Defosfatering met een korrelreactor: een Nederlandse ontwikkeling met toekomst

1. Inleiding

Defosfatering met een korrelreactor is een nieuwe methode voor het verwijderen van fosfaat op rioolwaterzuiveringsinrichtingen waarbij geen slib wordt gevormd maar calciumfosfaat in korrelvorm. Dit materiaal kan als grondstof voor de fosfaatverwerkende industrie worden gebruikt en heeft in principe een economische restwaarde.
Op deze wijze is het mogelijk het fosfaat in een kringloop te brengen. De nieuwe methode is in Nederland ontwikkeld door DHV Raadgevend Ingenieursbureau BV in

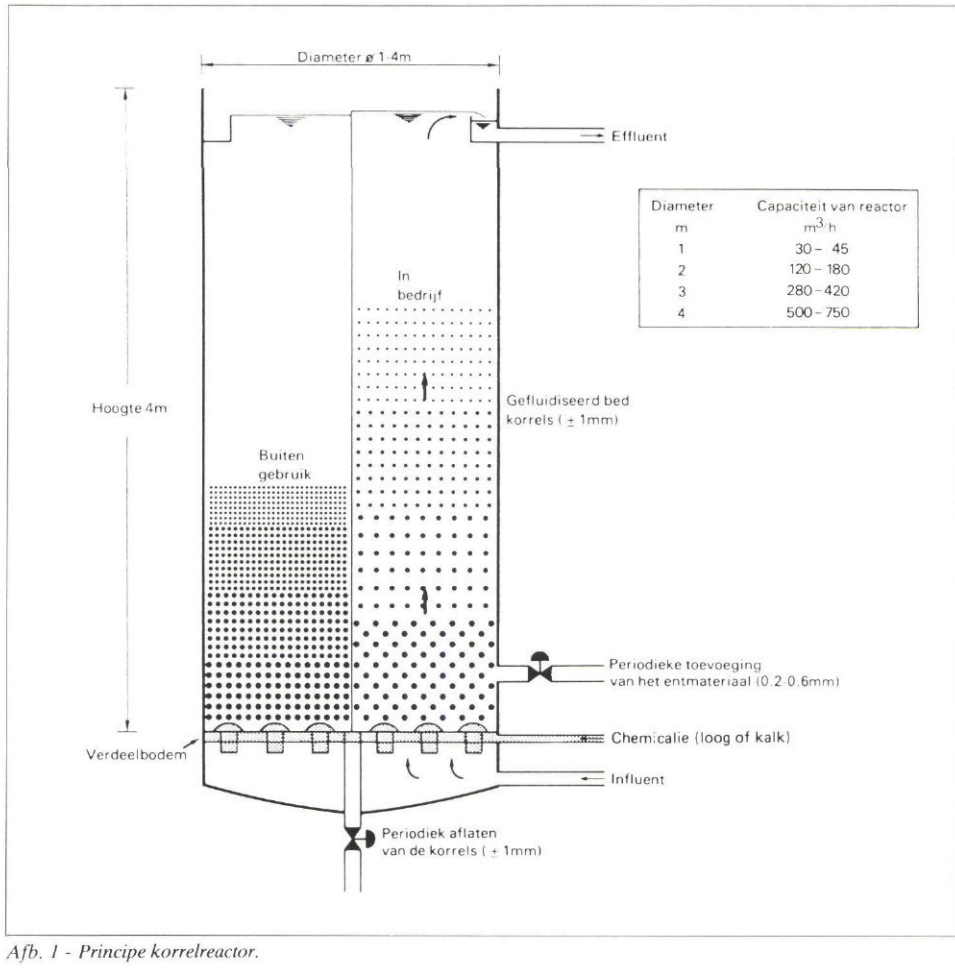
IR. J. C. VAN DIJK
DHV Raadgevend
Ingenieursbureau BV

IR. E. EGGERS
DHV Raadgevend
Ingenieursbureau BV

samenwerking met het Ministerie van Verkeer en Waterstaat (Dienst Binnen Wateren/RIZA), het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieuhygiëne, het Zuiveringsschap Amstel- en Gooiland, Provinciale Waterstaat Utrecht en Hoechst Holland NV.
De procesontwikkeling is verricht tijdens langdurig onderzoek (1978-1986) op pilot plant en semi-technische schaal (0,3 m^3/h tot 15 m^3/h) bij diverse rioolwaterzuiveringsinrichtingen (in totaal 8).
De eerste praktijkinstallatie zal in 1987 gerealiseerd worden (rwzi Westenbork, 12.000 i.e.).
Het onderhavige artikel geeft een overzicht van de resultaten van het onderzoek en het perspectief van de methode voor de praktijk. Deelaspecten zijn reeds eerder beschreven [lit. 1, 2].

2. Systeemopzet

Een principeschets van een korrelreactor is weergegeven in afb. 1. De reactor bestaat uit een cylindrisch vat, gedeeltelijk gevuld met een geschikt entmateriaal (zand). Het effluent van de rwzi wordt in opwaartse richting door het korrelbed gepompt met een zodanige snelheid dat het korrelbed in een gefluïdiseerde toestand komt. De korrels zweven als het ware in de vloeistof, waardoor samengroeien verhinderd wordt. Met behulp van chemicaliën (NaOH of $Ca(OH)_2$) worden de procescondities zodanig ingesteld dat het fosfaat zich als calciumfosfaat afzet op de korrels. De reactie verloopt zeer snel waardoor het volume van de reactor klein



Afb. 1 - Principe korrelreactor.

kan zijn. In de praktijk wordt een oppervlaktebelasting van 40-60 m/h en een reactorhoogte van 4 m toegepast. Als gevolg van de reactie groeien de korrels aan.
Na verloop van tijd moeten te grote korrels uit het bed worden verwijderd. Aangezien het hierbij slechts om een deel van het totale korrelbed gaat kan het aftappen tijdens het bedrijf gebeuren.
Het effluent van de korrelreactor bevat in het algemeen nog fosfaat in gesuspendeerde vorm ('carry-over'). Om dit ook te verwijderen wordt het effluent door een dubbel laags anthraciet-zandfilter geleid. Door deze filtratie wordt het gesuspendeerde fosfaat nagenoeg volledig verwijderd terwijl tevens een polijsting van overige waterkwaliteitsparameters (zwevende stof, BZV) plaatsvindt. De dubbellaagsfilters kunnen hoog belast worden (15-30 m/h) omdat de carry-over zich gemakkelijk laat filtreren.

