



Lourens Feenstra, TNO
Roel Bisselink, TNO
Martijn Nijhuis, TNO

Verwijdering van fosfaat uit drainagewater: elektrocoagulatie biedt perspectieven

Binnen het KRW-Innovatieproject Puridrain is onderzocht op welke wijze nutriënten uit het drainagewater van landbouwgronden zijn te verwijderen. De methoden moeten effectief, goedkoop, duurzaam en flexibel inzetbaar zijn. In H₂O nr. 20 uit 2011 is een eerste artikel over het project Puridrain verschenen dat was gericht op de verwijdering van nitraat¹. In dit artikel worden zuiveringsmogelijkheden voor fosfaat beschreven.

Hoge gehalten aan nutriënten in oppervlaktewater veroorzaken algenbloei of eutrofiëring. Er zijn diverse bronnen voor deze stoffen; de belangrijkste twee zijn (al of niet gezuiverd) rioolwater (bijdrage 38 procent) en uitspoeling vanuit landbouwgronden

(bijdrage 58 procent)². De afgelopen jaren is de belasting van nutriënten naar het oppervlaktewater al flink verminderd door het treffen van met name brongerichte maatregelen (industrie en rwzi's)³. De aanwezige gehalten in het oppervlaktewater zijn echter nog steeds vele malen hoger

dan de gestelde maximale normen in de Europese Kaderrichtlijn Water (KRW). De emissie vanuit landbouwgronden wordt gezien als een belangrijke factor om aan te pakken voor het behalen van KRW-doelen. Vastgesteld is dat drainagewater een belangrijke route voor nutriënten naar het oppervlaktewater vormt¹.

De elektrocoagulatiereactor is uitgerust met een anode en een kathode. Wanneer deze verbonden worden met een gelijkspanningsbron zal aan de anode (positief) een oxidatiereactie plaatsvinden en aan de kathode (negatief) een reductiereactie.

Voor de beoogde toepassing (verwijdering van opgelost fosfaat in drainagewater) worden aluminium-ionen in oplossing gebracht. Deze vormen een precipitaat met het opgeloste fosfaat. Om een effectieve verlaging van het totaalgehalte aan fosfaat te realiseren, is het belangrijk dat dit precipitaat, bestaande uit aluminiumhydroxide en aluminiumfosfaat, effectief wordt afgevangen (bijvoorbeeld met een skimmer of door middel van filtratie), alvorens het drainagewater wordt geloosd op het oppervlaktewater. Een effectieve verwijdering van de drijfzand is ook van belang met het oog op de aanwezigheid van aluminium in het precipitaat.

De elektrochemische reacties aan en van de elektrodes zijn als volgt:

Anode: $\text{Al(s)} = \text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{e}^-$ (hoofdreactie)
 $2\text{H}_2\text{O} = \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4\text{e}^-$ (nevenreactie)
 Kathode: $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{H}_2(\text{g}) + 2\text{OH}^-$

Aluminiumionen zijn onoplosbaar bij neutrale pH en zullen precipiteren:

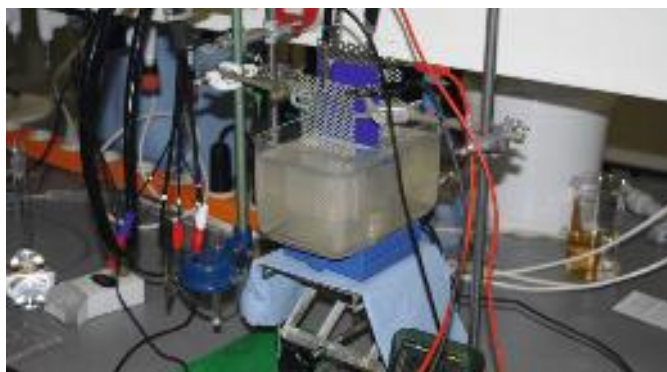
Vloeistof: $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}(\text{OH})_3(\text{s}) + 3\text{H}^+(\text{aq})$ (precipitatie aluminiumhydroxide)
 $\text{Al}^{3+}(\text{aq}) + \text{PO}_4^{3-}(\text{aq}) = \text{AlPO}_4(\text{s})$ (precipitatie aluminiumfosfaat)

Het doel van EC is het vormen van precipitaten en van bindingen tussen colloïden zodat deze stoffen gemakkelijk afgescheiden kunnen worden. Het vrijkomen van coagulant wordt bereikt door het elektrolytisch oplossen van een elektrode (anode, gewoonlijk Fe of Al). Bij het oplossen van de elektrode komt gas (O₂, H₂) vrij, hetgeen zorgt voor een floterende werking.

