters zijn genomen op regelmatige tijdstippen.



Figuur 1. Demiwater: verloop van pH na dosering van magnesiumzouten (allen in equivalent van 1.72 mM Mg, i.e. 100 mg/l $\text{Mg}(\text{OH})_2$)

4.3.2 Resultaten

Rejectiewater

De testen met het rejectiewater zijn uitgevoerd bij een Mg:P ratio van 0.95 tot 0.98 (Tabel 2). Het pH verloop in de testen was afwijkend bij gebruik van de MgCl_2 ten opzichte van de andere zouten. Waar bij de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ en MgO de pH vanaf moment van doseren (langzaam) steeg, daalde pH na MgCl_2 dosering sterk in de eerste 15 minuten om vervolgens ook te stijgen (Figuur 2). De pH met de MgCl_2 kwam echter niet boven de 8 binnen 3 uur na dosering. Er was geen noemenswaardig verschil tussen de resultaten met de MgCl_2 -zouten van Nedmag en K+S. De daling in $\text{PO}_4\text{-P}$ concentratie in de oplossing was ook het snelst na dosering van MgCl_2 . Voor wat betreft de andere magnesiumzouten lijkt MgO van Mannekus iets langzamer te reageren, maar het is niet duidelijk of dit significant is (Figuur 3). Gezien de relatief hoge concentratie ammonium is uit het concentratieverloop van ammonium in de tijd niet veel af te leiden (Figuur 4). Opvallend aan de resultaten met rejectiewater is dat het blijkbaar niet nodig is om alkaliniteit toe te voegen om snelle verwijdering van $\text{PO}_4\text{-P}$ uit de oplossing te bewerkstelligen. Aan de ratio van verwijderd N:P is niet veel af te leiden. Mogelijk heeft de pH van de oplossing nabij de pKa van ammonium en ammoniak (pKa 9.25) een rol gespeeld. Bij pH 8 is al 5% van de ammonium aanwezig in de stripbare vorm van ammoniak. Bij pH 8.6 is dat al bijna 20%. Ondanks snelle behandeling

van het monster kan er (tijdens de reactie) toch ammonium verloren zijn gegaan door strippen.

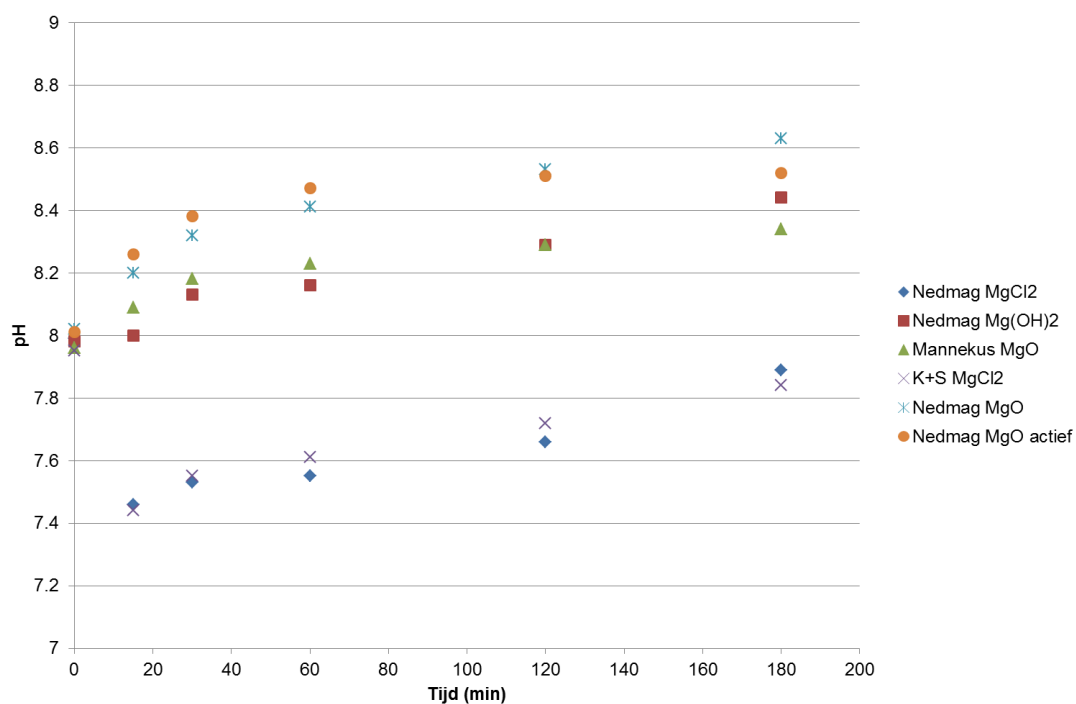
De gevormde vaste stof is geoogst en gedroogd bij kamertemperatuur. Daarna is de vaste stof in 0.75M HCl opgelost. De pH van de vloeistof was ongeveer pH 0.5. De verwachting (op grond van resultaten van eerder uitgevoerde projecten) was dat de gevormde vaste stof goed zou oplossen in het zuur. Dit bleek echter niet het geval. Daarom zijn de "oplossingen" gedurende 24 uur bij 40°C weggezet. Hierbij werd de vloeistof regelmatig geschud. Uiteindelijk had dit een positief resultaat voor A en D, de neerslagen gevormd met MgCl_2 zouten. In alle andere oplossingen was nog een neerslag waar te nemen. Waarschijnlijk zijn er nog resten Mg(OH)_2 en MgO of andere zouten in de neerslag aanwezig geweest, hetgeen ook tot uiting komt in de onverwacht hoge rendementen, met name voor MgO (Tabel 3). De N- en P-gehalten waren in alle gevallen lager dan verwacht voor struviet (dus ook bij de MgCl_2) doseringen. Wel was de N:P ratio in alle gevallen 1. Dit duidt er op dat de "niet-struviet" neerslag in ieder geval geen N of P bevat en bestaat uit andere zouten.

Tabel 2. Mg:P ratio bij aanvang van de test en resultaten van de N en P metingen in de oplossing na 180 minuten reactietijd.

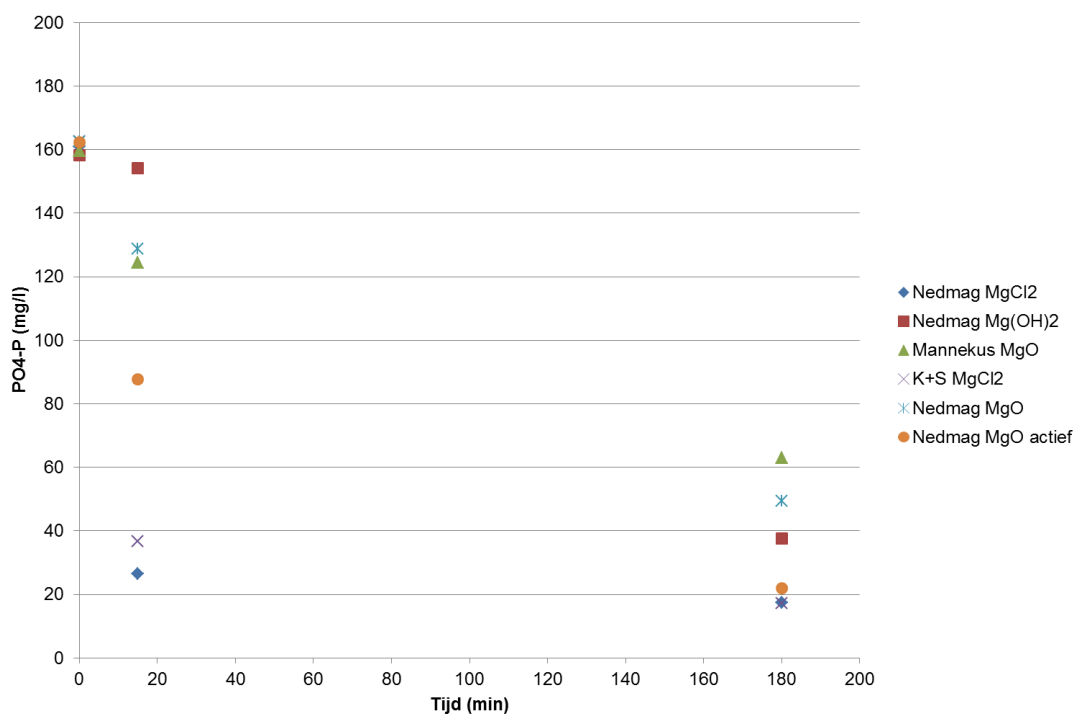
			Mg:P (t=0) (mol/mol)	dP _{rejectiewater} /Mg(t=0) (mol/mol)	dN _{rejectiewater} /Mg(t=0) (mol/mol)	N _{verwijderd} :P _{verwijderd}
A	Nedmag	MgCl_2	0.96	0.84	1.16	1.38
B	Nedmag	Mg(OH)_2	0.98	0.70	0.63	0.97
C	Mannekus	MgO	0.96	0.57	0.95	1.67
D	K+S	MgCl_2	0.95	0.85	1.17	1.39
E	Nedmag	MgO	0.95	0.66	1.02	1.54
F	Nedmag	MgO actief	0.95	0.82	0.94	1.15