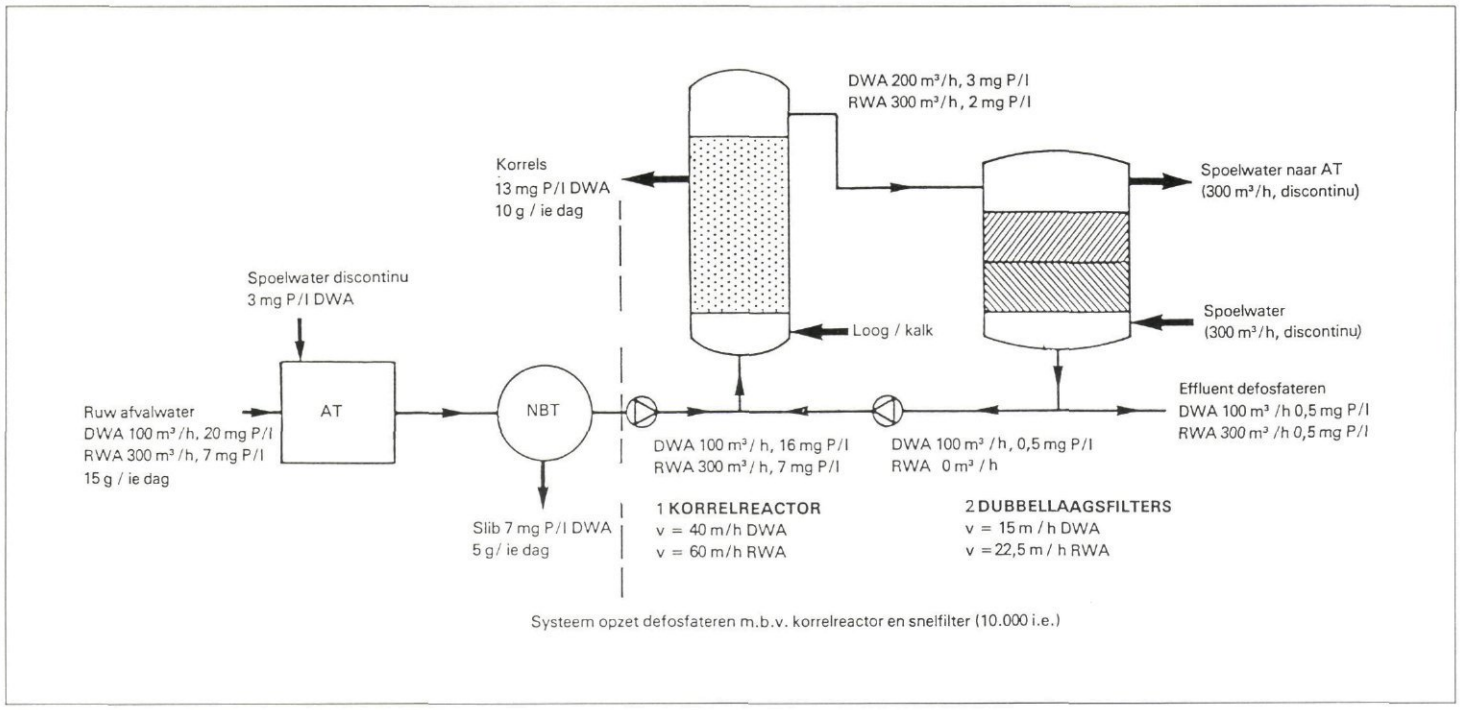
Afb. 2 geeft een schets van het totale systeem korrelreactordubbellaagsfilters. Het effluent van de rwzi wordt door een voedingspomp door korrelreactor(en) en dubbellaagsfilter(s) gepompt. Een deel van het gedefosfateerde effluent wordt gerecirculeerd om een stabiele bedrijfsvoering van de korrelreactor te bevorderen. Periodiek (1x per dag) moeten de dubbellaagsfilters worden teruggespoeld. Het spoelwater wordt bij het influent van de rwzi gevoegd. Als gevolg van de relatief lage pH in de rwzi gaat het gesuspendeerde fosfaat voor een deel weer in oplossing, zodat het alsnog in de korrelreactor afgevangen kan worden.

3. Onderzoeksresultaten

Algemeen

In de loop der jaren zijn een aantal deelaspecten onderzocht, zoals de invloed van:
- samenstelling van het effluent van de rwzi;
- chemische reactie-omstandigheden (pH, Ca);
- entmateriaal;
- hydraulische condities in de reactor;
- reactor(inlaat)constructie;
- nafiltratie.

De schaal van de proeven varieerde van reactoren met een diameter van 10 cm (0,3 m^3/h) tot 60 cm (15 m^3/h), zie afb. 3 en 4.
Kernpunt van het onderzoek was in eerste instantie het beperken van de carry-over van gesuspendeerde (afgeschuurde) calciumfosfaatdeeltjes. Later is het zwaartepunt verlegd naar de korrelgroei en effluentconcentratie. Het bleek niet mogelijk het ontstaan van carry-over volledig te



Afb. 2 - Systeemopzet korrelreactor – dubbellaagsfilters.

vermijden, zodat de oplossing gekozen is om een nafiltratie toe te passen.

