



Tetra 170029

Phosphate Recovery 2.0

Annick Monballiu
Karel Ghyselbrecht
Dr. ir. Luc Pinoy
Prof. dr. ir. Boudewijn Meesschaert

STUDIEDAG 09 JULI 2019



Overzicht

- Inleiding
- Methodologie
 - Opstellen verschillende case-studies
 - Parameteronderzoek
 - Continue evaluatie
- Resultaten
 - Fosfaatverwijdering na gescheiden nitrificatie én denitrificatie
 - Fosfaatverwijdering na gecombineerde nitrificatie en denitrificatie
 - Fosfaatverwijdering op pilotschaal
- Output
- Algemeen besluit

INLEIDING



P-recovery 2.0

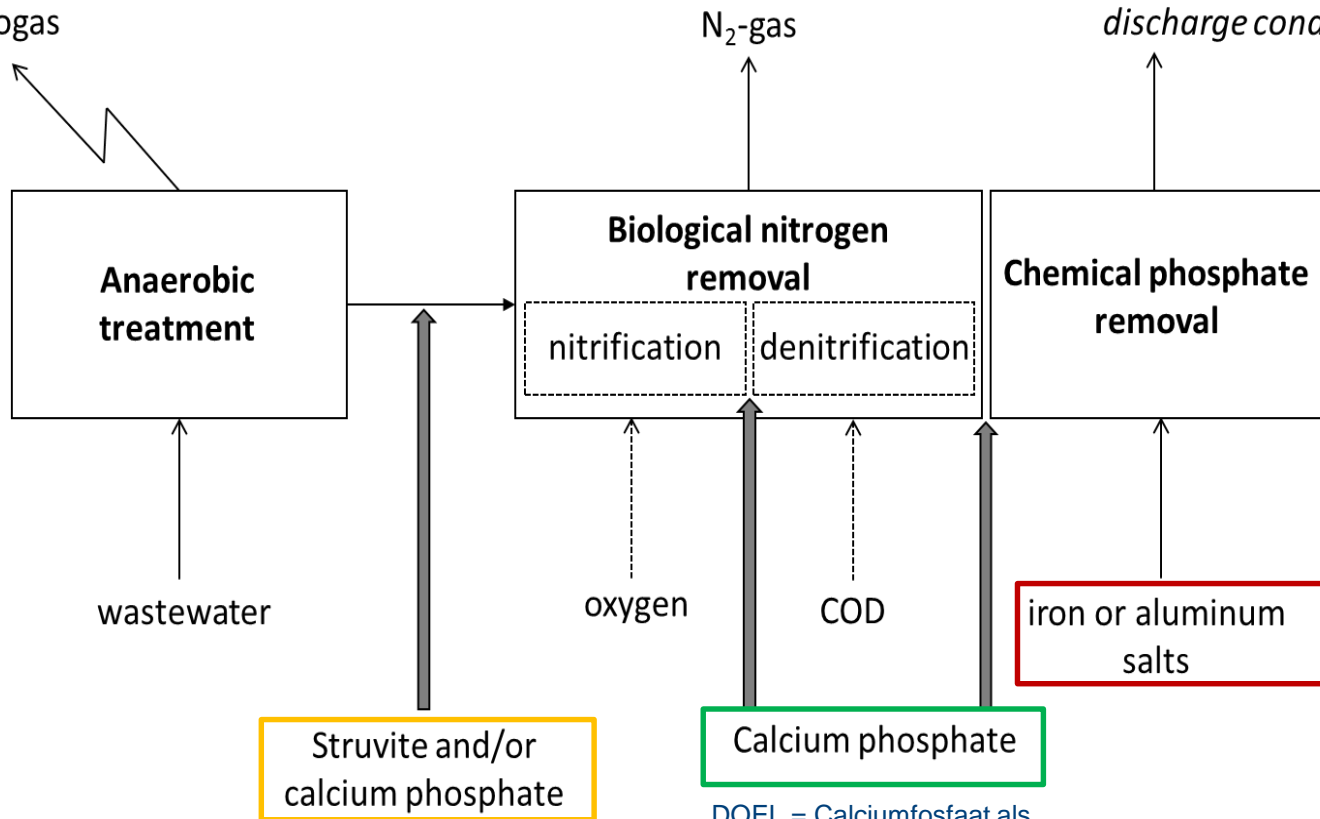
Bestaande P-verwijderingsmethode
 = Fosfaat neerslaan met overmaat FeCl_3
 -> Chloride \uparrow + Slibproductie \uparrow

Phosphate disposal along with the activated sludge, according to the discharge conditions



Water disposal, according to the discharge conditions

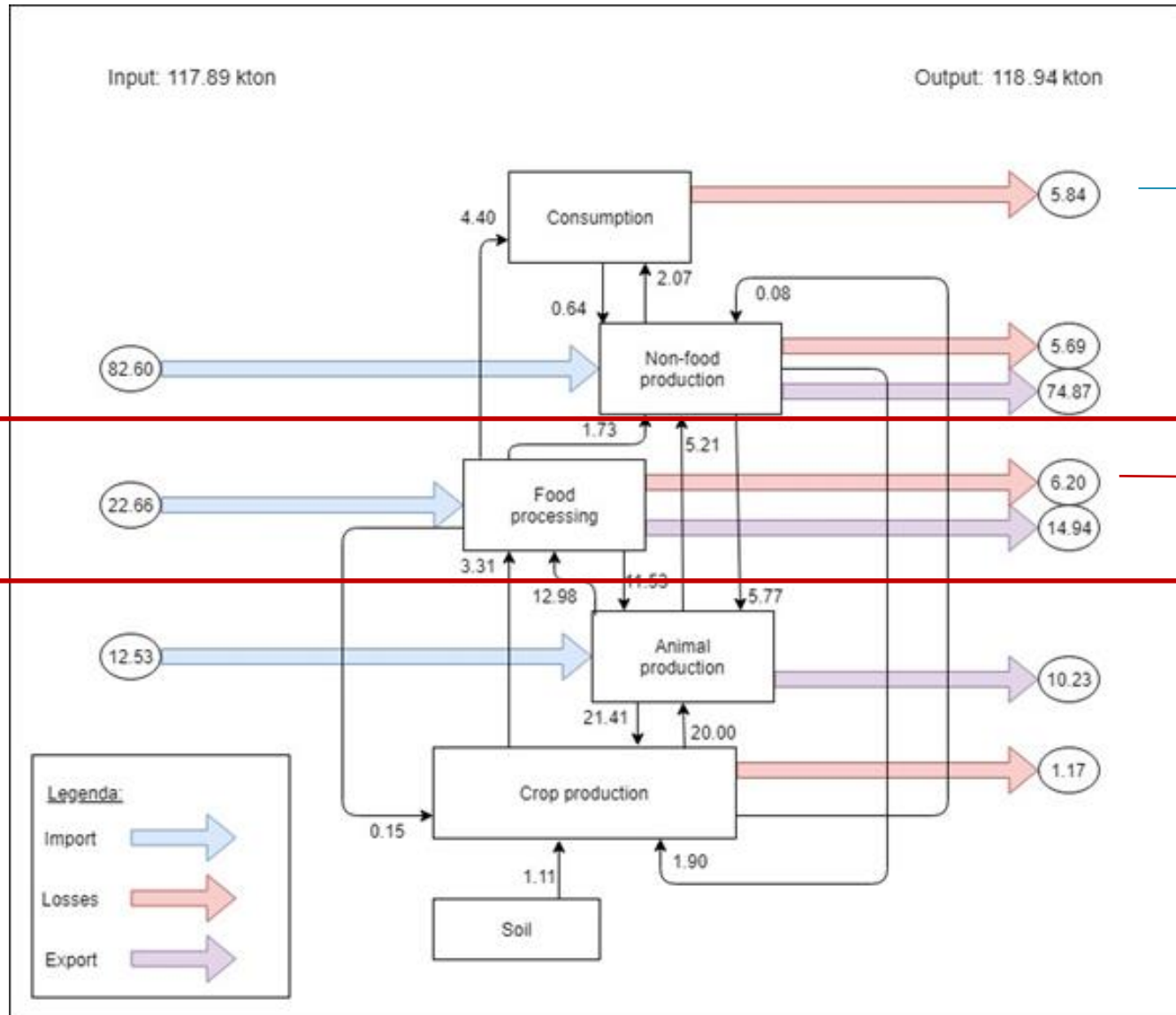
Probleem = Alle bedrijven moeten (op termijn?) voldoen aan de algemene lozingsnorm voor fosfaat:
 1 – 2 mg.L^{-1} P



Alternatief = fosfaat isoleren als struviet
 -> Vereist toevoegen Mg^{2+} -ionen (€) en weinig Ca^{2+} -ionen + Chloride \uparrow + Commerciële waarde \downarrow

DOEL = Calciumfosfaat als ingangsproduct voor de fosforindustrie

Flowchart phosphorus Flanders in kiloton, created based on a report of VMM from 2013 with data from 2009

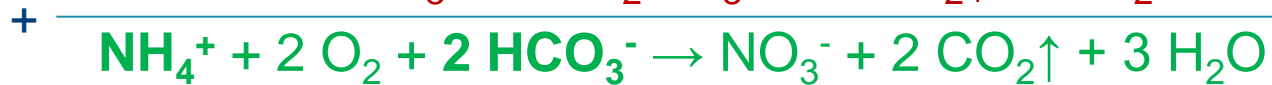


VERLIES P in AFVALWATER van voedingsindustrie
 ➤ ≥ dan consumenten
 ➤ Lagere volumes: geconcentreerdere stromen

- Aardappelverwerkende industrie
- Groenteverwerkende industrie

P-recovery

Waarom P-recovery na NITRIFICATIE?



VOORDEEL:

- Verwijdering van ammonium: ~~STRUVIET~~
- Verwijdering (gedeelte) van bicarbonaat: ~~KALK~~
- TIC/TAN ratio, ideaal = 2: *volledige* nitrificatie en TIC-verwijdering, (als TIC/TAN ratio >> 2, reductie door beluchting)
- Verwijdering van het bufferend vermogen: basedosering↓
- Fysische zuivering, TOC verwijdering



En denitrificatie?