Tabel 3. Resultaten van de analyse van de neerslagen gevormd na dosering van verschillende Mg-zouten aan rejectiewater. "Verwacht" representeert het verwachte gewicht van de neerslag berekend op grond van het verschil in $\text{PO}_4\text{-P}$ concentratie aan begin en eind van het experiment. Het "rendement" is de ratio van "gevormd" en "verwacht"

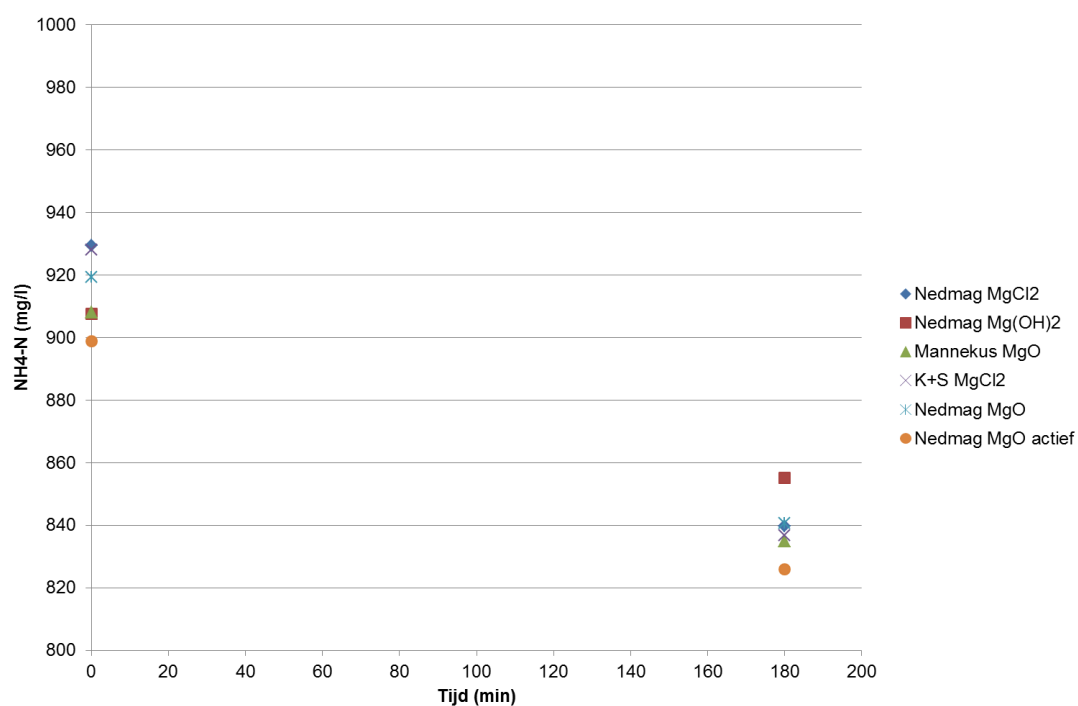
			Vaste stof gevormd (g)	Vaste stof verwacht (g)	"Rendement" (%)	N mg/g	P mg/g	N/P (mol/mol)
A	Nedmag	MgCl_2	1.85	2.05	90.4	43.6	96.8	1.00
B	Nedmag	Mg(OH)_2	1.79	1.72	104.2	52.2	112.7	1.02
C	Mannekus	MgO	2.01	1.38	146.0	47.1	104.3	1.00
D	K+S	MgCl_2	1.87	2.08	90.1	50.3	111.1	1.00
E	Nedmag	MgO	2.16	1.61	133.9	48.2	107.0	1.00
F	Nedmag	MgO actief	2.23	2.00	111.4	47.5	102.9	1.02
	struviet	theoretisch				57.0	156.2	



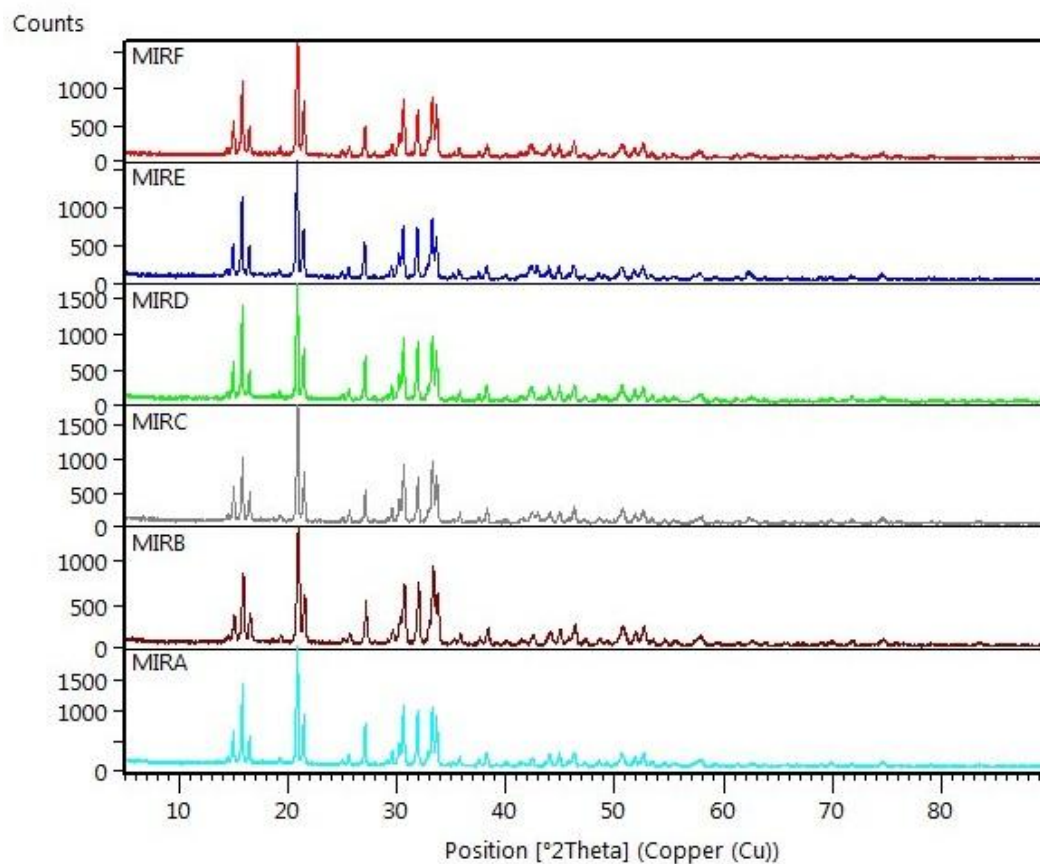
Figuur 2. Rejectiewater: verloop van pH



Figuur 3. Rejectiewater: verloop van PO₄-P in de oplossing



Figuur 4. Rejctiewater: verloop van $\text{NH}_4\text{-N}$ concentratie in de oplossing



Figuur 5. X ray diffractogram (XRD) van gevormd struviet na toevoeging van verschillende Mg-zouten aan rejctiewater. (Codering MIRX: X = A t/m F; verklaring codering A t/m F, zie Tabel 2 of Tabel 3)

Een XRD analyse van de gevormde neerslagen heeft uitgewezen dat de gevormde neerslagen sterk gelijkend zijn en in ieder geval struviet bevatten (Figuur 5). De match voor elke neerslag met struviet was tussen 73 en 83%. Hierbij dient opgemerkt te worden dat zuivere struviet een match van 81% vertoonde met het struviet uit de database. Het was niet mogelijk om in de spectra pieken te vinden/isoleren voor andere magnesiumzouten zoals MgO. Het blijft dus onduidelijk welke andere componenten er in de neerslagen aanwezig zijn.

DMF

De testen met de DMF zijn uitgevoerd bij een Mg:P ratio van 1.01 tot 1.06 op grond van de toen gedachte $\text{PO}_4\text{-P}$ concentratie. Uiteindelijk bleek de gebruikte analyse minder/niet betrouwbaar voor gebruik in de DMF-matrix. Daarom is een nieuwe analysemethode ontwikkeld waarbij de $\text{PO}_4\text{-P}$ concentratie is bepaald in het supernatant na centrifugeren (10' bij 10000rpm) waarbij ook nog een hydrolysestap is ingevoerd. Op grond van die analyses was de Mg:P ratio die is toegepast hoger, namelijk tussen 3.89 en 4.17 (Tabel 4). Behalve de problemen met de analyse van $\text{PO}_4\text{-P}$, waren er nog meer "problematische" resultaten. Bij de eerste run met de DMF en de zes Mg-zouten was er een verschil in pH respons tussen de twee MgCl_2 zouten (Figuur 6). Bij de Nedmag MgCl_2 bleef de pH gedurende de 3 uur testtijd ongeveer constant terwijl deze bij K+S MgCl_2 na ongeveer een uur langzaam hoger werd. Ook bij de andere zouten werd de pH gedurende de test met DMF hoger. De test is herhaald omdat het verschil in pH respons tussen de twee MgCl_2 zouten onverwacht was. Bij de herhalingstest steeg de pH n eerste instantie een stijging om vervolgens alsnog te dalen en te stabiliseren (Figuur 7). Hoewel de toevoeging van de magnesiumchloridezouten nu hetzelfde effect resulteerde is de aard van het effect niet goed verklaarbaar. Het pH verloop in de tijd was overigens hetzelfde als in een controletest waaraan geen magnesiumzout was toegevoegd.