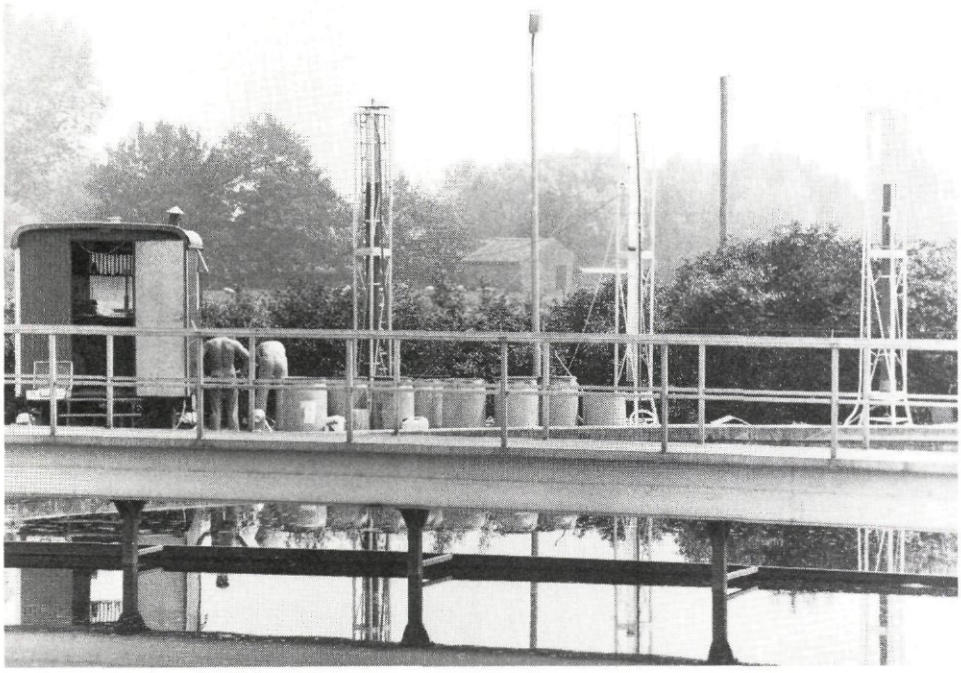
Het systeem korrelreactor-dubbellaagsfilters bleek robuust en betrouwbaar te functioneren tijdens het recente onderzoek op de rwzi's Hilversum-Oost en Wijk bij Duurstede. De installaties – ieder bestaande uit een reactor van 60 cm diameter en twee filters van 70 cm diameter met een hydraulische capaciteit van 15 m³/h – bleken technisch zonder noemenswaardige problemen te functioneren. Het fosfaatgehalte kon op beide installaties worden gereduceerd tot beneden 0,5 mg P/l (totaal P volgens ontwerp NEN 6663 bij 660 nm).

Bij de rwzi Hilversum-Oost werd door nog onbekende oorzaken de kristallisatie in de reactor gestoord, waardoor de dubbellaagsfilters het grootste deel van de fosfaatverwijdering verzorgden.

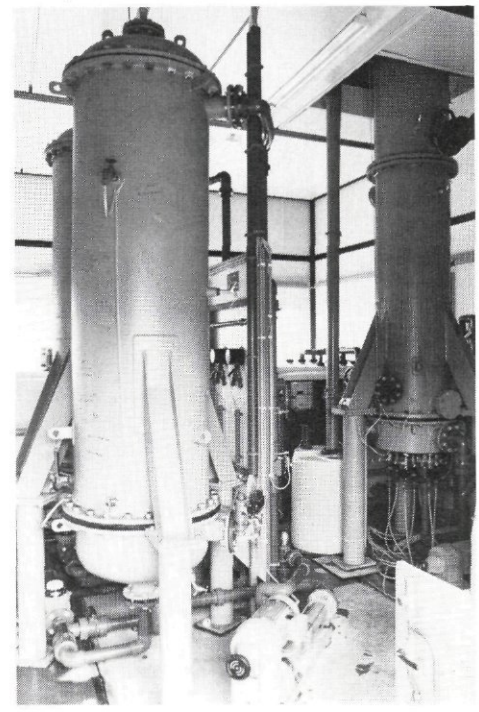
Nader onderzoek naar deze storende factor is nog gaande, terwijl voorts met behulp van 10 cm reactoren onderzocht wordt of deze factor nog bij meer rwzi's voorkomt. Verwacht wordt dat de situatie bij Hilversum-Oost niet representatief is voor de rwzi's in Nederland.

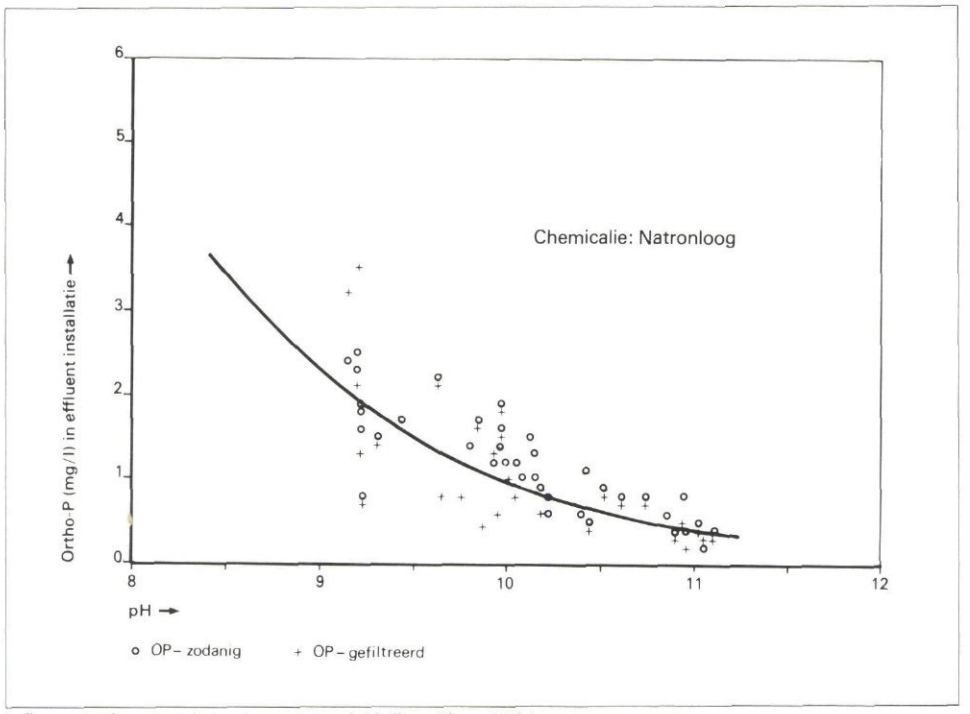
De bereikte resultaten tijdens de proeven in Wijk bij Duurstede zijn weergegeven in afb. 5. Uit deze afbeelding blijkt dat een relatief

Afb. 3 - Pilot-plantonderzoek (20 cm reactoren) te Woudenberg (1979).