In het project Puridrain is de zuivering van drainagewater op verschillende schaalniveaus bekeken, bijvoorbeeld in een individuele drainagebuis of een zuiverings-eenheid waarin het drainagesysteem uitmondt voordat het water wordt geloosd op het oppervlaktewater¹. Belangrijke eisen waaraan het zuiveringssysteem moet voldoen, zijn: voldoende zuiveringscapaciteit, flexibel (piekafvoer), onderhoudsvriendelijk, kosteneffectief én er moet voldoende draagvlak voor bestaan.

Verwijderingsmethoden voor fosfaat

TNO onderzocht zowel het gebruik van fosfaatbindende materialen als elektrochemische coagulatie. Het maakte een inventarisatie van materialen c.q. adsorbentia die geschikt zouden zijn voor vastlegging van fosfaat. Naast ijzerhoudend en calciumhoudend drinkwaterslib, waarvan bekend is dat deze materialen geschikt zijn voor vastlegging van fosfaat, zijn ook enkele kalkhoudende meststoffen zoals Betacal en Dolocal geselecteerd, omdat deze meststoffen na gebruik weer als kalkmeststof kunnen worden toegepast in de landbouw. Van de geteste materialen



Links de batchopstelling, rechts de doorstroomcel.

kwamen Fe- en Ca-slib veruit als beste uit het onderzoek.

Uit de resultaten van beladingsexperimenten blijkt dat bij een evenwichtsconcentratie van circa 0,15 mg P/l (MTR-norm voor fosfaat) met deze materialen een belading van circa 2 g P/kg ds haalbaar is⁹⁾. Voor de vastlegging van één kilo fosfaat (ongeveer de hoeveelheid die jaarlijks per drainagebuis vrijkomt) is dus ongeveer 500 kilo droge stof ijzerslib benodigd (of 1.650 kilo nat ijzerslib). Gezien deze grote benodigde hoeveelheid ijzerslib en de beperkte hoeveelheden ijzerslib en ijzerzand die jaarlijks vrijkomen bij drinkwaterbereiding (naar schatting enkele 10.000 tonnen/jaar), is ervoor gekozen om deze methode niet verder te onderzoeken.

Bij elektrocoagulatie wordt een elektrisch potentiaalverschil tussen twee aluminium elektrodes aangebracht, waardoor aluminium-ionen in oplossing gaan. Deze ionen vormen een neerslag met het opgeloste fosfaat. Door het neerslag uit het water te verwijderen verdwijnt het fosfaat uit het water.

Belangrijke voordelen van elektrocoagulatie zijn: geen chemicaliën, eenvoudige installatie en bediening, verschillende uitvoeringsvarianten zoals in de drainagebuis zelf (kleinschalig) of bij een gemaal (grootschalig) én qua kosten concurrerend met alternatieve technieken.

Uit een eerste kostenschatting blijkt dat de behandelingskosten, afhankelijk van de uitvoeringsvorm en schaalgrootte, 7 tot 25 eurocent per kubieke meter te behandelen drainagewater bedragen.

Pilotopstelling bij stuwteje in Egmond (container, reactor en bovenaanzicht elektrocoagulatiereactor).



type water	stroomdichtheid (A/m ²)	verblijftijd (uur)	P-PO ₄ (mg/l)		verwijdering (%)
			in	uit	
kraanwater	2,5	1	4,2	0,8	81
kraanwater	5	1	4,2	0,06	99
kraanwater	5	0,5	4,2	0,3	92
slootwater	1,25	1	4,7	1,1	77
slootwater	2,5	1	4,7	0,3	94
slootwater	5	1	4,7	0,1	98

Tabel 1. Resultaten van experimenten met de doorstroomcel.

Laboratoriumonderzoek

Elektrocoagulatie is op laboratoriumschaal zowel door middel van batchexperimenten als met experimenten in een doorstroomcel onderzocht. De batchexperimenten laten zien dat met elektrocoagulatie in een periode van 60 minuten de concentratie P-PO₄ afneemt van 4 naar <0,1 mg/l (> 97,5% verwijdering) bij een stroomverbruik van 0,06 kWh/m³. De resterende concentratie opgelost aluminium in het slootwater bedraagt 95 µg/l en is hiermee ruim lager dan de drinkwaterreis van 200 µg/l.