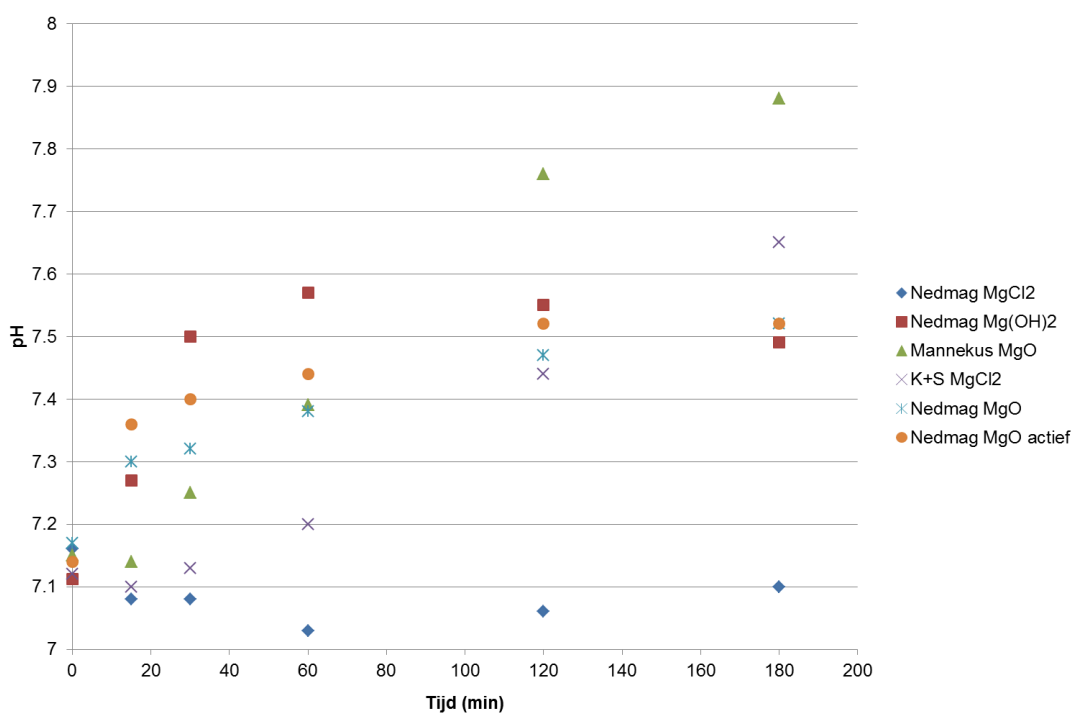
De pH bij aanvang van de tweede DMF test was iets hoger dan bij de eerste set met de zes verschillende zouten. Dit was conform verwachting; hoewel de DMF koel werd bewaard is het niet ongevoel dat de pH bij opslag hoger wordt. De $\text{PO}_4\text{-P}$ concentratie vertoont het verwachte verloop: een snelle daling van de concentratie (Figuur 8). Dit is eveneens conform verwachting gezien de hoge Mg:P ratio. De ammoniumconcentratie was in vergelijking met de fosfaatconcentratie hoog en daarom valt uit die concentratiemetingen niet veel af te leiden (Figuur 9). Het lijkt er zelfs op dat in sommige gevallen ammonium is vrijgemaakt tijdens de test. Hoewel de DMF geroerd werd is het niet uit te sluiten dat er anaerobe omstandigheden hebben geheerst bijvoorbeeld onderin het test-bekerglas. Onder deze omstandigheden zou ammonium op beperkte schaal vrij kunnen vrijkomen door (anaerobe) afbraak van de organische stof.

Er is onder de gegeven omstandigheden ongeveer 1 gram struviet gevormd. Deze was echter niet zichtbaar en kon niet worden afgescheiden voor N- en P analyse.

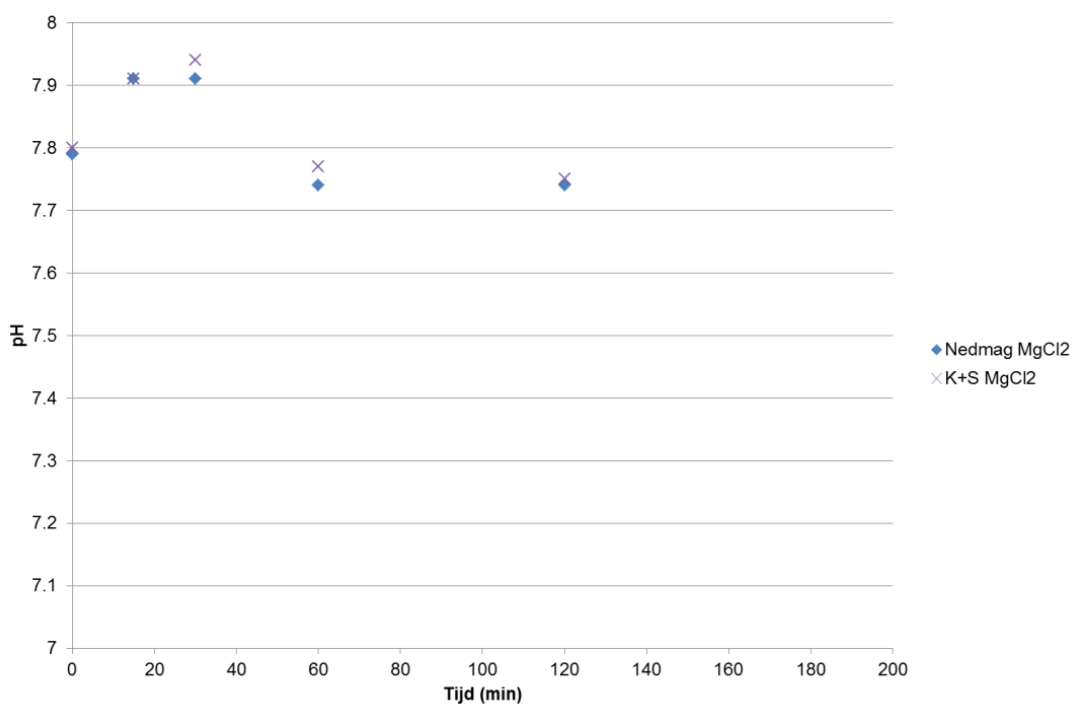
Uit de resultaten blijkt in ieder geval dat de DMF matrix te complex is om dit soort eenvoudige experimenten in uit te voeren. De aanwezigheid van de organische stof in combinatie met de relatief lage $\text{PO}_4\text{-P}$ concentratie maken het moeilijk om eenduidige resultaten te krijgen.

Tabel 4. Mg:P ratio bij aanvang van de test en resultaten van de P metingen in de oplossing na 180 minuten reactietijd.

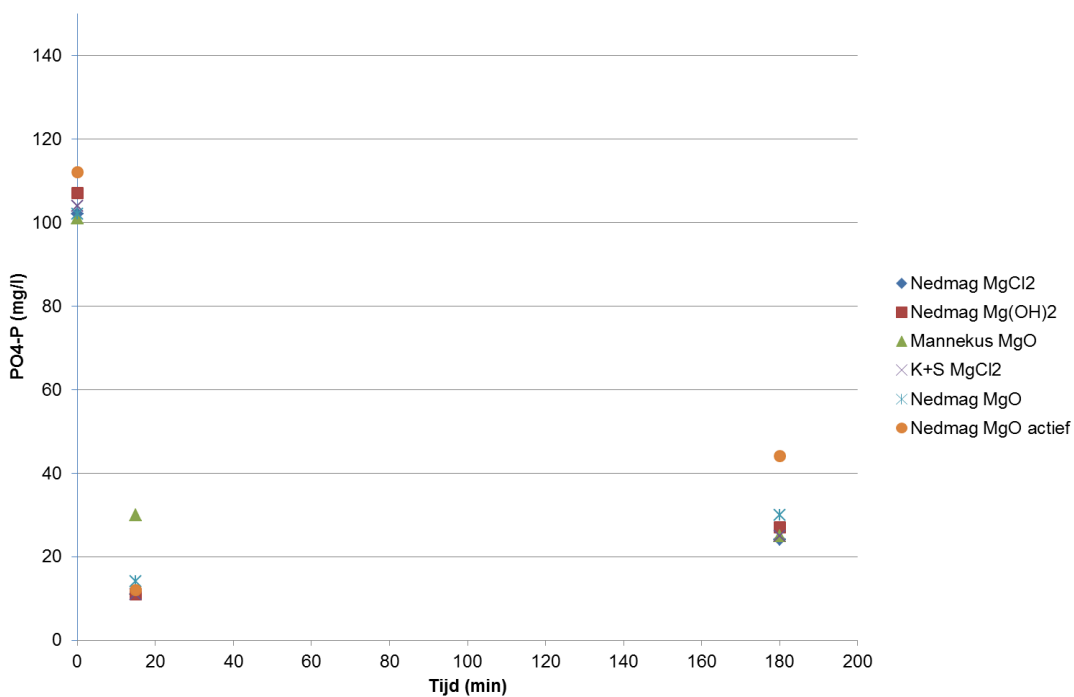
			Mg:P (t=0) (mol/mol)	dP _{rejectiewater} /Mg _(t=0) (mol/mol)
A	Nedmag	MgCl ₂	4.02	0.17
B	Nedmag	Mg(OH) ₂	3.89	0.17
C	Mannekus	MgO	4.24	0.16
D	K+S	MgCl ₂	3.94	0.17
E	Nedmag	MgO	4.17	0.15
F	Nedmag	MgO actief	3.77	0.15