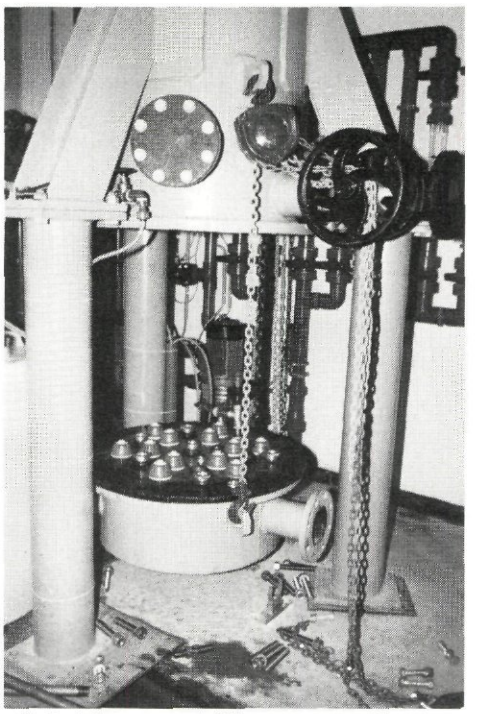


Afb. 4 - Onderzoek met 60 cm reactor (rechts) en 70 cm filters (links) te Wijk bij Duurstede (1986).





Afb. 5 - Fosfaatverwijdering in reactor en dubbellaagsfilters, Wijk bij Duurstede, 1986.



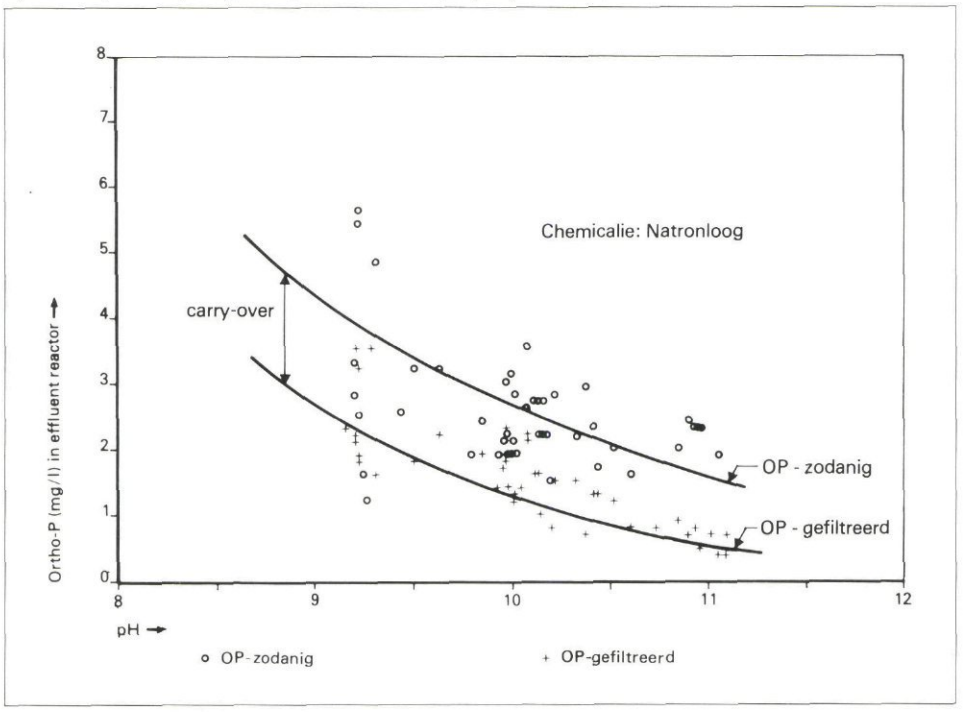
Afb. 7 - Inlaatconstructie Hilversum-reactor (60 cm).

hoge pH (10-11) vereist is om zeer lage fosfaatgehalten te bereiken. Hierbij dient wel opgemerkt te worden dat de pH-waarden ter plaatse bepaald zijn en dat gemeten is dat de pH snel daalt (1 pH-eenheid binnen enkele dagen bij het bewaren van een monster). Overigens is een pH-correctie met zuur eenvoudig en – vanwege de beperkte buffercapaciteit – tegen lage kosten uit te voeren. Tenslotte dient te worden vermeld dat de resultaten van afb. 5 zijn verkregen in de winterperiode. In de zomer bleken dezelfde fosfaatgehalten bij een lagere pH (0,5 à 1 eenheid) haalbaar.

Functioneren korrelreactor

Het functioneren van de reactor en het vóórkomen van carry-over zijn geïllustreerd in afb. 6. Ook bij deze figuur dient te worden opgemerkt dat de resultaten in de winterperiode zijn verkregen en dat in de zomer gunstiger waarden werden gemeten.

Afb. 6 - Fosfaatverwijdering en carry-over in de reactor, Wijk bij Duurstede, 1986.



De carry-over wordt beïnvloed door diverse factoren:

– Samenstelling effluent rwzi.

Uit metingen bij diverse rwzi's blijkt dat de carry-over varieert tussen 0,5 mg P/l en 3 mg P/l, waarbij de lagere waarden voorkomen bij (zeer) laag belaste slibsystemen.

– Afschuring van de korrels.

Dit wordt beïnvloed door de hydraulische condities in de reactor (vloeistofsnelheid, korreldiameter) en de reactorconstructie. Wanneer de omstandigheden niet goed gekozen zijn, neemt de carry-over met enkele mg P/l toe. Bij het onderzoek is een reactor ontwikkeld – type Hilversum, zie afb. 7 – waarbij de afschuring minimaal is.