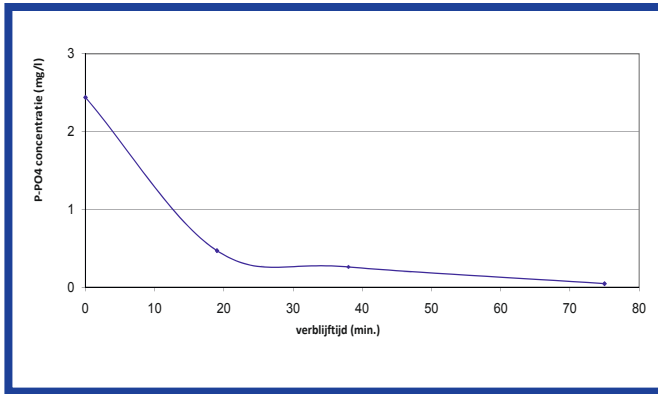
De experimenten met de doorstroomcel laten ook zien dat met elektrocoagulatie een effectieve verlaging van het opgelost fosfaatgehalte in slootwater is te realiseren. Uit de resultaten blijkt dat bij een stroomdichtheid van 5 A/m² en een verblijftijd van een uur het opgeloste fosfaat zo goed als volledig wordt vastgelegd. Bij optimale condities kunnen concentraties tot beneden de MTR-waarde van 0,15 mg/l worden gerealiseerd.

Het aluminiumgehalte van de gevormde drijfslag is drie tot acht keer zo hoog als het fosfaatgehalte. Hieruit kan worden opgemaakt dat de drijfslag voor het overgrote deel uit Al(OH)₃ bestaat⁹⁾.

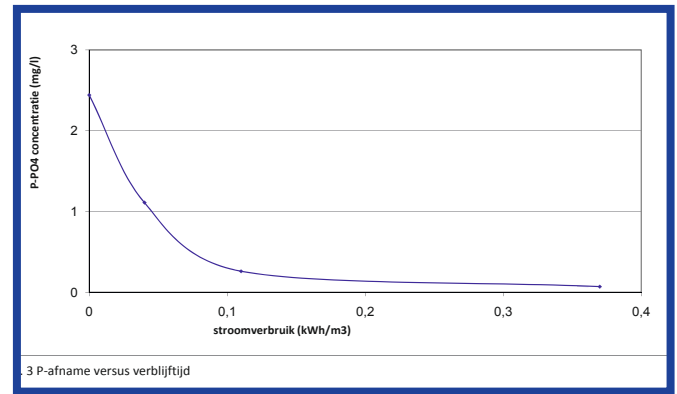
Veldproef met elektrocoagulatie

Ten behoeve van een veldproef met elektrocoagulatie in het bollengebied van Egmond is een pilotopstelling ontworpen en gebouwd. De ontwerpgegevens van de pilot zijn: een debiet van één tot drie kubieke meter per dag (waterafvoer van één drainagebuis), een reactorinhoud van 50 liter, een verblijftijd van een 0,5 tot een uur, aluminium als elektrodemateriaal én een afscheiding van gevormde precipitaat middels bezinken en filtratie.

De pilotopstelling bestond uit een reactor, een nabezinktank en een nageschakeld zandfilter. Hierbij was ervoor gekozen om het gevormde schuim middels een roerder te ontgassen, waardoor het grotendeels



Afb. 1: Fosfaatafname versus verblijftijd.



Afb. 2: Fosfaatafname versus stroomverbruik.

zou bezinken in de bezinktank. Zwevende deeltjes zouden worden afgescheiden in het zandfilter.

Na een uitgebreide test van de pilot-opstelling op het laboratorium is de pilot in het voorjaar van 2011 enkele weken opgesteld bij een stuwteje naast een bollenveld. Het gehalte P-PO₄ van het slootwater varieerde tussen 2,5 en 5 mg/l.

Bij de aanvang van de veldproeven is een aantal experimenten uitgevoerd waarbij de verblijftijd en de stroomdichtheid varieerde. Doel was om te bepalen onder welke omstandigheden een goede verwijdering van fosfaat in het veld mogelijk is. Uit de resultaten van deze experimenten blijkt dat bij een verblijftijd van 30 minuten en een stroomverbruik van 0,1 kWh/m³ de concentratie P-PO₄ van het slootwater afneemt van 2,5 mg/l tot ongeveer 0,25 mg/l.

Vervolgens was het de bedoeling om de pilot gedurende enkele weken continu in bedrijf te houden bij optimale procescondities. Hoewel de fosfaatverwijdering naar behoren werkte, trad vervuiling op van de aluminiumelektrodes, waardoor het energieverbruik erg hoog werd. Na het doorvoeren van een aantal verbeteringen, waaronder het periodiek ompolen van de elektroden, vervuilden de elektroden beduidend minder snel. De vervuiling was nog wel van dien

Restvervuiling/aanhechting op de elektroden.



aard dat in drie dagen de celspanning verdubbelde. Vanwege deze vervuilingproblemen is de veldproef voortijdig stopgezet.