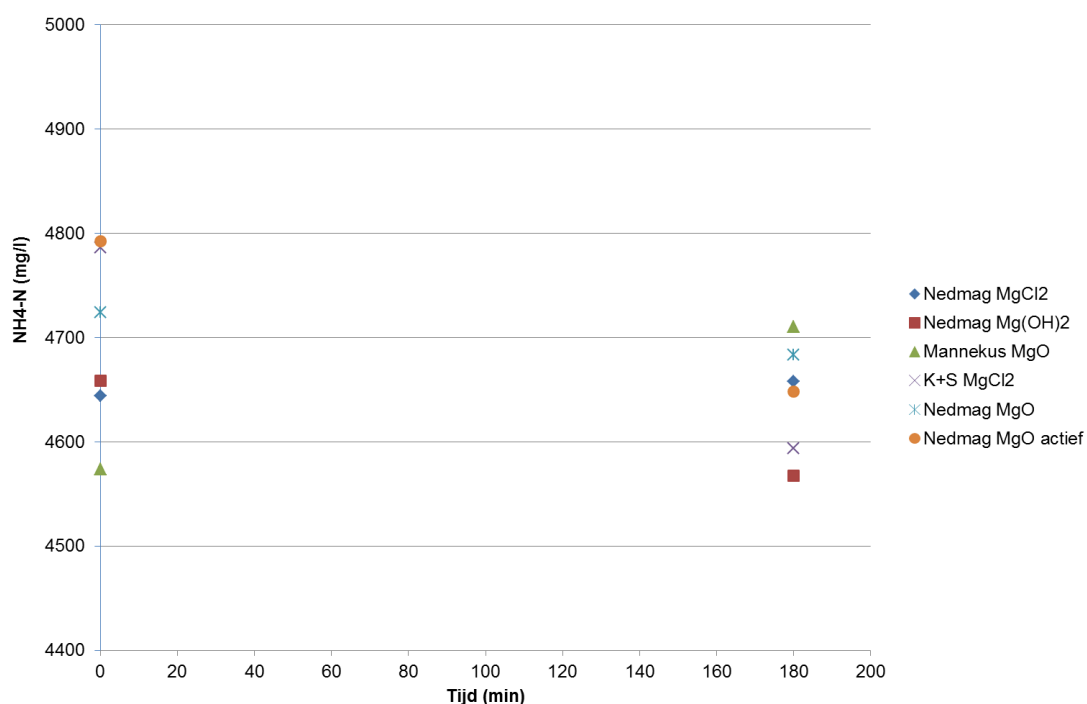
Figuur 6. DMF: verloop van pH in de vloeistof



Figuur 7. DMF: verloop van pH bij herhaling van de test met de twee MgCl₂ zouten



Figuur 8. DMF: verloop van de PO₄-P concentratie in oplossing



Figuur 9 DMF: Verloop van $\text{NH}_4\text{-N}$ concentratie in de vloeistof

4.4 Ontwaterbaarheid van actief slib, mest en digestaat van een slibvergisting

4.4.1 Aanleiding

Er zijn testen uitgevoerd waarbij Mg zouten aan actief slib, mest en digestaat van een slibvergisting zijn toegevoegd om het effect op de bezinking en/of ontwatering van de stromen te bepalen.

4.4.2 Opzet van de testen

Bij de testen is gebruik gemaakt van actief slib afkomstig van de RWZI Bennekom, varkensmest van VIC Sterksel en digestaat van de (mesofiele) slibvergister van de RWZI Ede. De volgende metingen zijn uitgevoerd:

- Actief slib met Mg zouten (afzonderlijk getest) - effect op SVI; Deze test is twee keer uitgevoerd omdat door een rekenfout in de eerste run een te hoge concentratie MgCl_2 en Mg(OH)_2 was toegevoegd (respectievelijk 3 en 2 maal hoger dan de 100 mg/l die gepland waren). De test is daarom herhaald met nieuw vers slib met in alle gevallen dezelfde hoeveelheid magnesium (het equivalent van 100 mg/l Mg(OH)_2). De MgO 's zijn dus in duplo getest op twee tijdstippen met vers slib. Tijdens de eerste run is behalve de SVI ook de CST bepaald van het Mg-zout/actief slibmengsel. Tijdens de tweede run is alleen de SVI bepaald.
- Mest met Mg zouten - effect op CST;
- Digestaat van slibvergister met Mg Zouten - effect op CST.

De algemene werkwijze was als volgt:

- Mg zout toevoegen aan slib of mest en gedurende 1 uur roeren (± 100 rpm). Het actief slib werd voorafgaand aan de testen belucht om te voorkomen dat er gelijk denitrificatie zou optreden.
- Voor de SVI is het mengsel van slib en Mg zout na 1 uur overgebracht in een maatcilinder van 1 liter. Daarna is gedurende een uur de hoogte van het slibbed gemonitord. Er werd tijdens elke test een slibblanco meegenomen die ook gedurende een uur geroerd was voorafgaand aan de SVI bepaling. Voorafgaand aan de Mg dosering, na 1 uur reactietijd en na de SVI bepaling is de pH bepaald. Na de eerste run zijn de slibben na afloop microscopisch onderzocht op de aanwezigheid van (struviet)kristallen. Bij geconstateerde aanwezigheid van kristallen werd vervolgens bepaald of deze in meer of mindere mate aanwezig waren dan in de (onbehandelde) actief slibblanco.
- Voor de testen met mest en digestaat werd de gewenste hoeveelheid Mg zout gemengd met de mest of het digestaat. Daarna werd het mengsel gedurende 1 uur geroerd bij kamertemperatuur. Daarna werd de CST in veelvoud (minstens $n=5$) bepaald. Voor de rapportage werden vervolgens de hoogste en laagste waarden van de CST genegeerd.

4.4.3 Resultaten

Actief slib

Er zijn twee testruns uitgevoerd met actief slib van de RWZI Bennekom. Door een rekenfout in de eerste testrun was er voor sommige zouten een te hoge concentratie toegepast. Dit is in de tweede run gecorrigeerd. De testcondities voor run 1 en 2 zijn weergegeven in Tabel 5. Het droge stofgehalte was in beide testruns niet gelijk. Het slib gebruikt in run 1 had 4.2 g DS/l en in run 2 was het DS gehalte van het slib 3.8 g/l.

De resultaten van de SVI metingen van beide test runs zijn weergegeven in Figuur 10 en Figuur 11.

In testrun 1 was geen effect waarneembaar van de $Mg(OH)_2$ dosering (2B) en ook niet van $MgCl_2$ van K+S (4D). Nedmag $MgCl_2$ (1A) en MgO (5 E) hadden een lagere SVI tot gevolg en "MgO actief" (6F) en MgO van Van Mannekus (3C) hadden een negatief effect op de SVI, want deze nam toe. De pH van het slib bij aanvang (Tabel 6) bleek weinig invloed te hebben op de resultaten. De duplo's van 1A en 4D vertoonden hetzelfde SVI verloop. Van alle Mg-slib mengsels uit testrun 1 is ook de CST gemeten (Figuur 12). De CST van 1A was wat lager en de CST van mengsel 6F hoger dan de CST van de andere Mg-slibmengsels en de actief slibblanco. Er is echter geen duidelijke correlatie tussen de SVI30 en de CST gevonden (Figuur 13).

In testrun 2 was er geen effect van magnesiumdosering waarneembaar voor alle zouten behalve 1A (Nedmag $MgCl_2$) en 6F (Nedmag MgO). Dit effect was vooral duidelijk tussen 15 en 30 minuten na aanvang van de test. Daarna vlakke het effect weer af en na 60 minuten was het resultaat van alle testen nagenoeg gelijk.

In testrun 2 bezonk het slib beter dan in testrun 1. Ook was het droge stof-gehalte van slib in testrun 1 iets hoger dan in testrun 2. Daarom zijn de SVI30 waarden voor de Mg-slibmengsels genormaliseerd tegen de actief slibblanco ($SVI30, test/SVI30, actief slibblanco$) (Figuur 14 en Tabel 7). Er is geen relatie gevonden tussen de toegepaste magnesiumconcentratie en de genormaliseerde SVI30.

Alle slib-Mg-zout mengsels zijn microscopisch onderzocht op kristalvorming. Indien deze zouden zijn waargenomen zou dat mogelijk meer informatie hebben opgeleverd omtrent de rol van struvietvorming bij ontwatering. Echter, in geen van de mengsels werden significant meer kristallen waargenomen dan in de slibblanco. Wellicht ligt de rol van de Mg zouten bij verbeterde slibontwatering meer in het neutraliseren van de negatieve lading van de slibvlokken.