Als denitrificatie *gescheiden* gebeurt: **bijkomende** pH↑ moet neerslag verbeteren



- Som denitrificatie:



- Som nitrificatie + denitrificatie:



→ **Kans op minder verbruik bicarbonaat**



METHODOLOGIE

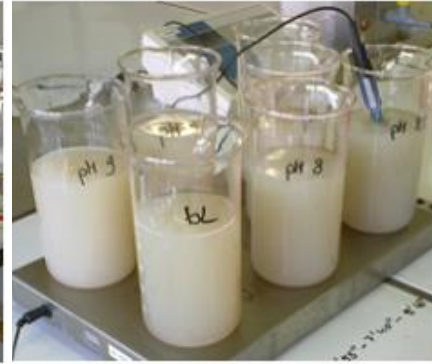
Opstellen verschillende case-studies
Parameteronderzoek
Continue evaluatie

Opstellen verschillende *case-studies*

- Case 1 = CaP na nitrificatie bij een aardappelverwerkend bedrijf (LABO: Agristo/Lutosa + PILOOT: Agristo)
- Case 2 = CaP na gescheiden nitrificatie/denitrificatie bij een aardappelverwerkend bedrijf (LABO: Agristo/Lutosa)
- Case 3 = CaP na nitrificatie bij een groenteverwerkend bedrijf (LABO: ARDO)
- Case 4 = CaP na gescheiden nitrificatie/denitrificatie bij een groenteverwerkend bedrijf (LABO: ARDO)
- Case 5 = CaP na gecombineerde nitrificatie en denitrificatie bij een aardappelverwerkend bedrijf (LABO: Agristo)
- Case 6 = CaP na gecombineerde nitrificatie en denitrificatie bij een groenteverwerkend bedrijf (LABO: D'Arta)

Parameteronderzoek

○ Batch-testen:



○ SI (PHREEQC)

- $SI < 0$ = geen precipitatie
- $SI = 0$: oplossing is in evenwicht
- $SI > 0$ = precipitatie mogelijk

○ Invloed van de pH, calcium (Ca/P) en beluchting

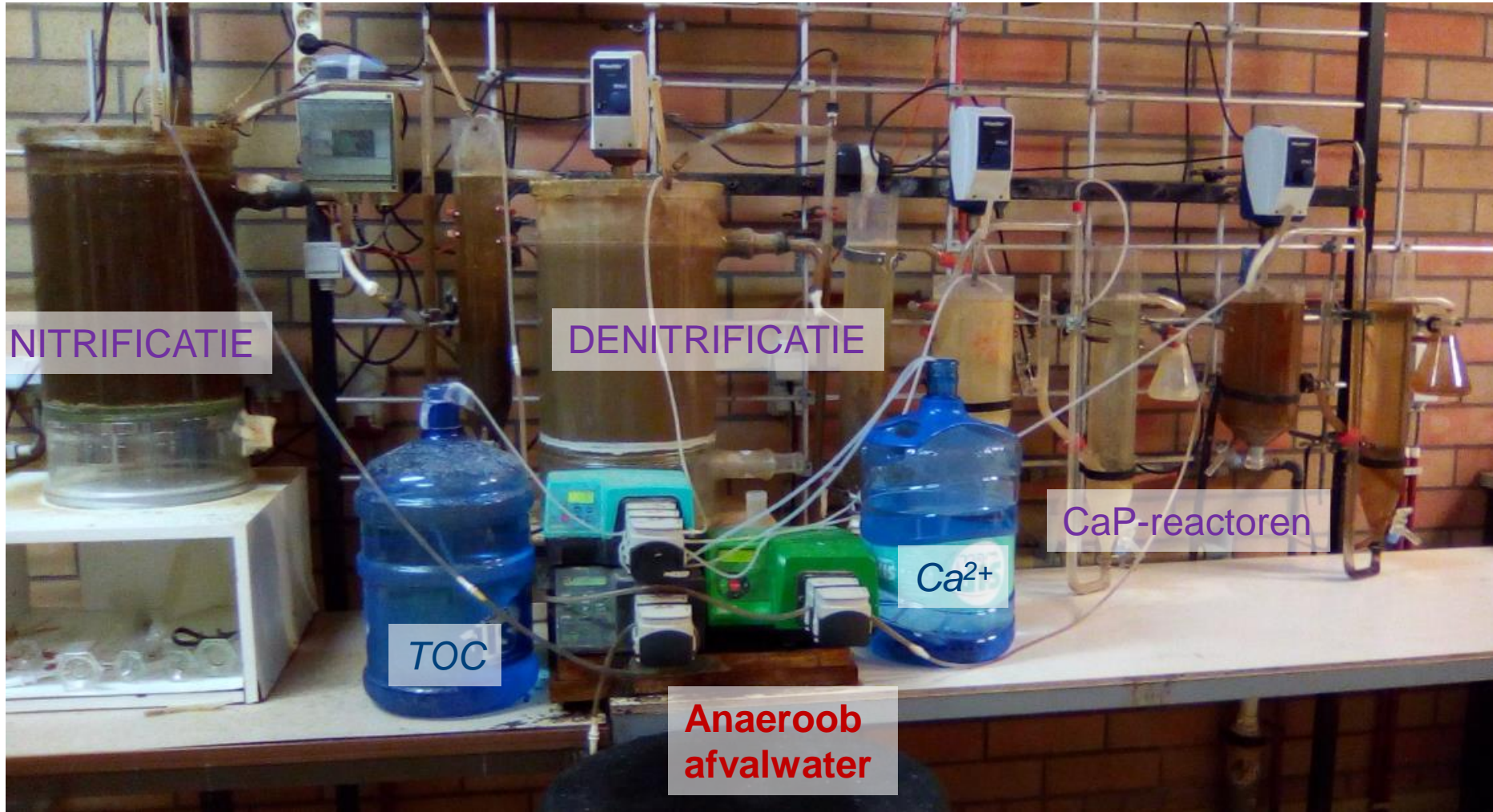
- $Ca_{\text{TOEGEVOEGD}}/P$
- $Ca_{\text{totaal}}/P = Ca_{\text{endogeen+TOEGEVOEGD}}/P$

Continue evaluatie

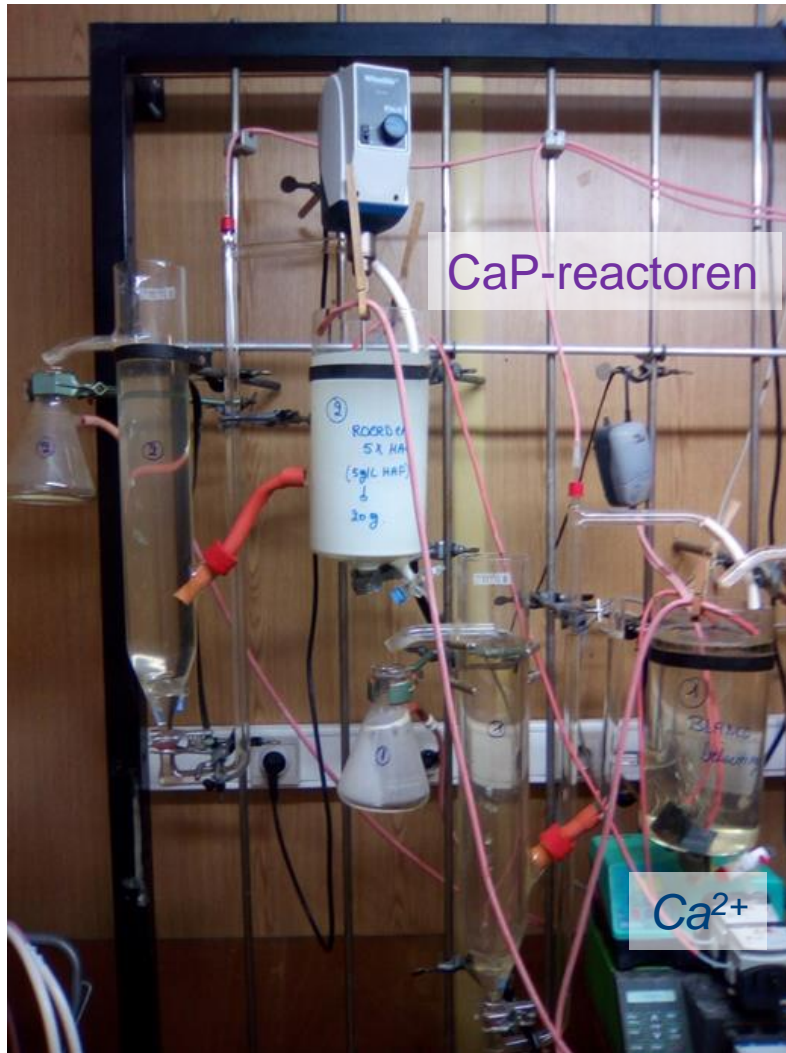
Opmerking: in praktijk is het niet mogelijk genitrificeerd/gedenitrificeerd afvalwater MET FOSFAAT af te nemen

- Cases 1-2 en 3-4 worden gecombineerd door de biologische N-verwijdering op anaeroob afvalwater in het labo uit te voeren
- Case 5 en 6 worden uitgevoerd volgens een END-OF-PIPE idee: in het labo wordt aan lozingseffluent fosfaat toegevoegd

Continue evaluatie (Case 1-2 en 3-4)



Continue evaluatie (Case 5-6)



Simulatie

Loosbaar
effluent

+

$P_{\text{spiked_in_lab}}$



**'END-OF-PIPE' RECOVERY
OF PHOSPHATE**

Opmerking: het loosbaar effluent heeft reeds de volledige waterzuivering doorlopen, ook DEFOSFATATIE via FeCl_3 → invloed op Cl-gehalte