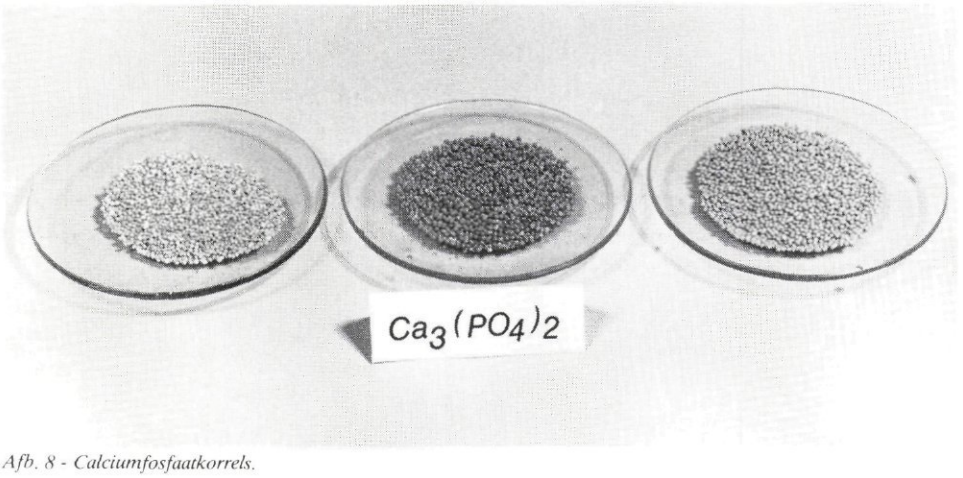
Overigens dient te worden opgemerkt dat met de huidige kennis het verschijnsel carry-over niet volledig verklaard kan worden. Andere factoren – zoals het HCO_3^--gehalte en organische stof – spelen eveneens een rol. Bij de rwzi Hilversum-Oost is regelmatig een zeer hoge carry-over waargenomen, welke bovendien niet volledig door de nafilters werd verwijderd. Door het aanzuren van het influent van de reactor (pH = 4) in combinatie met intensieve beluchting, waardoor CO_2 wordt uitgeblazen, bleek het mogelijk dit probleem te ondervangen.

Korrelgroei

De afzettingen op de korrels (afb. 8) bestaan uit calciumfosfaat en calciumcarbonaat. De verhouding tussen beide componenten is sterk afhankelijk van de watersamenstelling, met name het Ca^{2+} en HCO_3^--gehalte. Gemeten is dat bij lage HCO_3^--gehalten (1 à 2 mmol/l) het aandeel van calcium-

carbonaat in de orde van 10- ligt. Bij hoge HCO_3^--gehalten (6 mmol/l) kan het aandeel in de afzettingen van calciumcarbonaat 50% bedragen. De mate waarin calciumcarbonaat wordt gevormd laat zich met de huidige proceskennis niet geheel voorspellen.
Naast Ca^{2+} en HCO_3^--gehalte speelt vermoedelijk ook de temperatuur een rol.
Door voorafgaande zuurdosering en beluchting (Hilversum-Oost) wordt de vorming van $CaCO_3$ zeer sterk verlaagd. Uit het kristalonderzoek is gebleken dat de gevormde afzettingen een zeer grillig beeld vertonen. Zowel calciumfosfaat als calciumcarbonaat worden in eerste instantie gevormd als zeer kleine (ca. 100 nm) kristallen die op of aan het oppervlak van het entmateriaal ontstaan (afb. 9). Deze kristallen hechten zich aan elkaar en aan het oppervlak van het entmateriaal en vormen conglomeraten met een relatief sterke binding.
Desalnietemin kunnen (delen van) kristallen afbreken, met name als gevolg van de afschuurkrachten tussen de korrels onderling in het gefluïdiseerde bed. Deze deeltjes vormen de carry-over, welke relatief gemakkelijk filtreerbaar is.
Het aangegroeide korrelmateriaal is regelmatig (enkele keren per week) uit de reactor verwijderd en vervangen door vers entmateriaal. Het verwijderde korrelmateriaal kan via een zeef gemakkelijk van aanhangend water bevrijd worden, waarna het materiaal opgeslagen, getransporteerd en verder verwerkt kan worden.

Chemicaliënkeuze
$Ca(OH)_2$ komt als eerste in aanmerking als chemicalie omdat de kosten laag zijn en tegelijkertijd de pH en de Ca^{2+}-concentratie verhoogd worden. Aan de andere kant is het gebruik van NaOH ook mogelijk wanneer de Ca^{2+}-concentratie van het afvalwater niet te laag is, terwijl het als voordeel heeft dat de bedrijfsvoering veel eenvoudiger is.
Bij het onderzoek is tot nu toe voornamelijk gewerkt met NaOH, maar ook met $Ca(OH)_2$ zijn goede resultaten verkregen (het effluent P-gehalte was bij gebruik van kalk in het algemeen lager, minder dan 0,1 mg P/l bleek haalbaar).



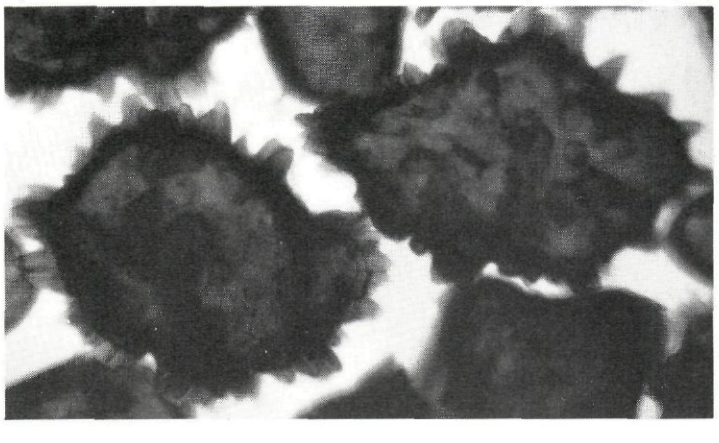
Afb. 8 - Calciumfosfaatkorrels.