De voorlopige conclusies uit de uitgevoerde testen zijn:

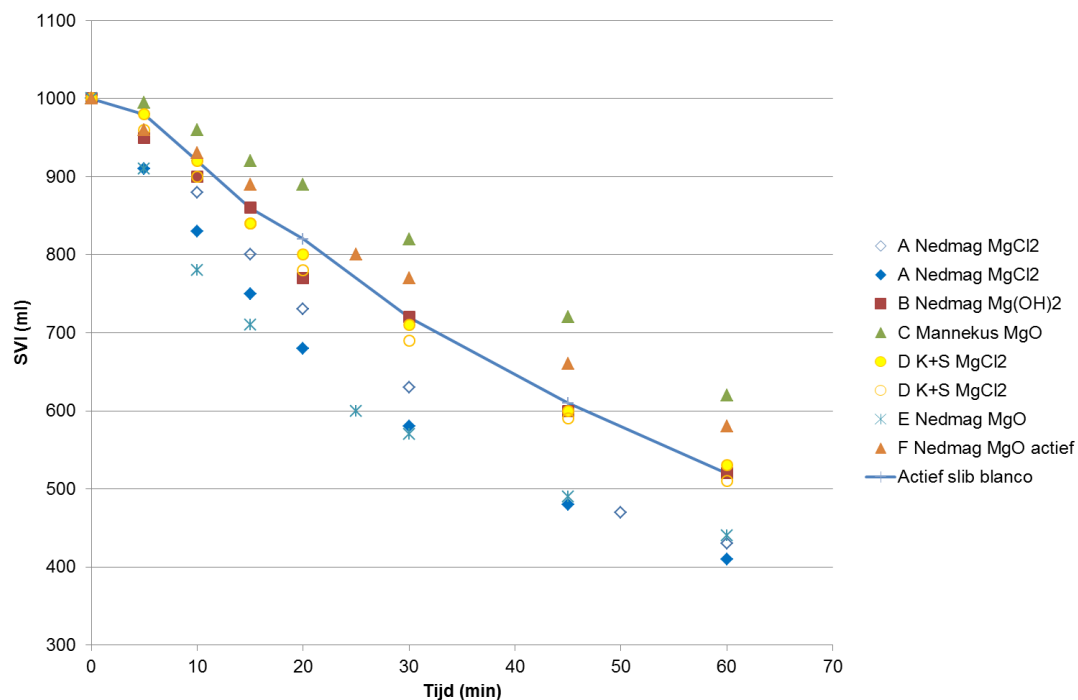
- De SVI kan niet gebruikt worden voor het bepalen van de effectiviteit van de Mg zouten. De testen zijn niet reproduceerbaar. Herhalen van de test met dezelfde concentratie magnesiumzout geeft soms zelfs een tegenstrijdig effect. Alleen test met $MgCl_2$ van Nedmag gaf een gelijksoortig resultaat bij herhaling van de test.
- De correlatie tussen SVI en CST is zeer zwak.
- Gezien de afwezigheid van struvietkristallen zou de werking van magnesiumzouten wellicht kunnen liggen in het stabiliseren van de negatieve lading van slibvlokken zoals ook gesuggereerd in Stowa rapportage 2012-46.
- De pH heeft geen effect gehad op SVI of CST
- Mengcondities zijn niet van invloed: condities waren hetzelfde in beide testruns, zelfde roerders, mengtijd even lang.

Tabel 5. Magnesiumconcentratie toegepast in de ontwateringstesten en droge stofgehalte van het actief slib in twee verschillende runs. Er is uitgegaan van een dosering overeenkomend met 100 mg/l $Mg(OH)_2$ (i.e. 1.72 mM Mg).

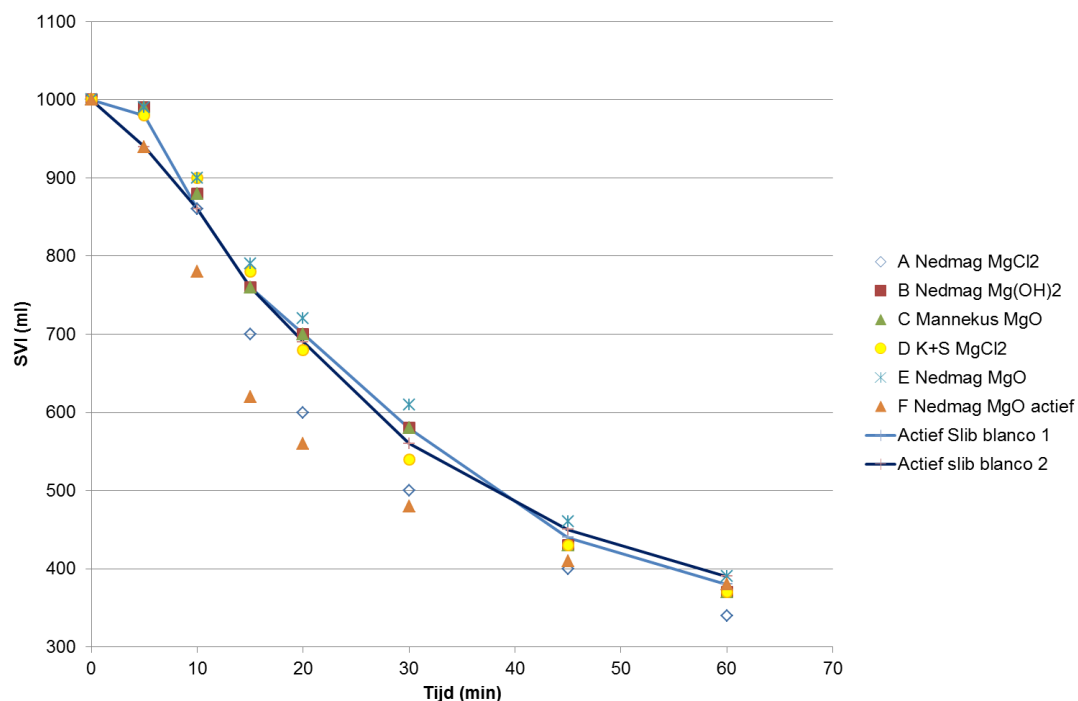
			Testrun 1	Testrun 2
<i>Mg-concentratie</i>			(mM Mg)	(mM Mg)
A	Nedmag	$MgCl_2$	5.36	1.71
B	Nedmag	$Mg(OH)_2$	3.24	1.73
C	Mannekus	MgO	1.75	1.73
D	K+S	$MgCl_2$	5.36	1.71
E	Nedmag	MgO	1.74	1.72
F	Nedmag	MgO actief	1.75	1.71

Tabel 6. pH van slib voor Mg dosering, na 1 uur mengen en na de SVI in de twee test runs. In run 1 is vanwege een afwijkende pH van slib bij aanvang van test een tweede meting uitgevoerd voor de beide $MgCl_2$ (A en D).

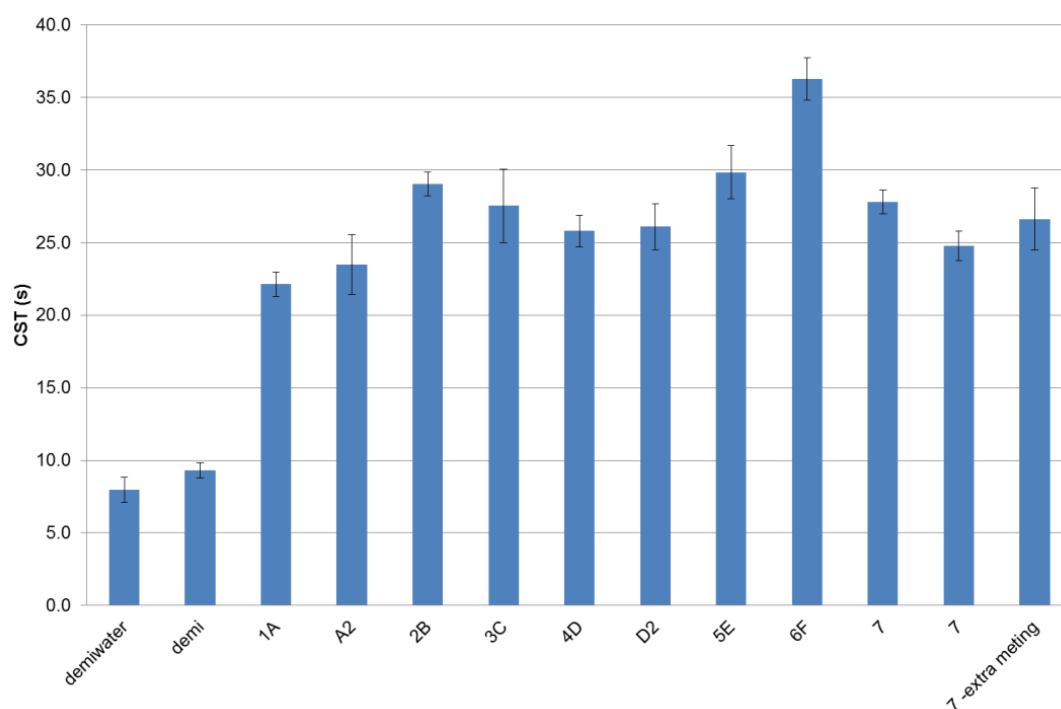
	1A	1A-2	2B	3C	4D	4D-2	5E	6F	Actief slibblanco
pH slib	6.45	7.78	7.6	7.71	6.98	7.63	7.76	7.77	7.62
Na mengen (1h)	7.35		7.92	8.35	7.00		8.24	8.69	7.64
na SVI meting	6.95	7.22	7.47	8.09	6.87	7.14	7.97	8.40	6.80
pH slib	7.38		7.45	7.38	7.48		7.42	7.42	7.36
Na mengen (1h)	7.29		7.92	8.63	7.30		8.49	8.89	7.45
na SVI meting	7.30		8.11	8.68	7.31		8.52	8.81	7.52