RESULTATEN

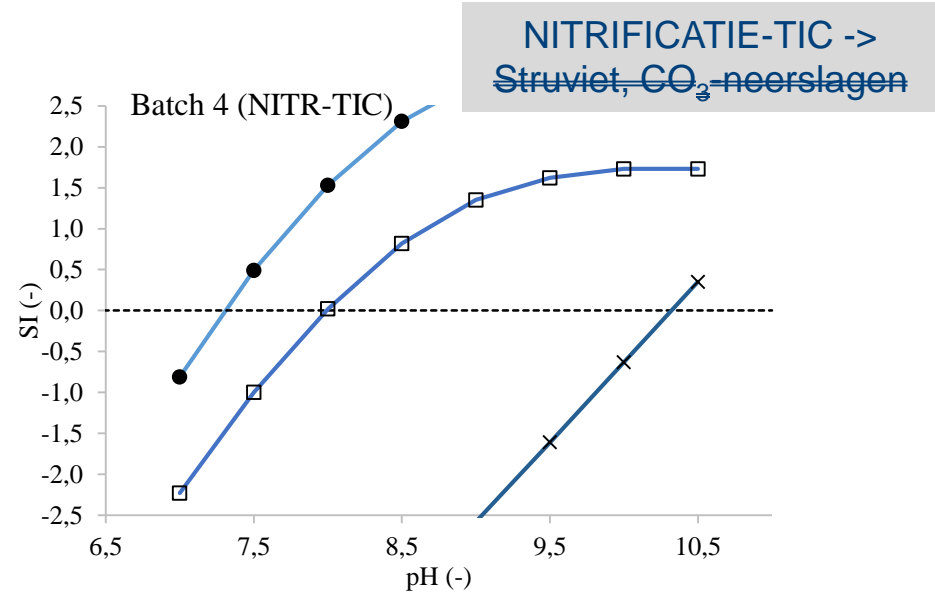
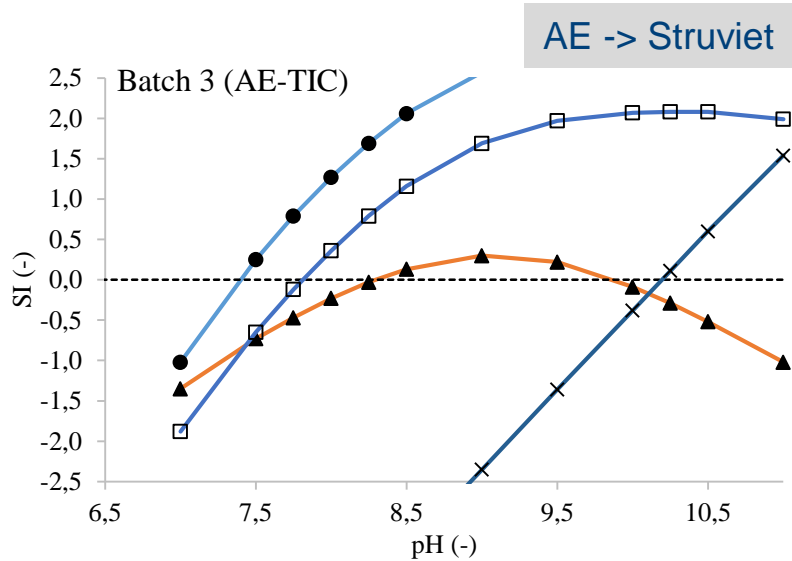
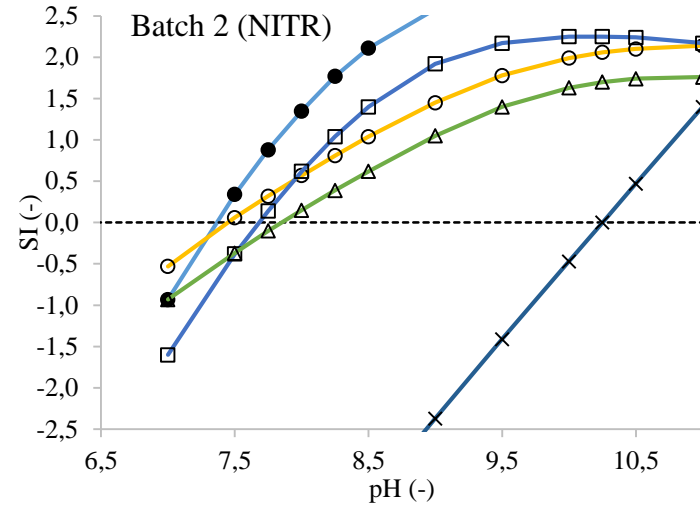
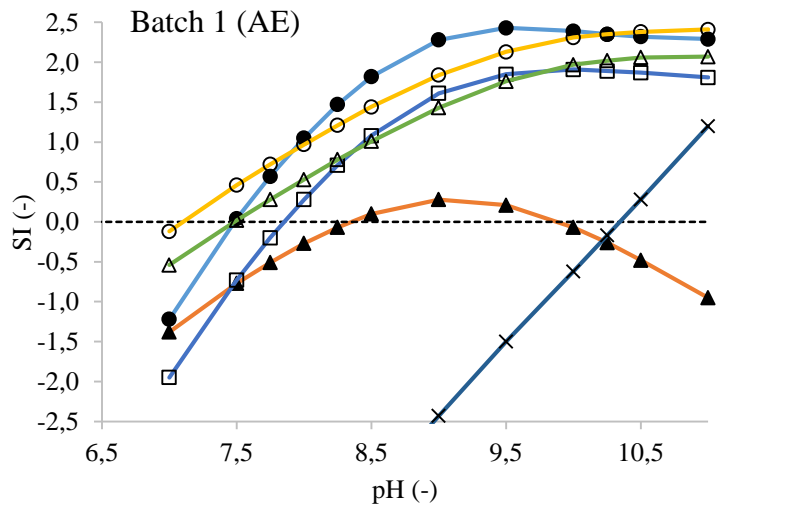
Case 1-2 = CaP na nitrificatie én na gescheiden nitrificatie/denitrificatie bij een **aardappelverwerkend bedrijf** (1-2 LABO: Agristo/Lutosa + 1 PILOOT: Agristo)

Case 3-4 = CaP na nitrificatie én na gescheiden nitrificatie/denitrificatie bij een **groenteverwerkend bedrijf** (LABO: ARDO)

Karakterisatie effluenten (AE aardappelverwerkend bedrijf Lutosa)

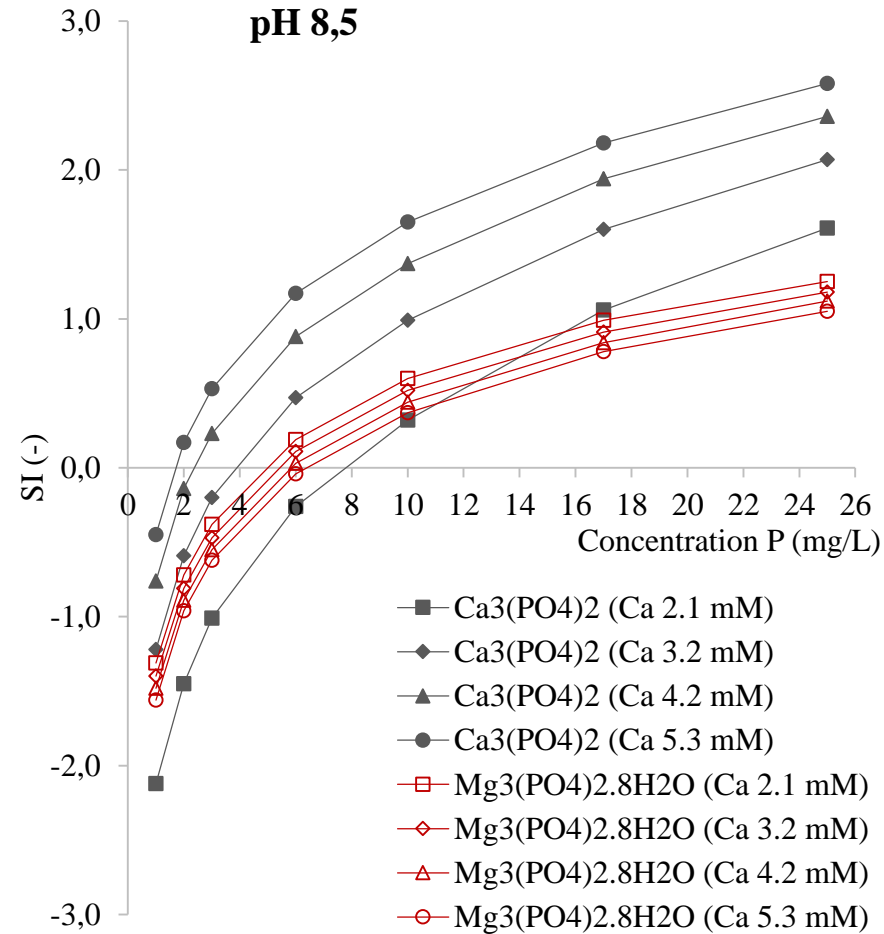
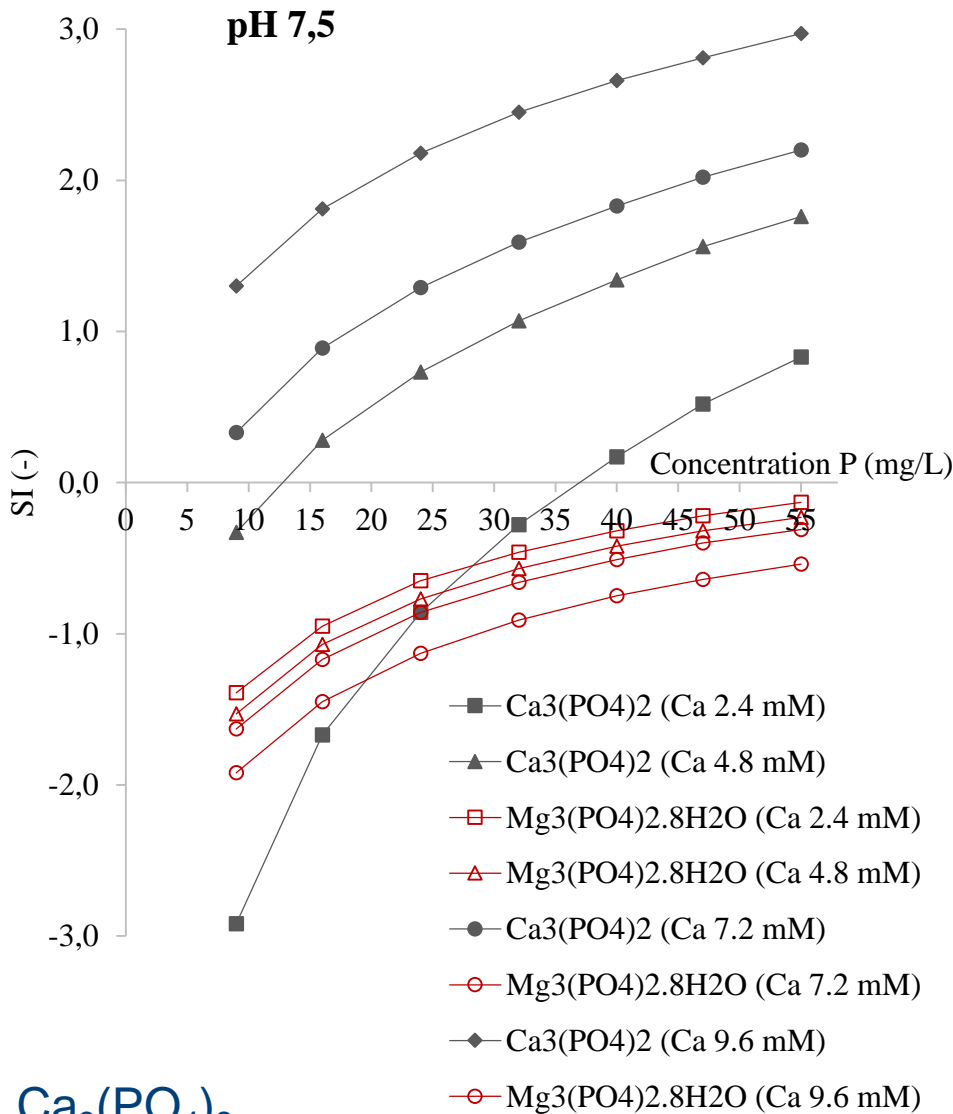
Parameter	Anaerobic effluent (AE)	Anaerobic effluent without the TIC	Nitrified effluent	Nitrified effluent without the TIC	Denitrified effluent
pH _{blank} (-)	7.6	7.7	7.5	7.5	8.2
NH ₄ ⁺ - N (mg N/L)	257	264	0	0	45
K ⁺ (mg/L)	925	943	836	811	892
Ca ²⁺ (mg/L)	100	112	96	99	59
Mg ²⁺ (mg/L)	46	47	48	48	49
NO ₃ ⁻ - N (mg N/L)	0	0	428	489	0
PO ₄ ³⁻ - P (mg P/L)	30	30	37	35	27
TIC (mg/L)	423	0	153	0	260
[Ca ²⁺]:[P] (molar ratio)	2.6:1.0	2.9:1.0	2.0:1.0	2.2:1.0	1.7:1.0
[Ca ²⁺]:[Mg ²⁺] (molar ratio)	1.3:1.0	1.5:1.0	1.2:1.0	1.2:1.0	0.7:1.0
[Mg]:[NH ₄ ⁺]:[P] (molar ratio)	2.0:15.0:1.0	2.0:15.0:1.0	1.6:0.0:1.0	1.8:0.0:1.0	2.4:2.9:1.0

SI-simulaties 'invloed van de pH'