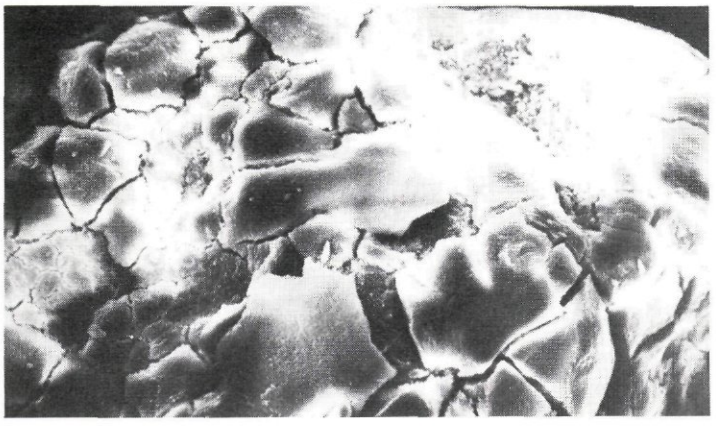
Functioneren dubbellaagsfilters
Bij het onderzoek zijn twee filters met verschillende filteropbouw parallel bedreven, te weten:
Filter I 80 cm anthraciet 1,6-2,5 mm, 70 cm zand 0,8-1,2 mm
Filter II 80 cm anthraciet 2,5-4,0 mm, 70 cm zand 1,5-2,0 mm.
De filters zijn belast met snelheden van 15 tot 30 m/h. Hoewel optimalisatie van de filters nog niet is onderzocht, bleek dat de filtratie van carry-over relatief eenvoudig is. Zowel het grove filter (II) als het fijne filter (I) bleken de carry-over nagenoeg volledig te verwijderen, zie afb. 10.
Aangezien bovendien de drukval over de filters gering was kan worden geconcludeerd dat een verdere optimalisatie van de filters zeker nog perspectief biedt. Dit wordt thans onderzocht.
Naast het verwijderen van carry-over, hebben de dubbellaagsfilters uiteraard als nevenvoordeel dat ook andere zwevende deeltjes (gedeeltelijk) worden afgefiltreerd. Visueel is deze polijsing duidelijk waarneembaar. Gemeten zijn verlagingen van troebeling (60%), zwevende stof (60%) en CZV (40%).
Daarnaast is na de dubbellaagsfiltratie het totaal P-gehalte nagenoeg gelijk aan het ortho-P-gehalte, zodat organisch P ook wordt verwijderd.

4. Realisatie in de praktijk

Met betrekking tot de realisatie van korrelreactoren in de praktijk is veel ervaring opgedaan bij de ontharding van drinkwater [3].
Hoewel de procescondities bij defosfatering afwijkend zijn, kan bij het defosfateren van afvalwater van deze ervaring gebruik worden gemaakt, zowel bij het ontwerp, als bij de constructie. Om een concreet beeld te geven van de realisatie in de praktijk en de daaraan verbonden kosten, zijn voorontwerpen gemaakt voor installaties van 10.000 i.e., 50.000 i.e. en 100.000 i.e. Daarbij is gekozen voor een modulaire opzet, zodat een grotere capaciteit in principe wordt gerealiseerd door het bijbouwen van meer eenheden.
Gestreefd is voorts naar een robuuste en bedrijfszekere opzet, welke in principe bij elke rwzi kan worden gerealiseerd.
Afb. 11 geeft een processchema van een installatie van 50.000 i.e.

Afb. 9 - Microscopische opnamen korrels. (Links: lichtmicroscoop, vergroting op negatief 50x). (Rechts: elektronenmicroscoop, vergroting op negatief 6.000x).



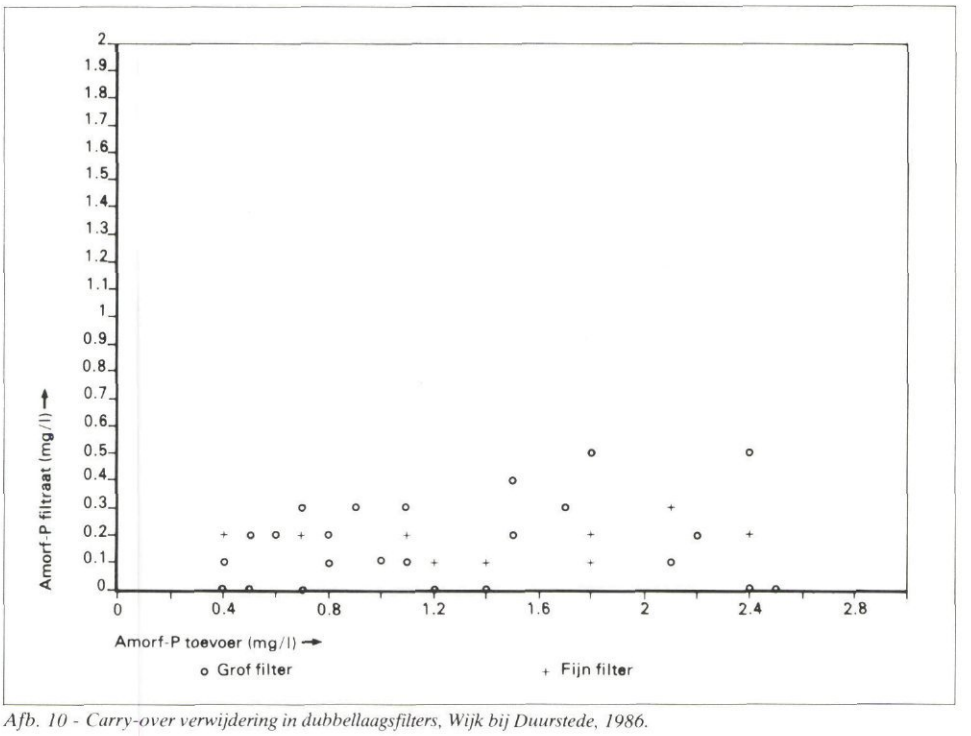


5. Kosten en vergelijking met simultane defosfatering

Uitgangspunten

Om de economische merites van defosfatering met de korrelreactor te beoordelen worden in dit hoofdstuk de kosten van de korrelreactor vergeleken met de meest goedkope traditionele methode, te weten simultane desfosfatering met $FeSO_4$.
Hierbij kan worden opgemerkt dat simultane defosfatering met driewaardige Fe of Al-zouten aanmerkelijk duurder is (ca. 5-7,50 gulden per i.e. per jaar duurder).
Als uitgangspunt voor de effluentkwaliteit zijn daarbij twee alternatieven onderscheiden, te weten 0,5 mg P/l en 1 mg P/l. De laatste eis heeft tot consequentie dat bij simultane desfosfatering geen nafiltratie nodig is, waardoor de kosten verminderen. Bij de korrelreactor blijft nafiltratie gewenst om de carry-over te verwijderen.