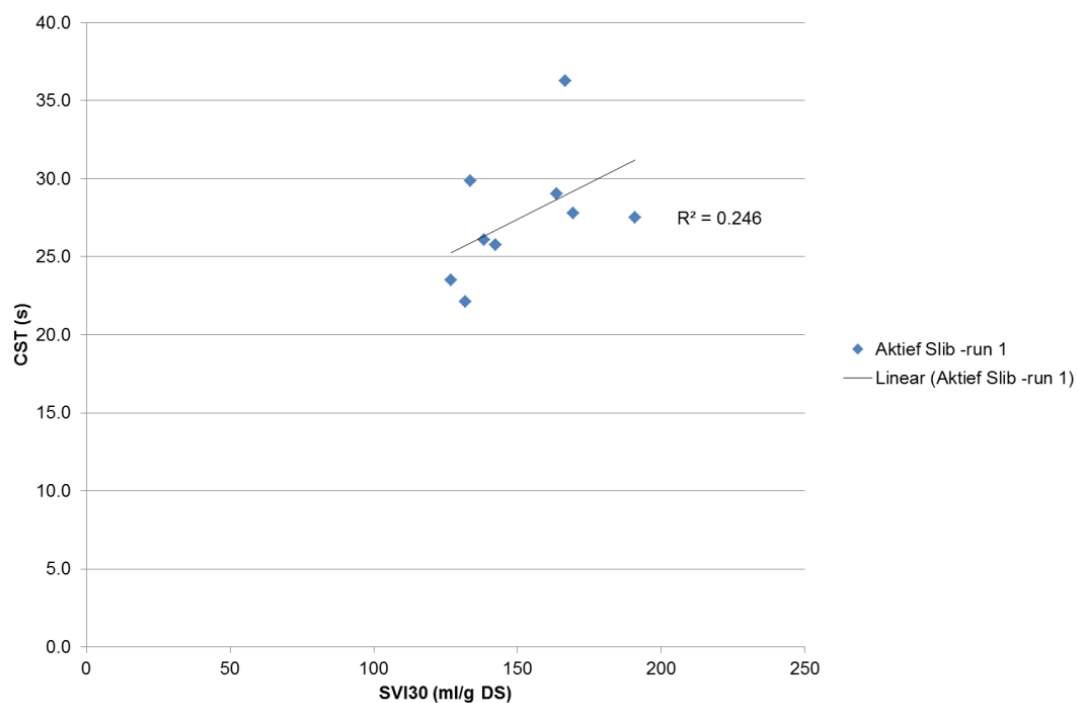
Figuur 10. Actief slib; SVI bepaling run 1. Voor toegepaste Mg concentraties zie Tabel 5.



Figuur 11. Actief slib; SVI bepaling run 2. Voor toegepaste Mg concentraties zie Tabel 5.



Figuur 12. Actief slib run1: CST metingen van slib-Mg mengsels (7=actief slib blanco). Alle bepalingen zijn in veelvoud uitgevoerd (5 –voud voor demiwater, 10-11 voud voor slibmonsters). Hoogste en laagste waarden zijn niet meegenomen in de berekeningen van gemiddelde en standaard deviatie.



Figuur 13. Actief slib; SVI30 in relatie tot de CST van dezelfde monsters (run 1). Voor toegepaste Mg concentraties zie Tabel 5.

Tabel 7. Toegepaste Mg concentratie en genormaliseerde SVI_{norm} ($SVI_{30}/SVI_{30-slibblanco}$) voor de twee testruns

			Testrun1		Testrun2	
			[Mg] (mM)	SVI_{norm} (-)	[Mg] (mM)	SVI_{norm} (-)
1A	Nedmag	$MgCl_2$	5.36	0.78	1.71	0.88
1A			5.36	0.75		
2B	Nedmag	$Mg(OH)_2$	3.24	0.97	1.73	1.02
3C	Mannekus	MgO	1.75	1.13	1.73	1.02
4D	K+S	$MgCl_2$	5.36	0.84	1.71	0.95
4D			5.36	0.82		
5E	Nedmag	MgO	1.74	0.79	1.72	1.07
6F	Nedmag	MgO actief	1.75	0.98	1.71	0.84

Mest

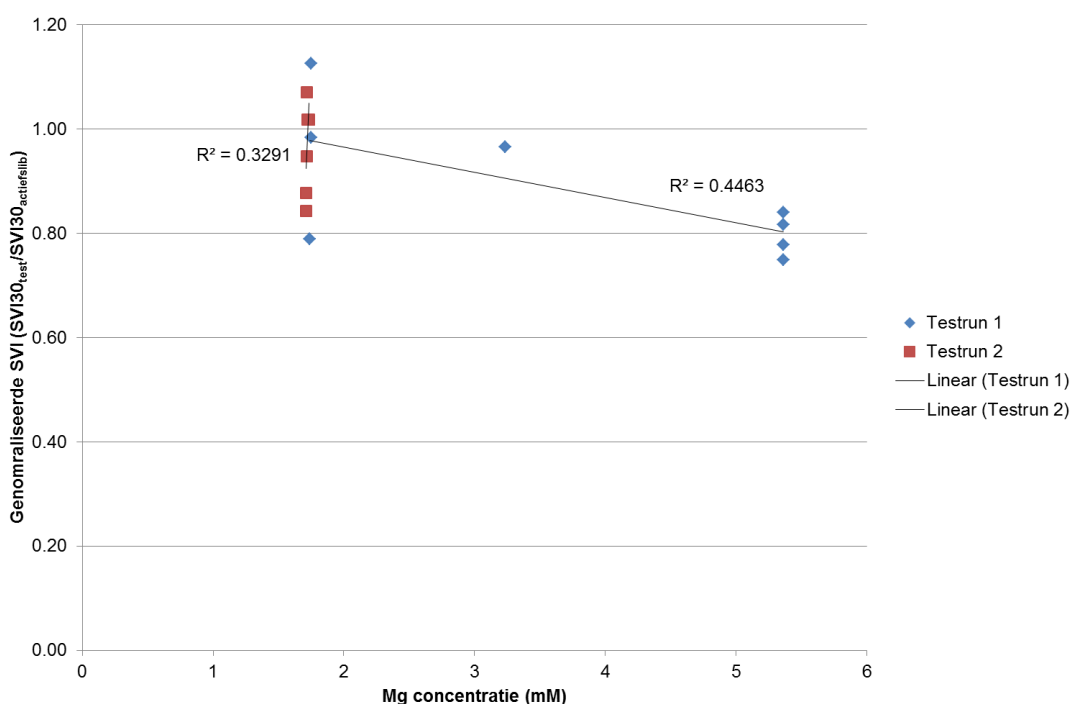
Er is slechts een beperkt aantal metingen uitgevoerd met de varkensmest van VIC Sterksel (DS 116 g/kg; OS 93 g/kg). Al bij het doormeten van de CST van de onbehandelde mest bleek dat de meting te lang duurde om betrouwbare resultaten te leveren. Om te zien of er een significante verbetering van de ontwaterbaarheid kon worden bereikt is een hoge concentratie Nedmag $MgCl_2$ gedoseerd (equivalent van 1 g/l $Mg(OH)_2$) en 1 g/l Nedmag $Mg(OH)_2$. Dit leverde niet het gewenste effect op de ontwatering op (Tabel 8). Daarom zijn de testen met mest (vooralsnog) niet verder voortgezet.

Tabel 8. Resultaten van de CST metingen met mest

Behandeling	Mestblanco-1	Mestblanco-2	$MgCl_2$	$Mg(OH)_2$
			Nedmag	Nedmag
			1 g/l	1 g/l
CST (s)	5084	6339	7380	7113
pH	7.36	7.4	7.16	7.86
Temp	21	19	21	19

Digestaat uit de slibvergister RWZI Ede

Het effect van magnesiumdosering op de ontwaterbaarheid van digestaat uit een slibvergister is onderzocht door middel van CST metingen aan digestaat uit de slibvergister van de RWZI Ede. Dit digestaat had een droge stofgehalte van 46 g/kg en een organische stofgehalte van 31 g/kg. Er zijn verschillende concentraties van Nedmag $MgCl_2$ en $Mg(OH)_2$ toegepast om te zien of er een concentratie gerelateerd effect op de ontwatering waarneembaar was (Figuur 15). MgO (C, E, en F) en $MgCl_2$ van K+S (D) hadden in de toegepaste concentraties geen of een negatief effect op de CST. Voor $MgCl_2$ van Nedmag (A) en $Mg(OH)_2$ (B) lijken de resultaten te wijzen op een positief effect van dosering. Echter bij een hoge concentratie Nedmag $MgCl_2$ (Mg-concentratie komt overeen met 1500 mg/l $Mg(OH)_2$) was het resultaat van doseren negatief.



Figuur 14. Genormaliseerde SVI bij toegepaste Mg concentraties.