Laboratoriumonderzoek ter voorkoming van elektrodevervuiling

Na afloop van de veldproef in Egmond is aanvullend laboratoriumonderzoek uitgevoerd naar mogelijkheden om de vervuiling van de elektroden te voorkomen dan wel afdoende te beperken. Behalve het periodiek ompolen van de elektroden is ook onderzocht wat het effect van roeren en het inleiden van gasbellen onderin de reactor is op het vervuilen van de elektroden. Uit de resultaten blijkt dat met name het beluchten onder de elektroden tot een betere afscheiding van de deeltjes als drijfslag leidt. Er is in mindere mate sprake van vervuiling van het elektrodeoppervlak en van een toename van de celspanning. In afbeelding 3 is het verloop van de celspanning te zien van een tien dagen durend experiment, waarbij de belichting verder is geoptimaliseerd en ook de doorstroming van de reactor is verbeterd. In de eerste vijf dagen neemt de celspanning toe van zes naar tien Volt, maar daarna stabiliseert ze.

Tenslotte is ook een oriënterend experiment met ijzerelektroden uitgevoerd. Hieruit blijkt dat deze op het oog minder snel vervuilen dan aluminiumelektroden. Op de aluminiumelektroden ontstaat echter na verloop van tijd een aanslag die zich moeilijk laat

verwijderen (plakkaten). Bij de ijzerelektroden bestaat de vervuiling uit kleine vlokken die relatief gemakkelijk loslaten. De proef duurde 24 uur. In die tijd bleef de celspanning redelijk constant (5 tot 6 Volt). Wat het effect van het gebruik van ijzerelektroden op de langere termijn is wat betreft vervuiling en verloop van de celspanning, moet nog worden onderzocht.

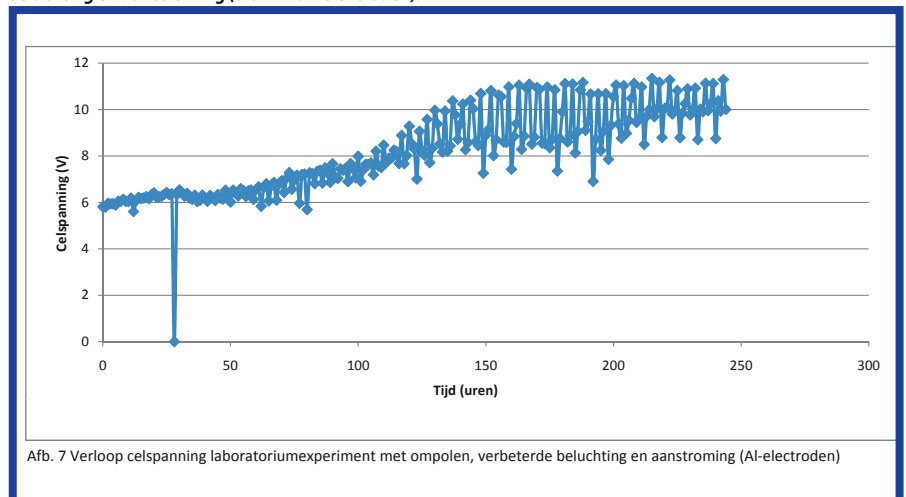
Concepten voor de praktijk

Bij de toepassing van elektrocoagulatie voor de verwijdering van fosfaat uit drainage-water zijn verschillende uitvoeringsvarianten mogelijk, zoals de toepassing aan het uiteinde van een drainagebuis (kleinschalig, circa drie kubieke meter per dag) of als reactor waarop meerdere drainagebuizen zijn aangesloten (grootschalig). Voordelen van een kleinschalige toepassing aan het uiteinde van een drainagebuis zijn de integratie in de drainagebuis zelf, het eenvoudige concept, de mogelijkheid tot eigen energieopwekking (geen extra pomp nodig) en daardoor een variabele stroomdichtheid afhankelijk van de aanvoer van drainagewater. Voordelen van een elektrocoagulatorreactor voor meerdere drainagebuizen zijn de hogere kosteneffectiviteit en de betere beheersbaarheid.