● Ca₃(PO₄)₂
 ▲ MgNH₄PO₄·6H₂O
 ○ CaCO₃
 ◻ Mg₃(PO₄)₂·8H₂O
 ▲ MgCO₃
 × Mg(OH)₂

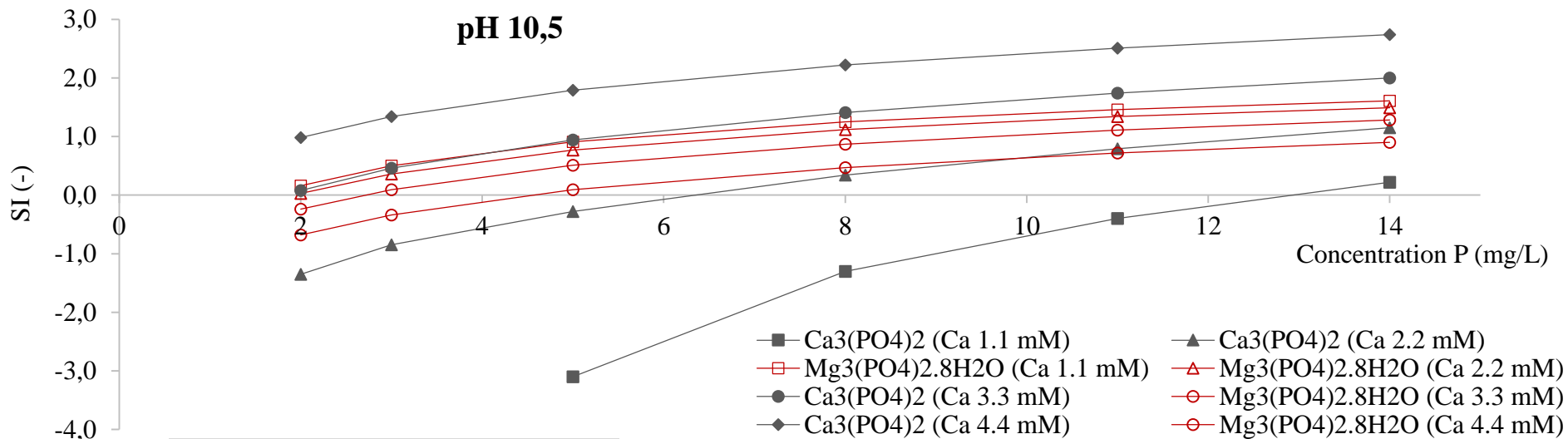
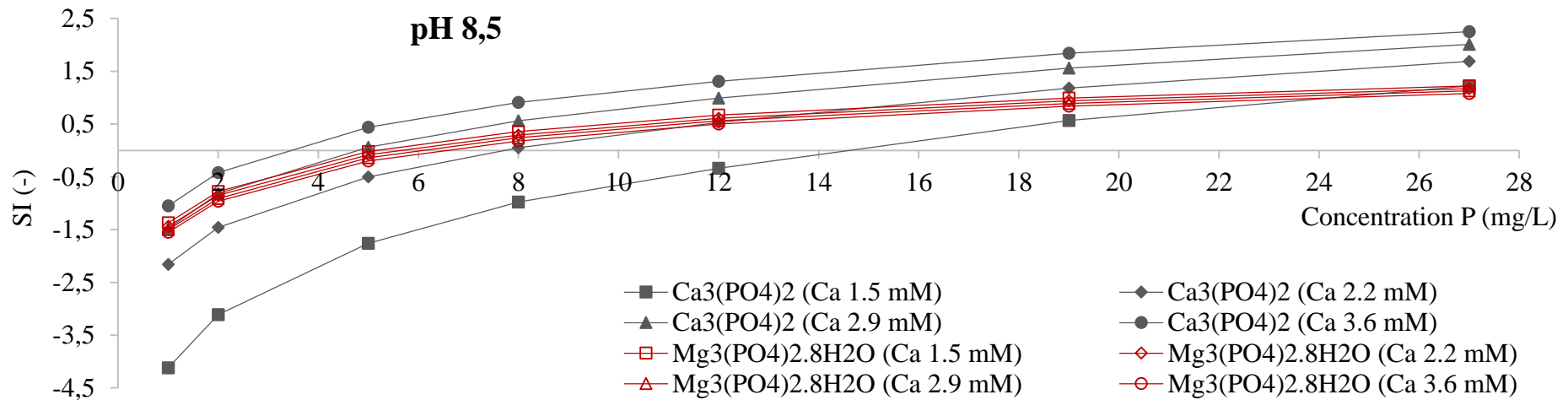
SI-simulaties 'invloed van Ca/P en pH' na nitrificatie



pH 7,5: SI $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 2.8\text{H}_2\text{O}$ altijd negatief
 pH 8,5: concurrentie van Mg^{2+}



SI-simulaties 'invloed van Ca/P en pH' na denitrificatie



pH > 8,0-8,5 → MAGNESIUM

$\text{pH}_{\text{denitrificatie}} > \text{pH}_{\text{nitrificatie}}$: MgP↓

Continue laboreactoren Agristo (Hulste) (case 1-2)

- Endogene Ca/P = $0,88 \pm 0,25$ (13/07/2019 – 15/12/2017)
(Ca²⁺ 56,77 ± 13,52 mg/L – P 50,80 ± 9,87 mg/L)
- CaP na nitrificatie
 - 1A (13/07/2017-05/09/2017) (Ca_{totaal}/P 3,16 ± 0,34) (en denitrificatie)
 - 1B (05/09/2017-20/10/2017) (Ca_{totaal}/P 3,98 ± 0,39)
 - 1C (23/10/2017-15/12/2017) (Ca_{totaal}/P 2,50 ± 0,36)
- CaP na nitrificatie én denitrificatie
 - 2A (05/09/2017-20/10/2017) (Ca_{totaal}/P 5,63 ± 1,98)
 - 2B (23/10/2017-15/12/2017) (Ca_{totaal}/P 2,64 ± 0,34)

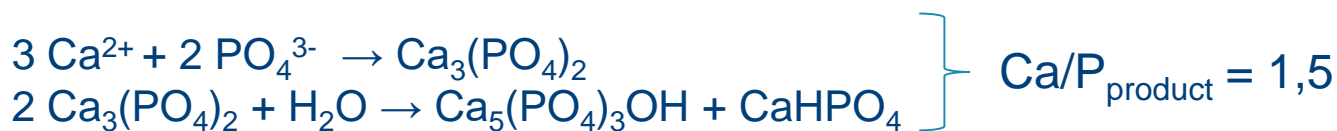
Precipitaten continue laboreactoren Agristo (Hulste)

			HRT _{CaP}	Ca _{TOEGEVOEGD/P}	Rest-P (mg/L)	Product (molar ratio)		
						Ca	Mg	P
1A	N + CaP + D	13/07/17-05/09/17	15,6 h	2,39 ± 0,32	± 5	1,48	0,04	1,00
1B	N + CaP	05/09/17-20/10/17	16,8 h	3,32 ± 0,34	± 15	1,45	0,02	1,00
1C	N + CaP	23/10/2017-15/12/2017	16,7 h	1,63 ± 0,18	± 37	1,65	0,07	1,00
2	N + D + CaP	05/09/17-20/10/17	14,0 h	4,65 ± 1,51	± 8	1,53	0,11	1,00
2B	N + D + CaP	23/10/2017-15/12/2017	13,8 h	1,81 ± 0,19	± 16	1,81	0,17	1,00

Op laboschaal wordt er *minder magnesium* gezamenlijk gerecupereerd in de calciumfosfaat neerslag **NA DE NITRIFICATIE**.

Meer precipitaat kan gevormd worden omdat bij denitrificatie reeds een deel aan P verbruikt/neergeslagen (pH ↑) wordt = denitrificatie zorgt voor verdere *polishing* van het nitrificatie-CaP-effluent (P < norm).

Tijdens de precipitatie is een **TOEGEVOEGDE Ca/P** van minstens 4 noodzakelijk.

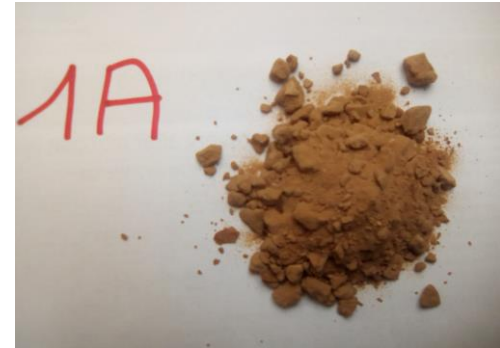


HAP Ca₅(PO₄)₃OH; Monetite CaHPO₄

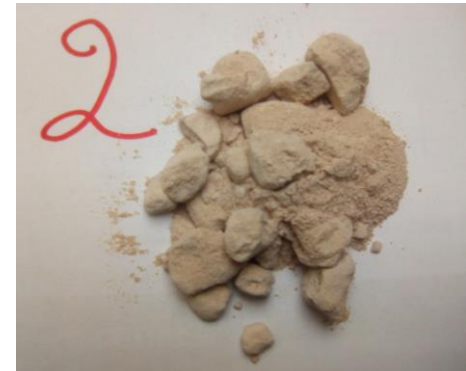
Precipitaten continue laboreactoren Agristo (Hulste)



NITRIFICATIE
Na drogen,
roestbruine neerslag



DENITRIFICATIE:
Na drogen,
wit-grijze neerslag

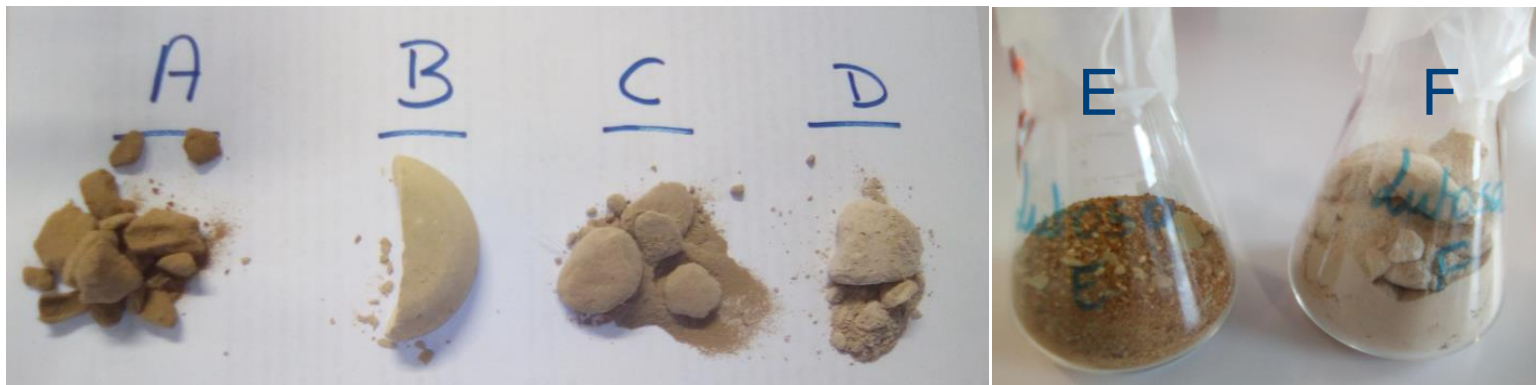


Continue laboreactoren Lutosa (case 1-2)