4.5 Conclusies uit testen

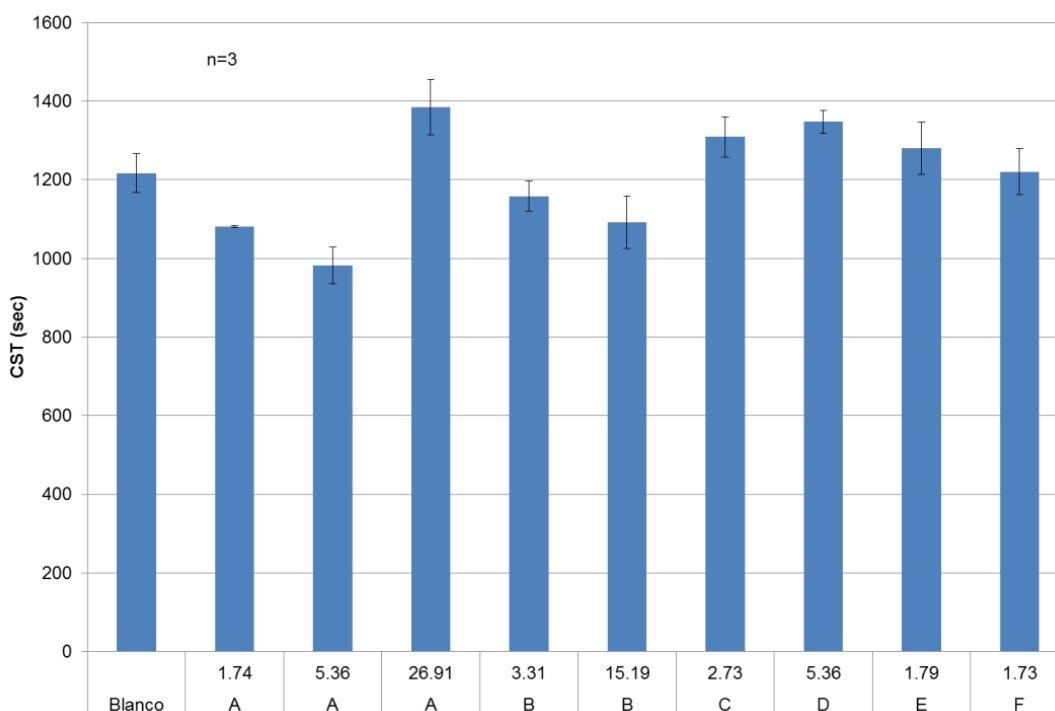
In de hier beschreven testen is het effect van verschillende magnesiumzouten op struvietvorming en ontwatering van slib, digestaat uit een slibvergisting en mest onderzocht. Uit de testen kunnen de volgende conclusies worden afgeleid.

Struvietvorming

- Het fosfaat uit **rejectiewater** van de RWZI Ede is terug te winnen als struviet met verschillende magnesiumzouten. Bij dosering van de magnesiumzouten in een verhouding van Mg:P van 1:1 werd struviet gevormd en werd de PO₄-P verwijderd. De P-verwijdering was het snelst bij dosering van MgCl₂. Na 15 minuten was de P-verwijdering al maximaal. Opvallend genoeg was het bij dosering van MgCl₂ niet nodig om de pH te verhogen. Struvietvorming met Mg(OH)₂ en MgO verliep langzamer en in sommige gevallen minder effectief. De oplossnelheid van de verschillende zouten zal hierbij een rol gespeeld hebben. De verschillen tussen de MgO zouten onderling kunnen (nog) niet goed verklaard worden.
- De resultaten van de testen met **DMF** zijn moeilijk te interpreteren. Er was een aanzienlijke hoeveelheid organische stof aanwezig in de DMF die verder niet is voorbehandeld met ijzer-zouten of een andere coagulant. Hoewel de fosfaat-P concentratie in de DMF lager werd na dosering van de magnesiumzouten was het niet mogelijk om daadwerkelijk vast te stellen dat er struvietvorming had plaatsgevonden omdat neerslag (van P-zouten) niet zichtbaar was en eventueel gevormde P-zouten daarom ook niet gewonnen en verder geanalyseerd konden worden.

Ontwaterbaarheid

- Door dosering van MgCl_2 lijkt het mogelijk om de ontwaterbaarheid van **actief slib** met 5-10% te verbeteren. De SVI kan niet gebruikt worden voor het bepalen van de effectiviteit van de Mg zouten. De testen zijn niet reproduceerbaar. Herhalen van de test met dezelfde concentratie magnesiumzout gaf soms zelfs een tegenstrijdig effect. Alleen test met MgCl_2 van Nedmag gaf een gelijkwaardig resultaat bij herhaling van de test. De correlatie tussen SVI en CST is zeer zwak. Gezien de afwezigheid van struvietkristallen zou de werking van magnesiumzouten wellicht kunnen liggen in het stabiliseren van de negatieve lading van slibvlokken (zoals ook gesuggereerd in Stowa rapportage 2012-46).
- Er kunnen geen conclusies worden getrokken uit de testen met varkensdrijfmest.
- Door dosering van MgCl_2 lijkt het mogelijk om de ontwaterbaarheid van **digestaat van de slibvergister RWZI Ede** met 5-10% of meer (afhankelijk van de concentratie) te verbeteren. Ook dosering van $\text{Mg}(\text{OH})_2$ leidde tot een verbeterde ontwaterbaarheid.



Figuur 15. Resultaten van de CST metingen met digestaat uit een slibvergister. Weergegeven zijn de gemiddelden van 3 CST metingen voor de blanco (digestaat zonder verder toevoeging, maar hetzelfde behandeld als de andere testen), en de verschillende Mg-zouten (voor lettercodering zie bijvoorbeeld Tabel 7) bij verschillende Mg-concentraties (gerapporteerd in mM Mg). Er is in principe (C wijkt af) uitgegaan van een dosering overeenkomend met een veelvoud van 100 mg/l $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (i.e. 1.72 mM Mg).

5. Aanvullende opmerkingen en hoe nu verder

In het onderzoek is een serie magnesiumzouten van diverse leveranciers gescreend op hun effectiviteit voor verbeterde verwerking van een aantal organische reststromen. Deze screening heeft voor een aantal combinaties van Mg-zout/organische reststroom/doelparameter een positief resultaat opgeleverd; dit biedt uitzicht op verbeterde, en waarschijnlijk kosteneffectievere verwerking van de reststroom in de praktijk.

Voor P-verwijdering uit RWZI-slibrejectionwater bleek MgCl_2 het snelst en meest effectief. Hierbij was er geen verschil tussen MgCl_2 van K+S en van Nedmag. Geactiveerd MgO was minder snel maar na 3 uur nagenoeg even effectief als MgCl_2 . Opvallend was dat MgCl_2 effectief was terwijl de pH ruim onder 8 bleef. Voor struvietvorming wordt doorgaans een pH van 8-8.5 aangehouden. De resultaten kunnen dus een aanwijzing zijn dat P-verwijdering uit rectionwater na Mg dosering niet (alleen) een rechtstreeks gevolg is van struvietvorming. Hoewel speculatief, levert dit een aanknopingspunt om het mechanisme van P-verwijdering op te helderen. Vanuit onderzoeksperspectief is dit relevant en kan uiteindelijk voordelen voor de praktijk bieden, bijvoorbeeld het minder of niet hoeven doseren van NaOH naast MgCl_2 . Onderzoek hiernaar is meer fundamenteel van aard en zou goed op een universiteit passen. Wageningen Universiteit is betrokken bij divers fosfaatonderzoek; Daar zou dit een plaats kunnen krijgen. LeAF kan dit fenomeen bij de betrokken onderzoekers onder de aandacht brengen. De resultaten geven nog geen aanleiding om de dagelijkse praktijk voor fosfaatverwijdering op de sliblijn van een RWZI te veranderen. MgCl_2 lijkt al de voorkeur te hebben voor toepassing op de sliblijn boven andere Mg-zouten.

Omdat geactiveerd MgO na drie uur vrijwel net zo effectief was als MgCl_2 , zijn er voor dit zout mogelijk wel marktkansen, wanneer het op kosten kan concurreren met MgCl_2 . Gezien de gehanteerde verblijftijden van bijvoorbeeld Airprex (24 uur) is de langere reactietijd van geactiveerd MgO niet per se van belang. Voor de marktkansen is de business case met actief MgO te vergelijken met de business case MgCl_2 . Nedmag, HITC en LeAF zouden deze business case evaluatie gezamenlijk kunnen uitvoeren. Bij een voor geactiveerd MgO positieve uitkomst zijn vervolgens technologie-leveranciers en/of eindgebruikers aan te spreken voor het opzetten van gezamenlijk vervolgonderzoek. LeAF is bereid bij het opzetten van een consortium het voortouw te nemen.

Voor P-verwijdering uit DMF bleek er weinig verschil in snelheid en effectiviteit van P-verwijdering met de diverse Mg-zouten. Opvallend was dat de pH (ruim) onder 8 bleef bij alle zouten, en dat P-verwijdering snel verliep, ook bij de vaste Mg-zouten. Dit laatste is dus een verschil met rectionwater. Struvietvorming kon niet worden aangetoond, maar ook niet worden uitgesloten. Rond mestverwerking ontwikkelen binnen de Wageningen Universiteit en Researchcentrum (WUR) een aantal partijen nieuwe technologie, mede ingegeven door veranderende mestwetgeving. P-verwijdering met struviettechnologie heeft hierin een cruciale rol. De resultaten met DMF kunnen worden voorgelegd aan deze WUR-partijen, (Livestock Research en/of Alterra) en met hen de zin en kansen van vervolgonderzoek te bespreken.