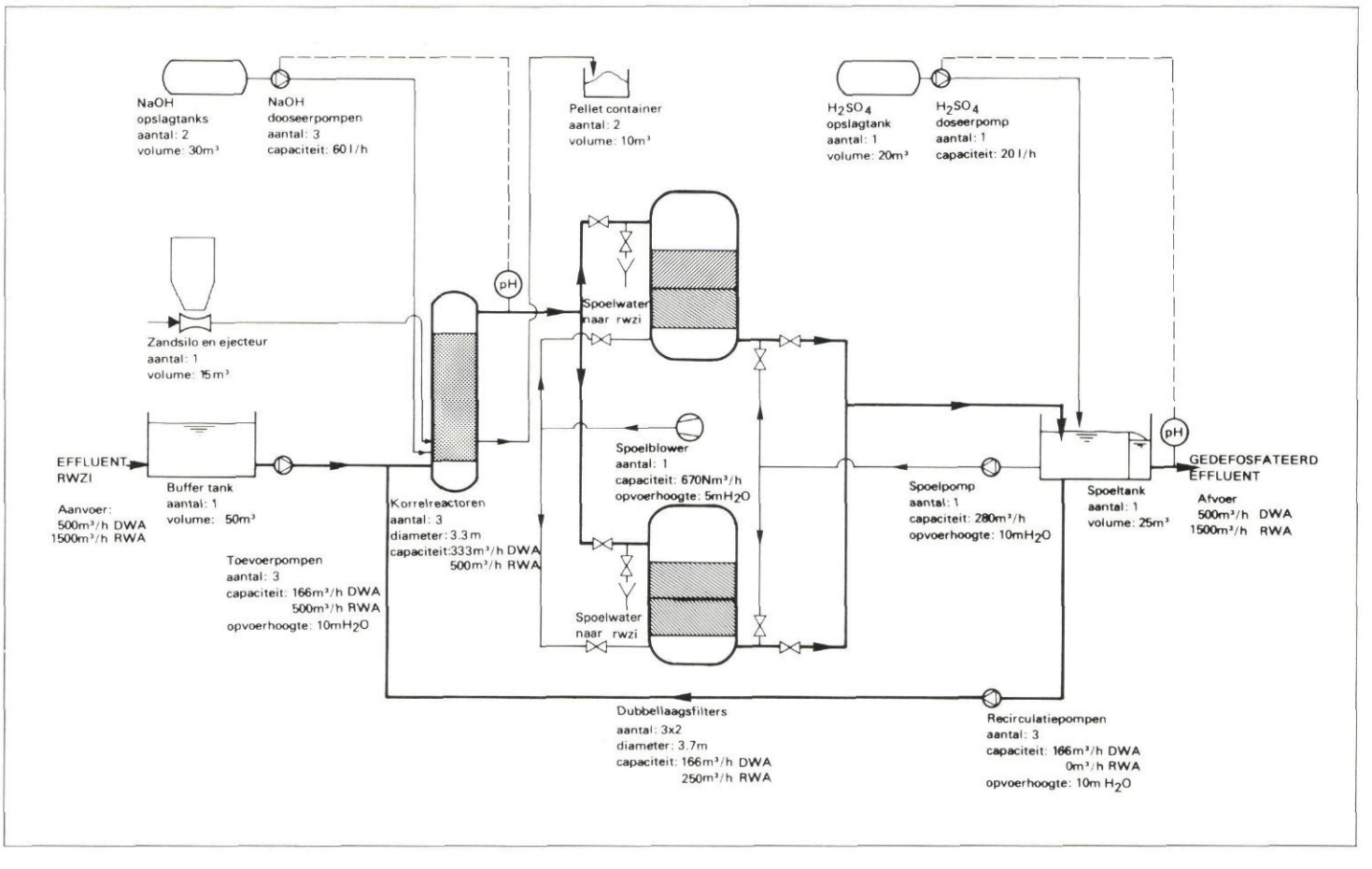
De kostenvergelijking is gemaakt voor de drie reeds genoemde capaciteiten, te weten 10.000 i.e., 50.000 i.e. en 100.000 i.e.
De procestechnische grondslagen voor het ontwerp van korrelreactor en dubbellaagsfilters zijn gebaseerd op de verkregen onderzoeksresultaten (dat wil zeggen zonder nadere optimalisatie van bijvoorbeeld dubbellaagsfilters). De procestechnische grondslagen voor het ontwerp van simultane desfosfatering zijn gebaseerd op praktijkervaringen, terwijl de uitgangspunten voor de nafiltratie zijn ontleend aan de literatuur.



Afb. 10 - Carry-over verwijdering in dubbellaagsfilters, Wijk bij Duurstede, 1986.

Het meest belangrijke verschil tussen beide systemen wordt gevormd door de slibproduktie. Bij simultane defosfatering ontstaat een gemengd chemisch-biologisch

Afb. 11 - Processchema installatie 50.000 i.e.



TABEL I – *Raming investeringskosten systeem korrelreactor-dubbellaagsfilters (in guldens).*

	10.000 i.e.	50.000 i.e.	100.000 i.e.
1. Chemicalie NaOH			
totale investeringen	806.000	2.180.000	4.041.000
per i.e.	81	44	40
2. Chemicalie $Ca(OH)_2$			
totale investeringen	924.000	2.370.000	4.193.000
per i.e.	92	47	42

TABEL II – *Totale jaarlijkse kosten voor defosfatering (in guldens per i.e. per jaar).*

	Effluenteis 0,5 mg P/l		Effluenteis 1,0 mg P/l	
	korrelreactor	simultane defosfatering	korrelreactor	simultane defosfatering
50.000 i.e.				
afschrijvingen	4,40 – 4,70	5,80	4,40 – 4,70	1,75
onderhoud	0,80 – 0,90	1,10	0,80 – 0,90	0,35
chemicaliën	5,60 – 2,40	3,60	3,90 – 1,50	3,35
slibverwerking en afzet	–	4,40	–	4,40
energie	0,60	0,40	0,60	0,20
bediening	1,25	1,25	1,25	1,25
totaal	9,85 – 12,65	16,55	8,95 – 10,95	11,20