- Endogene Ca/P = $1,88 \pm 0,71$ (20/09/2017-11/06/2018)
(Ca²⁺ 91,98 ± 16,61 mg/L – P 42,14 ± 13,30 mg/L)
- CaP na nitrificatie
 - A (20/09/2017-15/12/2017) (Ca_{totaal}/P 3,19 ± 1,18)
 - C (10/01/2018-15/03/2018) (Ca_{totaal}/P 6,08 ± 0,80)
 - E (26/03/2018-11/06/2018) (Ca_{totaal}/P 13,33 ± 1,92)
- CaP na nitrificatie én denitrificatie
 - B (20/09/2017-15/12/2017) (Ca_{totaal}/P 3,78 ± 1,30)
 - D (10/01/2018-15/03/2018) (Ca_{totaal}/P 7,22 ± 1,78)
 - F (26/03/2018-11/06/2018) (Ca_{totaal}/P 14,20 ± 2,77)

Precipitaten laboreactoren Lutosa

			HRT _{CaP}	Ca _{TOEGEVOEGD/P}	Rest-P (mg/L)	Product (molar ratio)		
						Ca	Mg	P
A	N + CaP	20/09/2017-15/12/2017	16,2 h	1,72 ± 0,73	± 26	1,64	0,05	1,00
B	N + D + CaP	20/09/2017-15/12/2017	15,0 h	2,28 ± 0,86	± 19	1,41	0,14	1,00
C	N + CaP	10/01/2018-15/03/2018	17,3 h	3,75 ± 0,34	± 15	1,58	0,09	1,00
D	N + D + CaP	10/01/2018-15/03/2018	15,4 h	4,67 ± 1,40	± 13	1,58	0,06	1,00
E	N + CaP	26/03/2018-11/06/2018	14,4 h	11,15 ± 1,76	± 4	1,81	0,03	1,00
F	N + D + CaP	26/03/2018-11/06/2018	14,8 h	10,11 ± 1,92	± 3	1,89	0,08	1,00



Continue laboreactoren Ardo (case 3-4)

		Influent	Nitrificatie Effluent	Diluted Influent CaP-reactor	CaP-reactor Effluent
pH	(-)	7,68 ± 0,25	7,84 ± 0,15	7,84 ± 0,15	7,89 ± 0,20
NH ₄ ⁺ -N	mg/L N	116 ± 9	2 ± 6	2 ± 6	1 ± 1
K ⁺	mg/L	530 ± 26	536 ± 42	536 ± 42	448 ± 28
Ca ²⁺	mg/L	96 ± 20	93 ± 11	77 ± 10 / 345 ± 10	241 ± 77
Mg ²⁺	mg/L	33 ± 9	38 ± 6	38 ± 6	29 ± 4
NO ₃ ⁻ -N	mg/L N	0 ± 0	119 ± 9	119 ± 9	105 ± 9
PO ₄ ³⁻ -P	mg/L P	26 ± 5	24 ± 3	24 ± 3	6 ± 4
TIC	mg/L C	285 ± 7	93 ± 11	93 ± 11	68 ± 7
TOC	mg/L C	33 ± 6	18 ± 2	18 ± 2	14 ± 1
Ca _{totaal} /P	(-)	2,90 ± 0,83	2,99 ± 0,55	2,99 ± 0,55 / 13,40 ± 1,92	58 ± 44

		Diluted Influent Denitrificatie	Denitrificatie Effluent	Diluted Influent CaP-reactor	CaP-reactor Effluent
pH	(-)	7,84 ± 0,15	8,19 ± 0,09	8,19 ± 0,09	8,14 ± 0,11
NH ₄ ⁺ -N	mg/L N	2 ± 6	0 ± 0	0 ± 0	0 ± 0
K ⁺	mg/L	475 ± 37	477 ± 45	407 ± 38	394 ± 22
Ca ²⁺	mg/L	82 ± 10	98 ± 15	84 ± 13 / 259 ± 13	213 ± 23
Mg ²⁺	mg/L	34 ± 5	30 ± 2	25 ± 2	26 ± 4
NO ₃ ⁻ -N	mg/L N	106 ± 8	27 ± 17	23 ± 15	23 ± 14
PO ₄ ³⁻ -P	mg/L P	22 ± 3	18 ± 3	15 ± 3	4 ± 2
TIC	mg/L C	82 ± 10	145 ± 10	124 ± 8	117 ± 7
TOC	mg/L C	16 ± 2 / 143 ± 2	14 ± 1	12 ± 1	11 ± 2
Ca _{totaal} /P	(-)	2,99 ± 0,55	4,24 ± 0,60	4,24 ± 0,60 / 13,30 ± 1,99	79 ± 133

Precipitaten laboreactoren Ardo

		HRT	pH	Ca _{TOEGEVOEGD} /P	Rest-P (mg/L)	Product (molar ratio)			
						Ca	Mg	P	Cl
N + CaP	16/08/2018 - 22/10/2018	N: 61 h CaP: 17 h	7,89 ± 0,20	10,41 ± 1,47	6 ± 4	1,74	0,04	1,00	0,6
N + D + CaP		D: 102 h CaP: 16 h	8,14 ± 0,11	9,05 ± 1,60	4 ± 2	1,74	0,06	1,00	0,7

NA NITRIFICATIE



NA DENITRIFICATIE



Besluit Case 1-2 en 3-4

- Invloed van de TIC-concentratie

→ competitie beschikbaarheid Ca^{2+} -ionen

- Invloed van de Mg^{2+} -concentratie

pH > 8,0 = coprecipitatie met MgP-product

→ denitrificatie (pH↑ en TIC↑) werd niet uitgevoerd op pilotschaal

- Invloed van de Ca^{2+} -concentratie

	Ca (mM)	P (mM)	Ca/P	Ca _{TOEGEVOEGDE} /P	Rest-P (mg/L)
Agristo	1,42	1,65	0,88	3,32 ± 0,34	15 ± 5
Lutosa	2,30	1,36	1,88	3,75 ± 0,34	15 ± 3
				11,15 ± 1,76	4 ± 3
Ardo	2,40	0,84	2,90	10,41 ± 1,47	6 ± 4

CaP-precipitatie is ONAFHANKELIJK van de reeds aanwezige Ca^{2+} -ionen

→ TOEGEVOEGDE Ca/P minstens 4,0 is nodig om $P_{\text{restconcentratie}}$ nog te verwijderen via denitrificatie (polishing effluent)

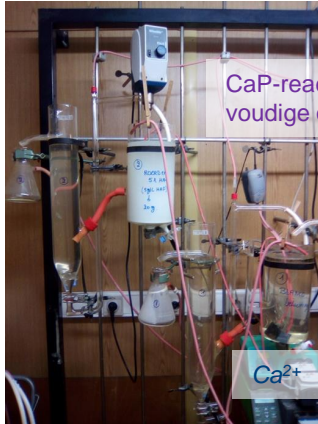


RESULTATEN

Case 5 = CaP na gecombineerde nitrificatie en denitrificatie bij een **aardappelverwerkend bedrijf** (LABO: Agristo)

Case 6 = CaP na gecombineerde nitrificatie en denitrificatie bij een **groenteverwerkend bedrijf** (LABO: D'Arta)

Beoordeling volgens END-OF-PIPE



CaP-reactoren: 4-voudige opstelling

- SIMULATIES SI i.f.v. pH en verwachte P-concentratie
- EXPERIMENT 1 = invloed van de Ca^{2+} -concentratie (Ca/P 2,0 vs 4,0) (29/08/2018 – 24/10/2018)
- EXPERIMENT 2 = invloed van entkristallen (hydroxyapatiet) en menging (reorder/beluchter) (05/11/2018 – 21/12/2018)
- EXPERIMENT 3 = invloed van endogene Ca^{2+} -concentratie en beluchting (21/01/2019 – 08/03/2019)
- EXPERIMENT 4 = invloed van beluchting, toegevoegde Ca/P en entkristal HAP)
- EXPERIMENT 5 = invloed van de initiële P-concentratie (case 5 vs case 6)

Simulatie

Loosbaar
effluent

+

$\text{P}_{\text{spiked_in_lab}}$

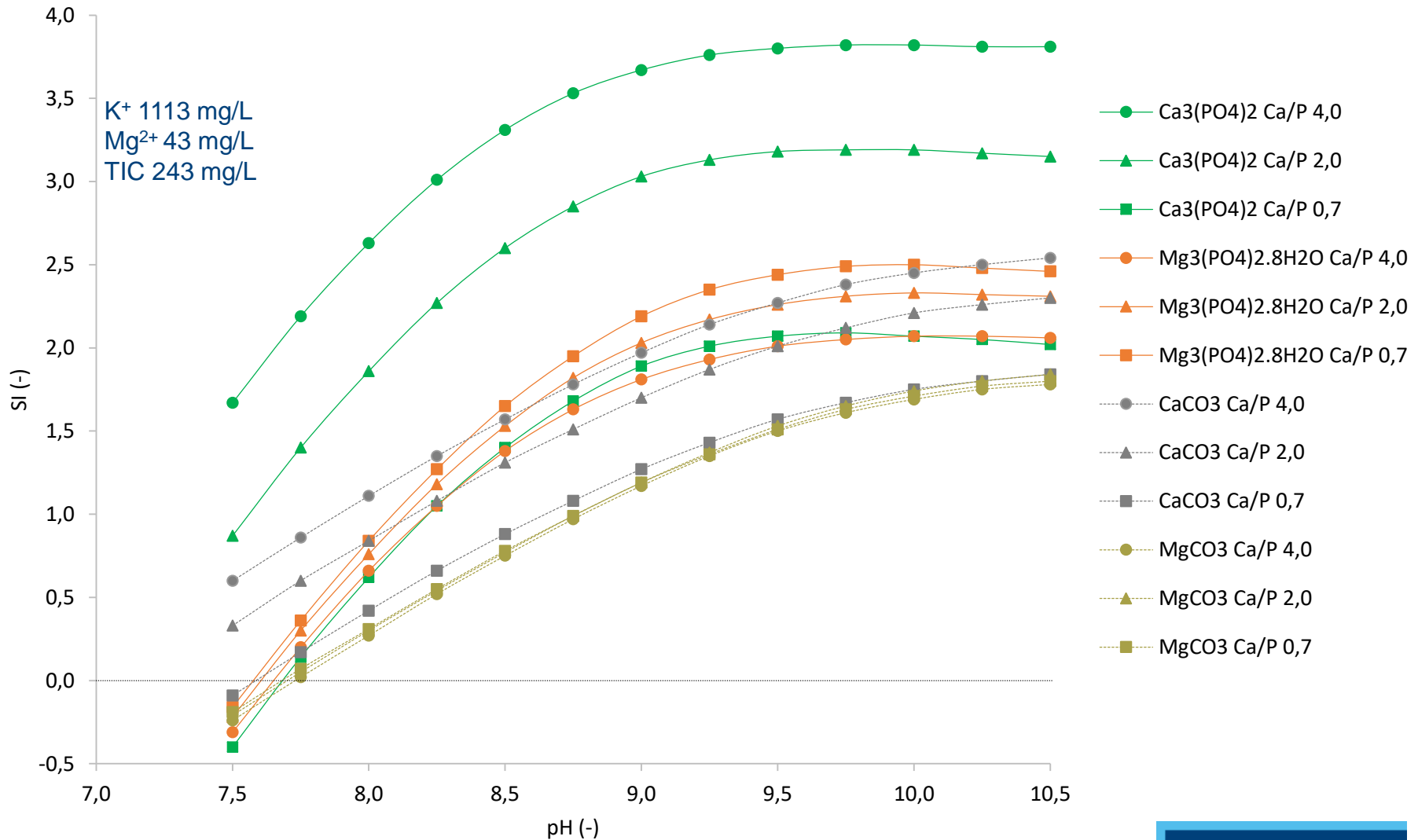


Case 5 = aardappelverwerkende industrie: 50 ppm P (Agristo)