De ontwaterbaarheid van actief slib van RWZI Bennekom bleek te verbeteren na dosering van MgCl_2 . Vervolgonderzoek zou zich moeten richten op bevestiging van dit resultaat met actief slib van meerdere RWZI's. Bij voorkeur niet alleen met CST-testen, maar ook met bench-scale ontwateringsapparatuur (Mareko minipers, mini-kamerfilterpers), waarmee resultaten beter naar de praktijk te vertalen zijn. Voor het opzetten van een vervolgproject is minimaal een waterschap nodig. Ook de betrokkenheid van leveranciers van ontwateringsapparatuur is gewenst. STOWA (koepelorganisatie voor onderzoek voor en door waterschappen) is een logische partij voor financiële ondersteuning. LeAF wil graag zo'n traject in gang zetten, te beginnen met het uitwerken van een business case berekening, samen met Nedmag en HITC, en vervolgens het benaderen van technologen uit ons netwerk, werkzaam bij waterschappen.

De ontwaterbaarheid van digestaat van de slibvergister van RWZI Ede bleek te verbeteren na dosering van MgCl_2 van Nedmag, terwijl MgCl_2 van K+S niet effectief bleek. Dit kan voor de praktijk grote impact op kosten hebben. Het is bekend dat K+S een andere productiewijze gebruikt, waardoor het eindproduct naast MgCl_2 ook andere zouten kan bevatten. Vervolgonderzoek is nodig voor het nauwkeuriger in kaart brengen van dit effect als functie van:

- a. herkomst digestaat;
- b. leverancier MgCl_2 (Nedmag, K+S en andere);
- c. tijd na dosering (in huidige test maximaal 1 uur, in vervolgonderzoek te testen tot 24 uur);
- d. hoogte van dosering;
- e. pH.

Naast CST-testen zijn ook testen met de Mareko minipers en mini-kamerfilterpers aan te bevelen. Naast MgCl_2 bleek ook $\text{Mg}(\text{OH})_2$ de ontwatering te verbeteren. Indien op basis van business case berekeningen kan worden aangetoond dat ook $\text{Mg}(\text{OH})_2$ interessant is, verdient ook dit zout vervolgonderzoek. Voor de procesaanpak stellen we dezelfde werkwijze voor als voor de ontwaterbaarheid van actief slib, en bij voorkeur wordt dit gecombineerd in 1 project. Vooral de waterschappen die al digestaat behandelen met magnesiumproducten of die dat van plan zijn, zullen worden benaderd.

6. Referenties

Afman, M., M. Bijleveld en M. Mulder, 2012. Ger-waarden en milieuimpactscores productie van hulpstoffen in de waterketen. Stowa rapportage 2012-06.

Baten, H., 2012. Pers. comm., 11-12-2012.

Bivins, J.L. and Novak, 2001. Changes in dewatering properties between the thermophilic and mesophilic stages in temperature-phased anaerobic digestion systems. *Water Environment Research*, 73(4): 444-449.

Boesten, M., W. Poiesz, D. de Reus, A. Haijer, 2012. Gruisontwatering biedt nieuw perspectief op verbeteren slibverwerking. *H2O*, 22: 34-37.

Burns, R.T. and L.B. Moody, 2002. Phosphorus recovery from animal manures using optimized struvite precipitation. *Proceedings of Coagulants and Flocculants: Global Market and Technical Opportunities for Water Treatment Chemicals*, Chicago, Illinois, May 22-24, 2002.

Carballa, M., W. Moerman, W. de Windt, H. Grootaerd and W. Verstraete, 2009. Strategies to optimize phosphate removal from industrial anaerobic effluents by magnesium ammonium phosphate (MAP) production. *Journal of Chemical technology and Biotechnology*, 84(1): 63-68.

Colsen International BV. ANPHOS® Phosphate production from wastewater and digestate. Access through the internet (10-12-2012): www.colsen.nl.

Corre, K.S. le, E. Valsami-Jones,, P. Hobbs, and S.A. Parsons, 2009. Phosphorus recovery from wastewater by struvite crystallization: a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 39: 433-477.

Danschutter, J. de, 2011. Struviet terugwinning uit uitgegist zuiveringsslib. KNW symposium "Fosfaatschaarste, geluk bij een ongeluk" 13-05-2011 Driebergen.

Danschutter, J. de, 2012. Pers. comm. (via Jan Weijma).

Dijk, L. van, 2012. Thermische drukhydrolyse en terugwinning nutriënten. Presentatie op symposium Groengas Nederland 13 december 2012. http://prezi.com/yl7mj8a6mxfb/14-12-2012-thermische-druk-hydrolysis-en-nutriënten-terugwinning/?auth_key=b112d55d8cc188e190774dbbc17af5a6df566adf.

Haarhuis, R., 2011. Fosfaatverwijdering Waterstromen. KNW symposium "Fosfaatschaarste, geluk bij een ongeluk" 13-05-2011 Driebergen.

Hammenga, A., 2012. Pers. comm, 4-12-2012.

Higgins, M.J. and J.T. Novak, 1997. The effect of cations on the settling and dewatering of activated sludges: laboratory results. *Water Environ. Res.* 69: 215-224.

Hug, A. and K.M. Udert, 2013. Struvite precipitation from urine with electrochemical magnesium dosage. *Water research* 47: 289-299.

Kabdaşlı, I., S.A. Parsons, and O. Túnay, 2006. Effect of major ions on induction time of struvite precipitation. *Croatica Chemica Acta*, 79(2): 243-251.

Korving, L., 2011. Fosfaathergebruik uit slib. KNW symposium "Fosfaatschaarste, geluk bij een ongeluk" 13-05-2011 Driebergen.

Korving, L., 2012. Trends in slibontwatering. Stowa rapportage 2012-46.

Kruijt, J., 2012. Pers. comm. 11-12-2012 (telefonisch met Jan Weijma).

Luimes, P. en Hooiveld, B., 2012. Pers. comm., 30-11-2012 en 3-12-2012.

Majoor, E., 2012. Pers. comm. 28-11-2012.

Meindertsma, A. en E. Majoor, 2012. Aanzienlijke kostenreductie door de vorming van struviet uit zuiveringsslib, H₂O, 5: 7-9.

Moerman, W., M. Carballa, A. Vandekerckhove, D. Derijcke and W. Verstraete, 2009. Phosphate removal in agro-industry: pilot and full scale operational considerations of struvite crystallization. *Proceedings of the International Conference on Nutrient Recovery from Wastewater Streams*. K. Ashley, D. Mavinic and F. Koch (Eds). IWA Publishing, London, UK.

Murthy, S.N., J.T. Novak and R.D. de Haas, 1998. Monitoring cations to predict and improve activated sludge settling and dewatering properties of industrial wastewaters. *Water Science and Technology*, 38(3): 119-126.

Notenboom, G., 2011. Fosfaatwinning op RWZI's en in de slibeindverwerking. KNW symposium "Fosfaatschaarste, geluk bij een ongeluk" 13-05-2011 Driebergen.

Notenboom, G., 2012. Pers. comm. 24-12-2012.

Rossum, F. van, 2012. Pers. comm. 27-11-2012.

Shin, H.S. and S.M. Lee, 1997. Removal of nutrients in wastewater by using magnesium salts. *Environmental technology*, 19: 283-290.

Smit, A.L., J. van Middelkoop, W. van Dijk, H. van Reuler, A.J. de Buck, and P.A.C.M. van de Sanden, 2010. A quantification of phosphorus flows in the Netherlands through agricultural production, industrial processing and households. PRI report 364. December 2010.

Velde, I. van der, 2012. Pers. comm., 8-11-2012 (via Jan Weijma) en 18-12-2012.

Veltman, A. J. de Danschutter en C. Uijterlinde, 2010. Terugwinnen van fosfaatkunstmest uit zuiveringsslib verlaagt de kosten van slibverwerking. H2O, 11: 4-5.

Veltman, A., 2011. Struvietterugwinning uit uitgegist zuiveringsslib: Ervaringen met het Airprex process op RWZI West. Gepresenteerd op “Fosfaatschaarste- Geluk bij ongeluk – Waternetwerk” Driebergen - 13-05-2011.

Veltman A., 2012. Struviet productie door middel van het Airprex proces. Pilotonderzoek op de rioolwaterzuivering Amsterdam West. Stowa rapport 2012-27.

Verhoek, A., 2011. KNW symposium “Fosfaatschaarste, geluk bij een ongeluk” 13-05-2011 Driebergen.

Verhoek A., 2012. Pers. Comm. 14-12-2012.

Wilsenach, J.A., C.A.H. Schuurbiers, and M.C.M. van Loosdrecht, 2007. Phosphate and potassium recovery from source separated urine through struvite precipitation. Water Research, 41: 458-466.

Wu, Q., P.L. Bishop, T.C. Keener, 2005. A strategy for controlling deposition of struvite in municipal wastewater treatment plants. Water Environment Research, 77: 199-207.

Wu, Q., P.L. Bishop, T.C. Keener, J. Stallard and L. Stile, 2001. Sludge digestion enhancement and nutrient removal from anaerobic supernatant by $Mg(OH)_2$ application. Water Science and technology, 44(1): 161-166.

www.colsen.nl

www.gruisontwatering.nl

www.nuresys.org

www.ostara.com

www.paques.nl