slib, terwijl bij de korrelreactor gescheiden fosfaatkorrels en biologisch slib (bij de biologische zuivering) worden gevormd.
Voor de afzet van de fosfaatkorrels worden geen kosten in rekening gebracht, daar verondersteld wordt dat de restwaarde gelijk is aan de transportkosten.
Uitgangspunten voor de afzet van chemisch slib zijn dat voor de installatie van 10.000 i.e. afvoer naar de landbouw (na droging op droogbedden, dan wel rechtstreeks als ingedikt slib) mogelijk is. Voor de installaties van 50.000 i.e. en 100.000 i.e. wordt uitgegaan van slibverwerking met zeefbandpersen, menging met kalk en zand tot een droge-stofgehalte van 40% en afvoer naar de stortplaats.
Ten aanzien van de opstelling is het uitgangspunt geweest dat alle installatiedelen met uitzondering van de filters in een gebouw zijn ondergebracht.
De investeringskosten van de slibverwerking bij simultane defosfatering zijn geraamd als het verschil tussen de investeringen voor gemengd slib en de investeringen voor biologisch slib.
Hierbij dient te worden opgemerkt dat deze kosten sterk afhankelijk zijn van de lokale situatie (ontwerp en belasting slibverwerking).

Resultaten
De investeringskosten zijn geraamd op basis van prijsinformatie van vergelijkbare werken, aangevuld met prijsaanvragen bij leveranciers (prijspeil 1 juni 1986).
De kostenraming van het systeem korrelreactor-dubbellaagsfilters is gegeven in tabel I.
De totale kosten op jaarbasis bestaan uit de afschrijvingen van de investeringen (gesteld op 10% per jaar) en de exploitatiekosten.
Voor een capaciteit van 50.000 i.e. zijn deze samengevat in tabel II.
Uit deze tabellen blijkt dat de kosten van de korrelreactor vergelijkbaar met of lager dan de kosten van simultane defosfatering zijn.
De kosten van de korrelreactor worden voor een belangrijk deel bepaald door de chemicaliekosten. De in de tabellen genoemde maximale kosten gelden voor NaOH, de minimale kosten voor $Ca(OH)_2$.

6. Toekomst

Na een aantal jaren onderzoek is aangetoond dat het mogelijk is om met het systeem van de korrelreactor met dubbellaagsfilters het fosfaatgehalte op rwzi's te reduceren tot beneden 0,5 mgP/l. Het systeem produceert nagenoeg geen slib, maar calciumfosfaatkorrels die hergebruikt kunnen worden in de fosfaatindustrie.
De kosten van het systeem zijn vergelijkbaar met simultane defosfatering met $FeSO_4$.
Het onderzoek aan het systeem is nog niet voltooid en zal zich in de komende tijd met name richten op een verdere optimalisatie (o.m. verhoging filtersnelheid, gebruik kalk, optimalisering reactorbedrijf, korrelverwerking).
Desalniettemin is thans de conclusie gewettigd dat een toepassing op praktijkschaal technisch mogelijk en gewenst is teneinde het systeem aan de vakwereld te demonstreren.
In Nederland zal de eerste praktijkinstallatie in 1987 gerealiseerd worden (rwzi Westerbork, 12.000 i.e.).

Literatuur

1. Trentelman, C. C. M., Oomen, J. H. C. M. en Dijk, J. C. van (1981). *Fosfaatverwijdering in een gefluidiseerd bed.* H_2O (1981), Vol. 14, p. 372-379.
2. Dijk, J. C. van and Braakensiek, H. (1984). *Phosphate removal by crystallization in a fluidized bed.* Wat. Sci. Tech., Vol. 17, p. 133-142.
3. Graveland, A., Dijk, J. C. van, Moel, P. J. de and Oomen, J. H. C. M. (1983). *Softening by means of pellet reactors: Developments in the Netherlands.* JAWWA, Vol. 75, p. 619-625.

● ● ●

Nieuws van het Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne

Publikaties

In het derde kwartaal van 1986 zijn de volgende RIVM-rapporten verschenen:

Mattern, F. C. M.; Zanten, R. van

Onderzoek naar de radioactiviteit van oppervlaktewater. Resultaten over 1985
Rapportnummer: 247901003
De gemiddelde concentraties voor de verschillende parameters waren in 1985 vrijwel gelijk aan die in 1984. De gemiddelde activiteitsniveaus van totaal-alfa en 226-Ra in de Roer lagen iets hoger dan die van Rijn en Maas. De activiteitsniveaus van de Rijn en Maas waren, met uitzondering van tritium, vrijwel aan elkaar gelijk. Het tritiumgehalte in de Maas was duidelijk verhoogd en bedroeg gemiddeld 29 kBq/m³. De activiteitsniveaus in de Westerschelde lagen duidelijk hoger dan die van de Rijn en Maas. Het 90-Sr is in hoofdzaak afkomstig van het Noordzeewater, zoals blijkt uit metingen bij Hansweert en Vlissingen. De verhoogde 226-Ra-gehalten (en voor een deel ook de verhoogde alfa-, beta- en gamma-activiteiten) worden veroorzaakt door lozingen van kunstmestindustrieën. De verhoogde 3-H-gehalten worden veroorzaakt door lozingen van nucleaire installaties. Met behulp van een verdunningsmodel werden de lozingen van 3-H en 226-Ra op de Westerschelde berekend op resp. 49 TBq/j en 198 GBq/j, hetgeen niet veel afwijkt van de gemiddelde waarden van de voorgaande jaren.

Prins, M.; Pennders, R. M. J.; Frissel, M. J.

Impact of environmental factors on the migration of Pu, Am, Np and Tc in geological systems
Rapportnummer: 248308001
In opdracht van het Ministerie van Economische Zaken en de EG vond in de periode 1 juli 1984 tot 1 januari 1986 op laboratoriumschaal onderzoek plaats naar het geochemisch gedrag van een viertal radionucliden. De invloed van pH, Eh (redox potentiaal) en zoutconcentratie van het grondwater op het adsorptie- en migratiegedrag van Am, Pu, Np en Tc werd bestudeerd in twee verschillende geologische materialen. Dit gedrag werd gekarakteriseerd met behulp van de distributiecoëfficiënt KD.
Geconcludeerd kan worden dat er een grote variatie (tot een factor 1.000) in de KD-waarde optreedt als functie van genoemde bodemparameters. Dit impliceert dat ten behoeve van het beschrijven en voorspellen van het migratiegedrag van radionucliden een goede kennis is vereist van de in een geologisch systeem heersende condities.