Case 6 = groenteverwerkende industrie: 15 ppm P (D'Arta)

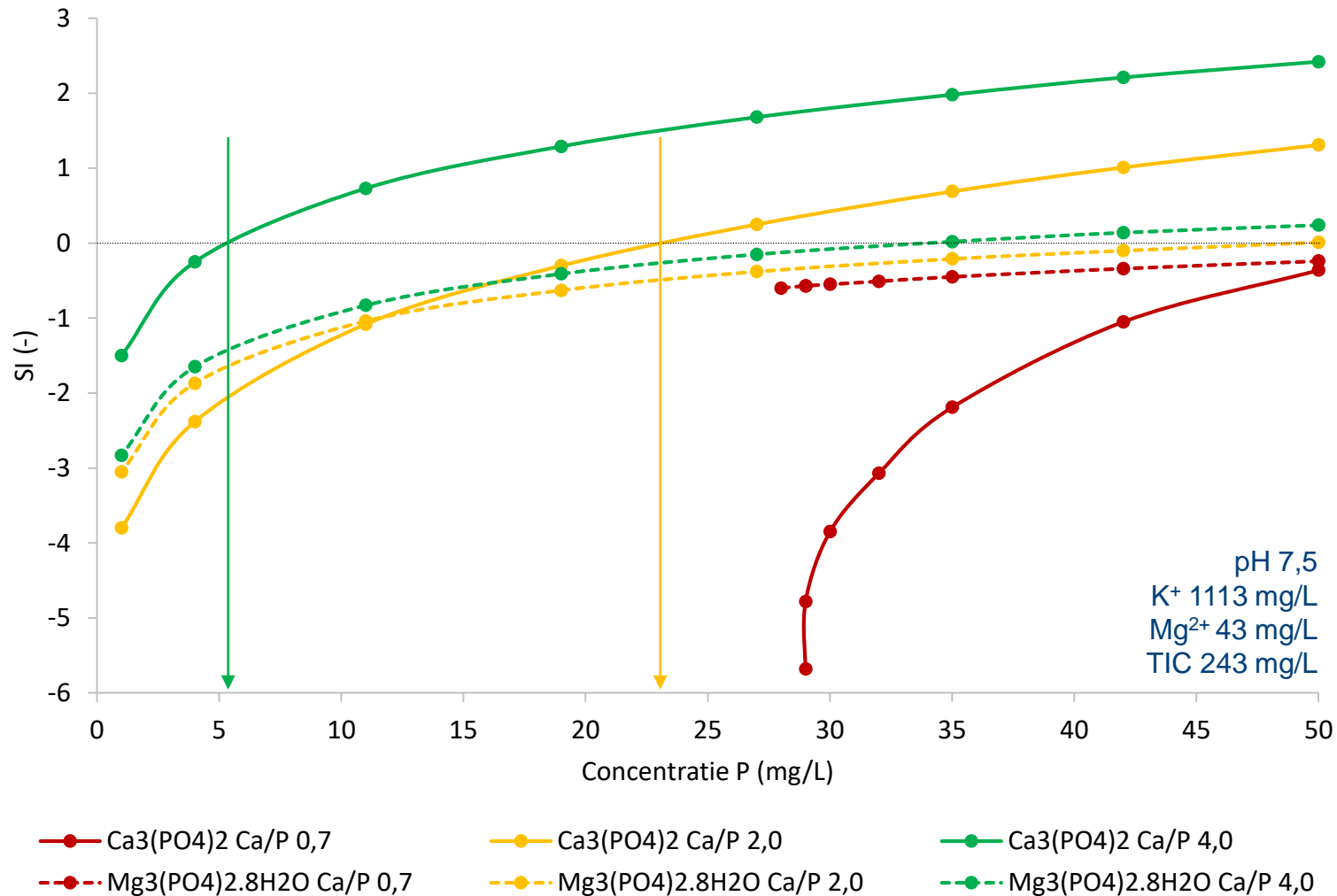
Lozingseffluent Agristo + 50 ppm P

SI i.f.v. pH

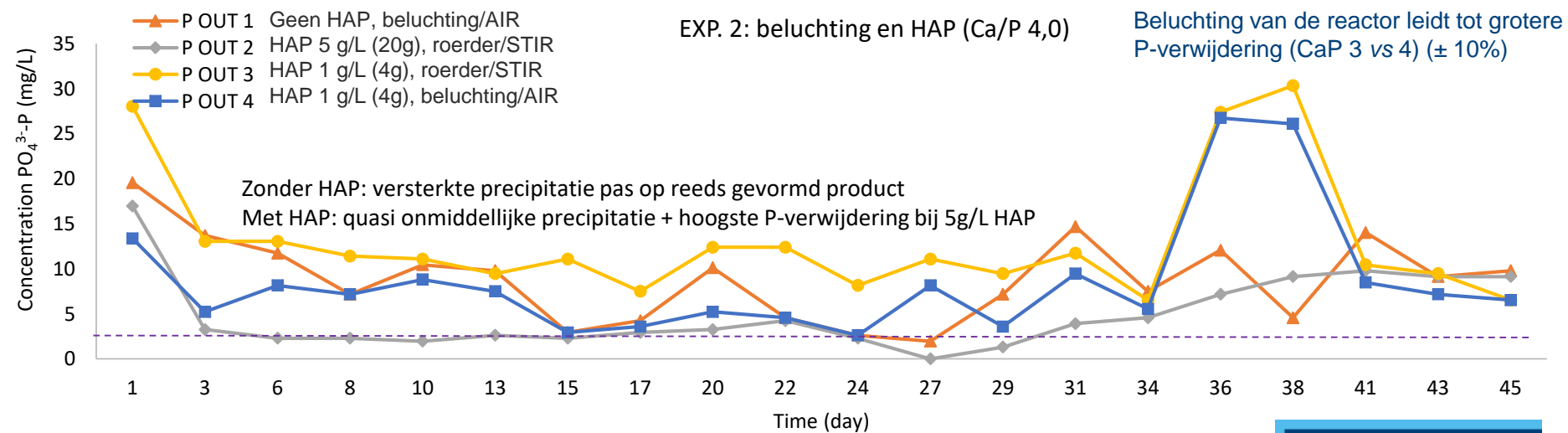
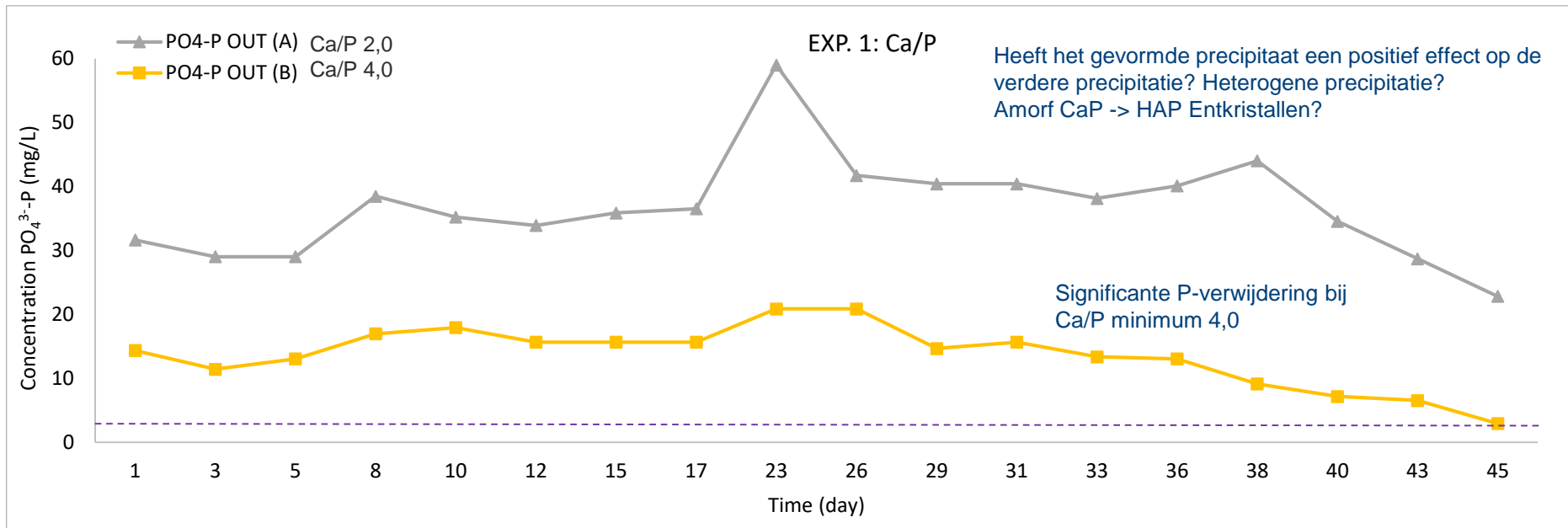