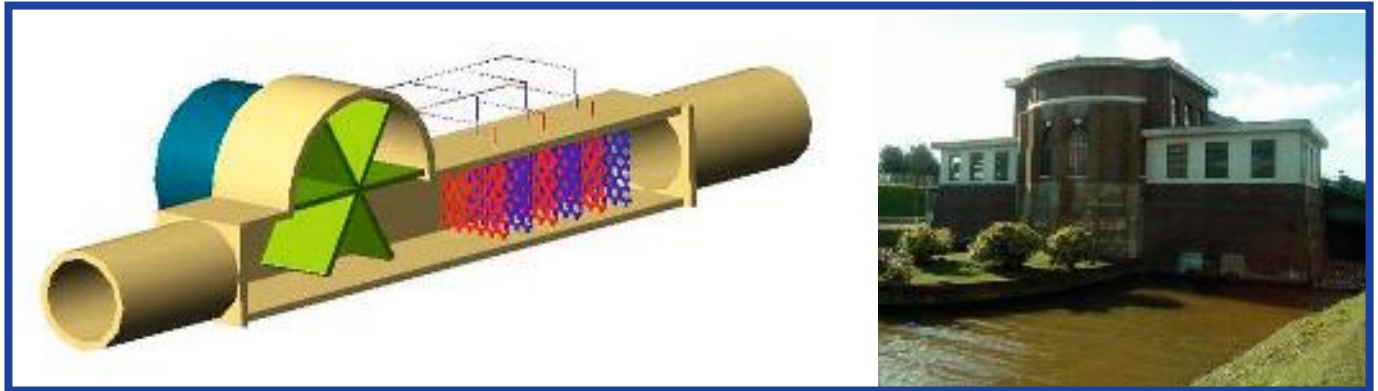
Toekomstig onderzoek

De uitkomsten van het onderzoek bieden perspectieven voor de toekomst, onder andere vanwege de positieve resultaten (afname van de fosfaatgehalten tot beneden

Afb. 3: Verloop celspanning laboratoriumexperiment met ompolen, verbeterde belichting en aanstroming (aluminiumelektroden).



Afb. 7 Verloop celspanning laboratoriumexperiment met ompolen, verbeterde belichting en aanstroming (Al-electroden)



Links een impressie van een elektrocoagulatiereactor in drainagebuis, rechts zo'n reactor bij eenemaal.

de MTR-waarde) en de mogelijkheid tot verschillende uitvoeringsvormen van elektrocoagulatie (maatwerk). Bovendien sluiten de uitkomsten aan bij vragen bij de belanghebbenden (oplossing voor diffuse bronnen in het landelijk gebied).

De uitgevoerde veldproef laat zien dat elektrocoagulatie ook onder praktijkomstandigheden goed kan functioneren, mits de vervuilingproblemen zijn opgelost. Via nader onderzoek is inmiddels inzicht verkregen op welke wijze de vervuiling van de elektroden kan worden verminderd. De volgende stap is om met een geoptimali-

seerde pilotinstallatie een nieuwe veldproef uit te voeren.

LITERATUUR

- 1) Jansen S., R. Stuurman en J. Gerritse (2011). Nitraatverwijdering uit drainagewater; veldproeven in project Puridrain. H₂O nr. 20, pag. 39-42.
- 2) Emissieregistratie (2011). Berekening voor 2009. www.emissieregistratie.nl.
- 3) Koopmans G., W. Chardon en B.-J. Groenberg (2011). Verwijdering van fosfaat uit bodemwater met ijzerzand; de omhulde drain. H₂O nr. 20, pag. 35-38.

NOTEN

- a) Ter vergelijking: Met Phoslock, een commercieel op de markt verkrijgbaar product voor fosfaatvastlegging zijn beladingen mogelijk van 10 g P/kg. Phoslock heeft echter een marktprijs van 2.500 euro per ton. Fe-slib kost 15 tot 50 euro per ton nat slib of circa 150 euro per ton droge stof (opgave Reststoffenunie).
- b) Gezien het lage gehalte P-PO₄ in het drainagewater en het relatief lage fosfaatgehalte in de afgescheiden drijfslaag is de mogelijkheid van hergebruik van fosfaat niet onderzocht.

advertentie

grondwaterstanden

& overstortgegevens

- grondwaterstanden en overstort gegevens per email tot uw beschikking
- tot 5 sensoren per modem
- luchtdrukgecompenseerd dus geen extra barsensoren nodig
- batterijlevensduur 10 jaar @ 1meting / uur en 1 email / dag
- op afstand herprogrammeerbaar
- dataopslag in uw eigen beheer op basis van SQL database
- conversie naar stijghoogte (NAP)
- volautomatische of handmatige export naar Delft FEWS, Hydras, CSV etc

KELLER GSM2 modemlogger, life can be so simple....

KELLER Meettechniek BV
Postbus 59
2810AB REEUWIJK

WWW.KELLER-HOLLAND.NL

Tel +31 182 399840
Fax +31 182 399841
E sales@keller-holland.nl