Lozingseffluent Agristo + 50 ppm P

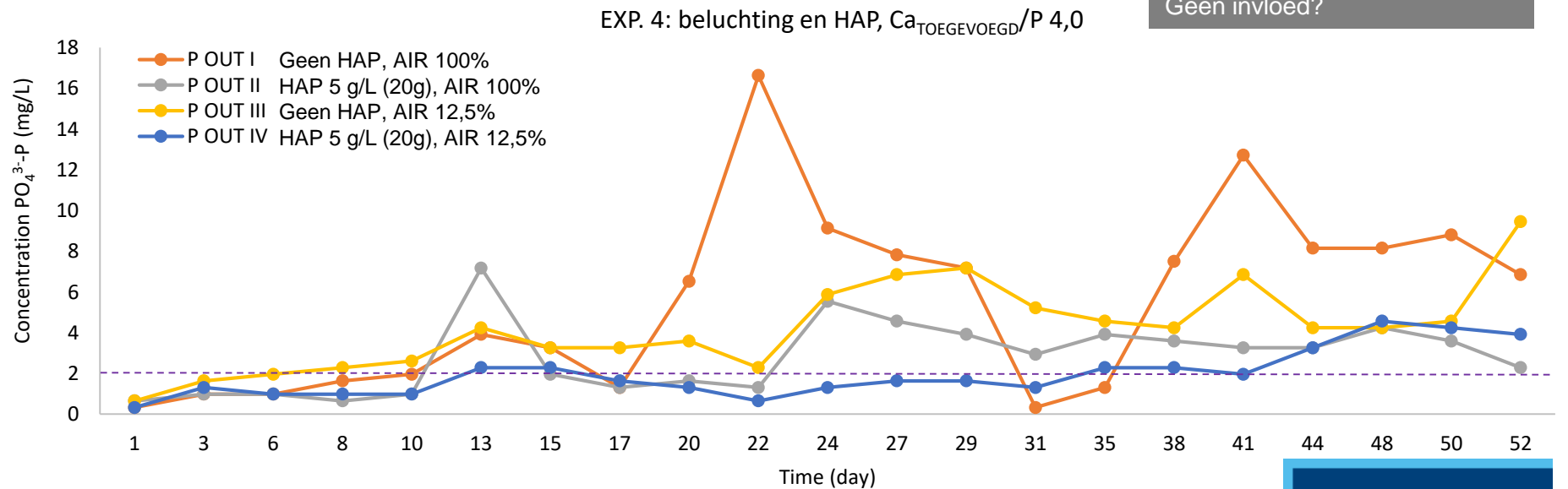
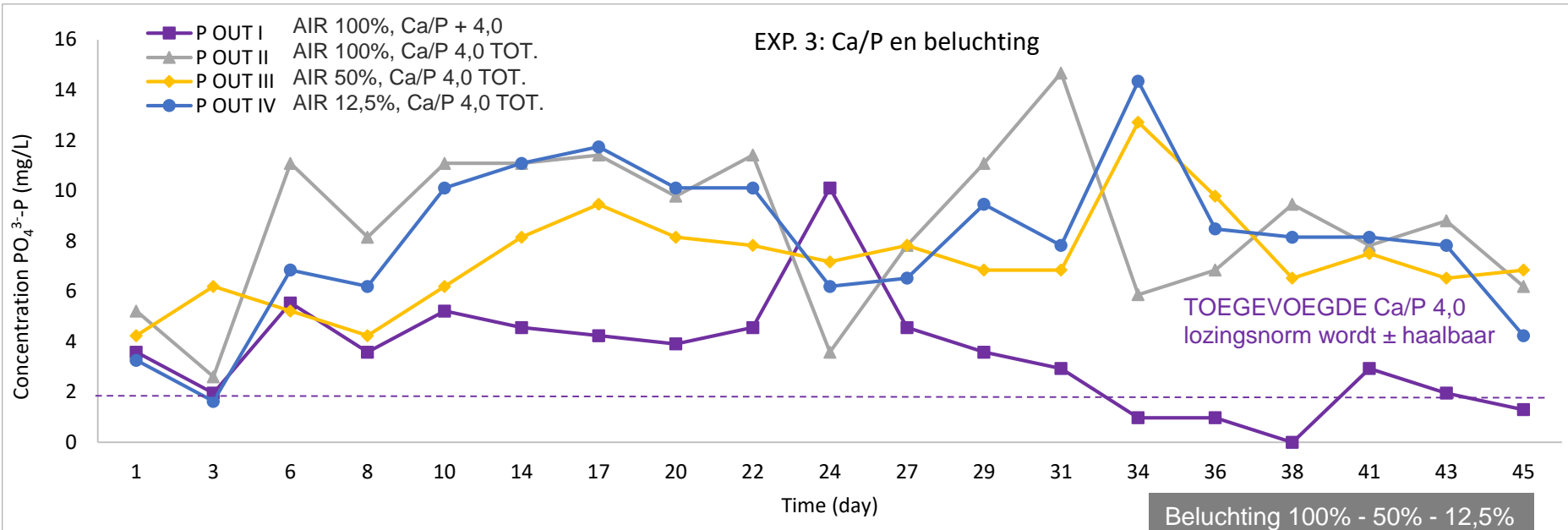
Verwachte P-concentratie tijdens precipitatie



Resultaten exp. 1&2: $P_{IN} = 50 \text{ ppm}$



Resultaten exp. 3&4: $P_{IN} = 50 \text{ ppm}$



Case 5: END-OF-PIPE lozingseffluent Agristo

SI Rest-P_{voorspelling}
 $Ca_{\text{totaal}}/P\ 2,0 = 23\ \text{ppm P}$
 $Ca_{\text{totaal}}/P\ 4,0 = 5\ \text{ppm P}$

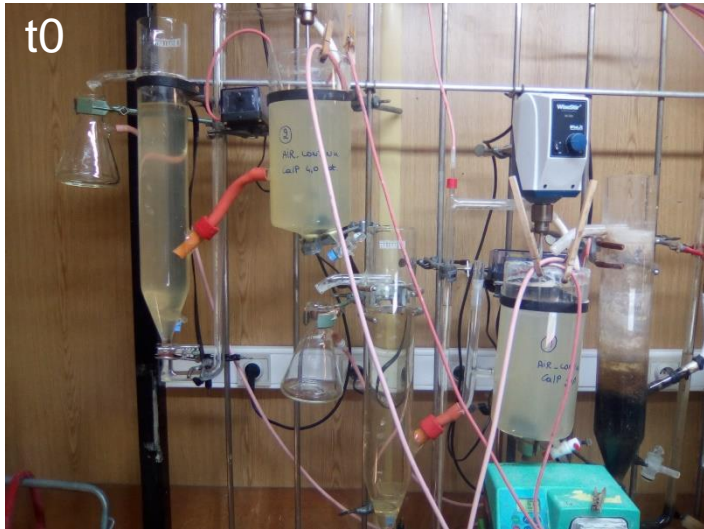
Exp.	REACTOR	STIR	AIR (% _{tijd})	Ca_{totaal}/P	HAP (g/L _{reactor})	pH (-)	Rest-P (mg/L)	P-removal (%)	PRODUCT		
									Ca	Mg	P
1	A	+	0	$2,00 \pm 0,20$	-	$8,27 \pm 0,15$	$36,65 \pm 7,81$	15 ± 14	1,50	0,26	1,00
	B	+	0	$4,15 \pm 0,25$	-	$8,10 \pm 0,12$	$13,61 \pm 4,76$	68 ± 11	1,80	0,09	1,00
2	1	-	100	$4,19 \pm 0,52$	-	$8,11 \pm 0,27$	$8,89 \pm 4,65$	78 ± 12	1,90	0,11	1,00
	2	+	0	$4,19 \pm 0,52$	5	$8,23 \pm 0,20$	$4,92 \pm 4,09$	88 ± 10	1,98	0,07	1,00
	3	+	0	$4,19 \pm 0,52$	1	$8,20 \pm 0,20$	$13,03 \pm 7,00$	67 ± 17	1,71	0,10	1,00
	4	-	100	$4,19 \pm 0,52$	1	$8,44 \pm 0,16$	$8,54 \pm 6,63$	79 ± 16	1,84	0,11	1,00
3	I	+	100	$5,63 \pm 0,45$	-	$7,97 \pm 0,19$	$3,50 \pm 2,24$	91 ± 6	2,27	0,08	1,00
	II	+	100	$3,68 \pm 0,30$	-	$8,25 \pm 0,13$	$8,63 \pm 3,07$	79 ± 8	1,85	0,12	1,00
	III	+	50	$3,68 \pm 0,30$	-	$8,27 \pm 0,24$	$7,28 \pm 1,97$	82 ± 5	1,75	0,10	1,00
	IV	+	12,5	$3,68 \pm 0,30$	-	$8,31 \pm 0,14$	$8,02 \pm 3,04$	80 ± 7	1,91	0,12	1,00
4	I	+	100	$5,64 \pm 0,40$	-	$8,08 \pm 0,24$	$5,50 \pm 4,44$	87 ± 10	2,01	0,09	1,00
	II	+	100	$5,64 \pm 0,40$	5	$8,27 \pm 0,18$	$2,80 \pm 1,76$	93 ± 4	2,28	0,09	1,00
	III	+	12,5	$5,64 \pm 0,40$	-	$8,06 \pm 0,12$	$4,24 \pm 2,13$	90 ± 5	2,07	0,07	1,00
	IV	+	12,5	$5,64 \pm 0,40$	5	$8,21 \pm 0,11$	$1,96 \pm 1,17$	95 ± 3	2,21	0,06	1,00

+ Beluchting: P_{verwijdering} ↑ 10%

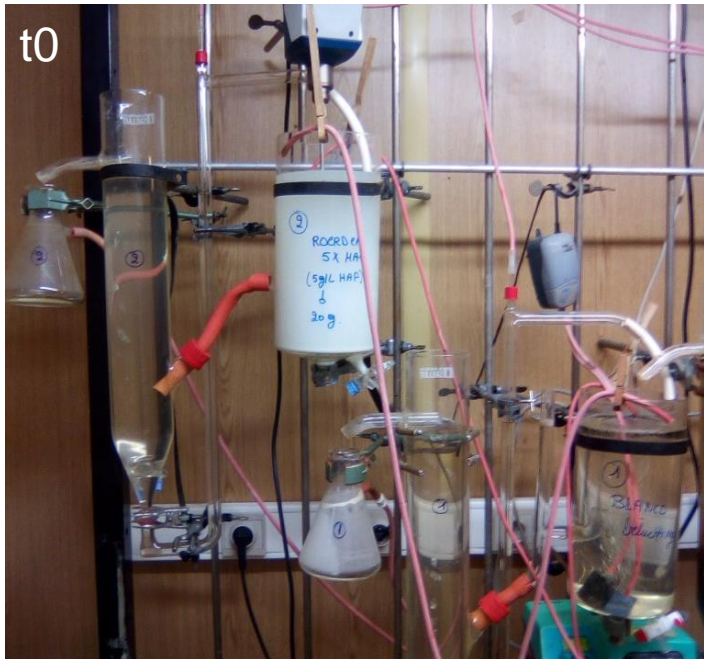
+ $Ca_{\text{TOEGEVOEGDE}}/P\ 4,0$: P_{restconcentratie} 😊 (maar concurrentie met carbonaatprecipitatie)

+ HAP: P_{restconcentratie} 😊 😊

Case 5: END-OF-PIPE lozingseffluent Agristo



Centrifugeren
Wassen
Drogen (70°C)



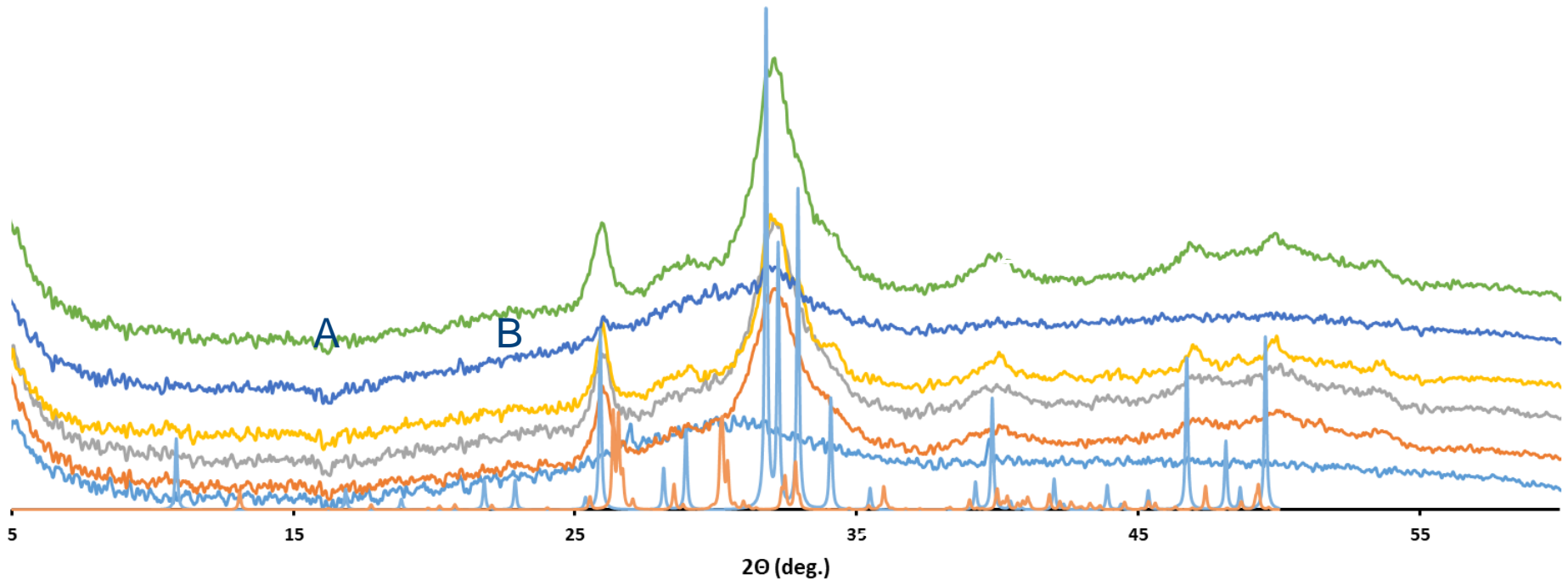
Goed bezinkbaar
Gelijkaardig, poedervormig
Wit-beige



Resultaten exp. 1&2: PRECIPITATEN

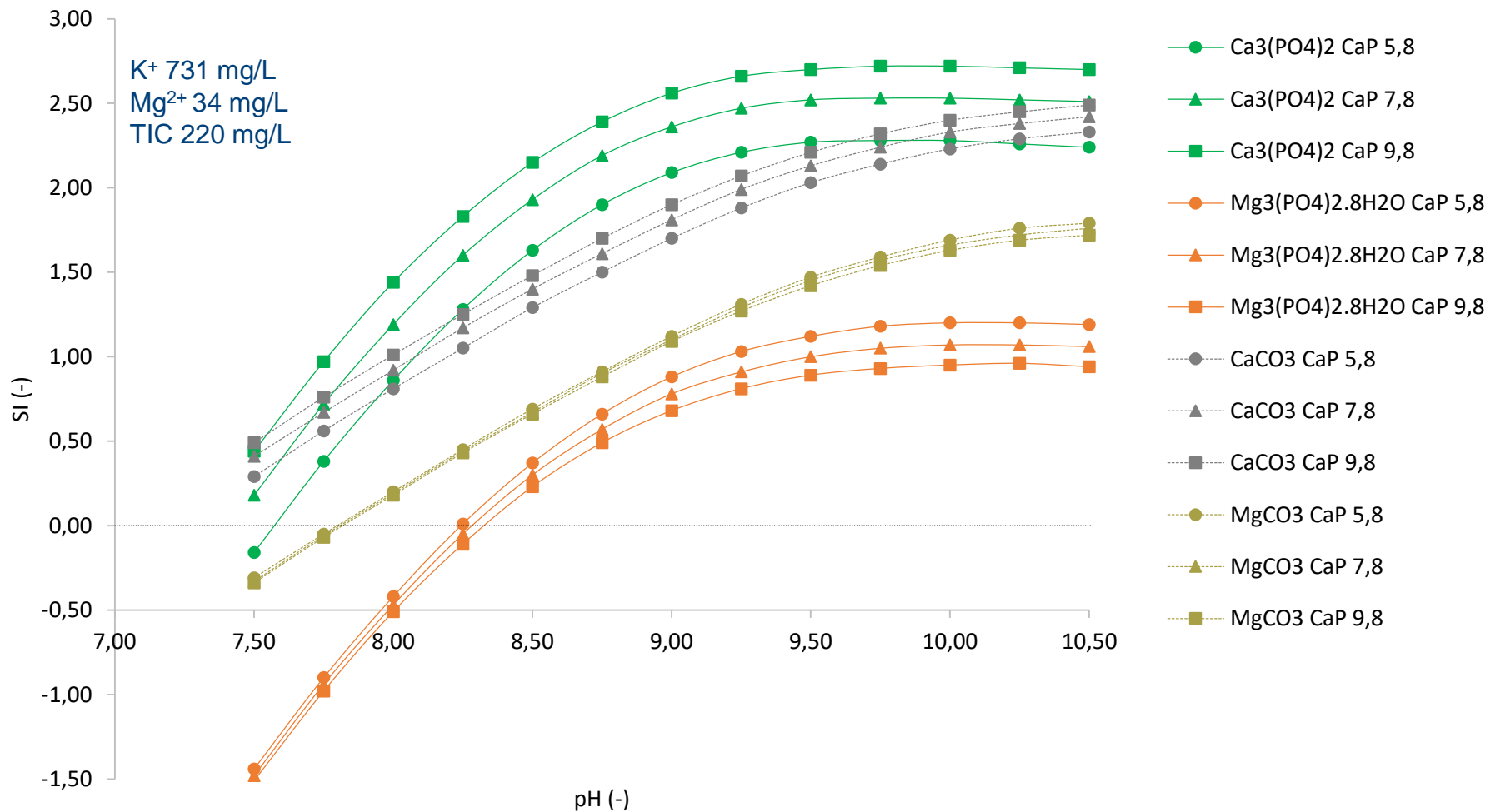
— Sample A — Sample B — Sample 1 — Sample 2 — Sample 3 — Sample 4 — Hydroxyapatite — Monetite

XRD: hydroxyapatiet, minimaal kristallijn



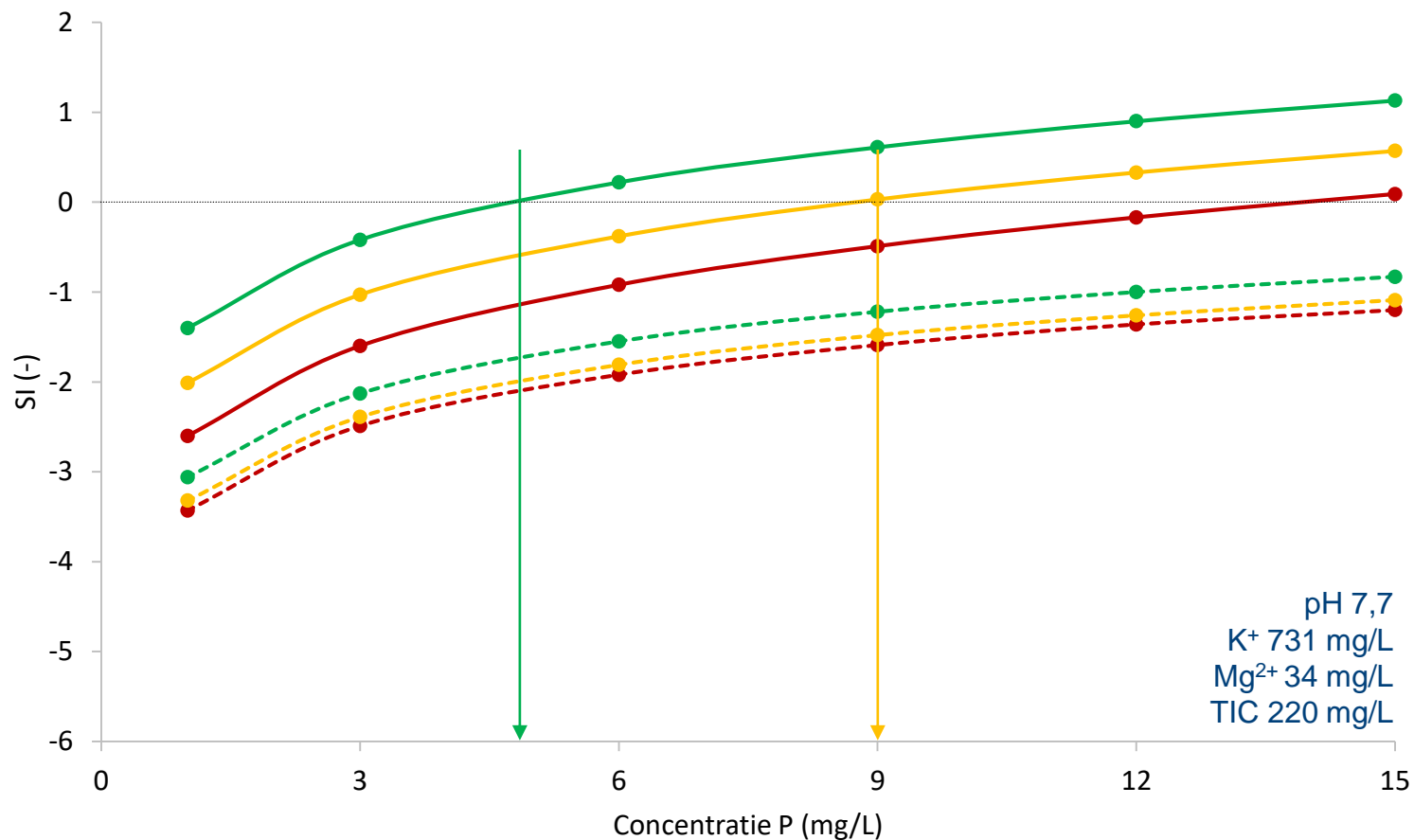
Lozingseffluent D'Arta + 15 ppm P

SI i.f.v. pH



Lozingseffluent D'Arta + 15 ppm P

Verwachte P-concentratie tijdens precipitatie



—●— Ca₃(PO₄)₂ Ca/P 5,8

- - -●- - - Mg₃(PO₄)₂.2.8H₂O Ca/P 5,8

—●— Ca₃(PO₄)₂ Ca/P 7,8

- - -●- - - Mg₃(PO₄)₂.2.8H₂O Ca/P 7,8

—●— Ca₃(PO₄)₂ Ca/P 9,8

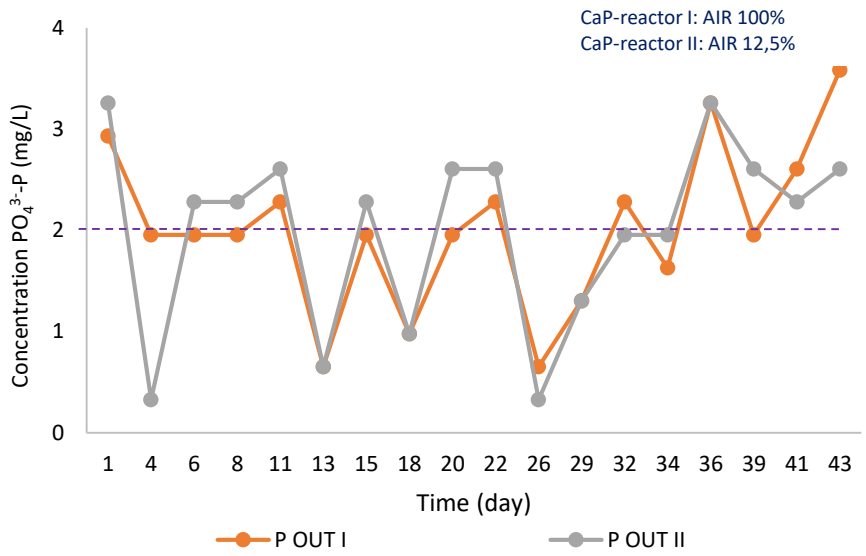
- - -●- - - Mg₃(PO₄)₂.2.8H₂O Ca/P 9,8

Case 6: D'Arta ($P_{IN} = 15 \text{ ppm}$)

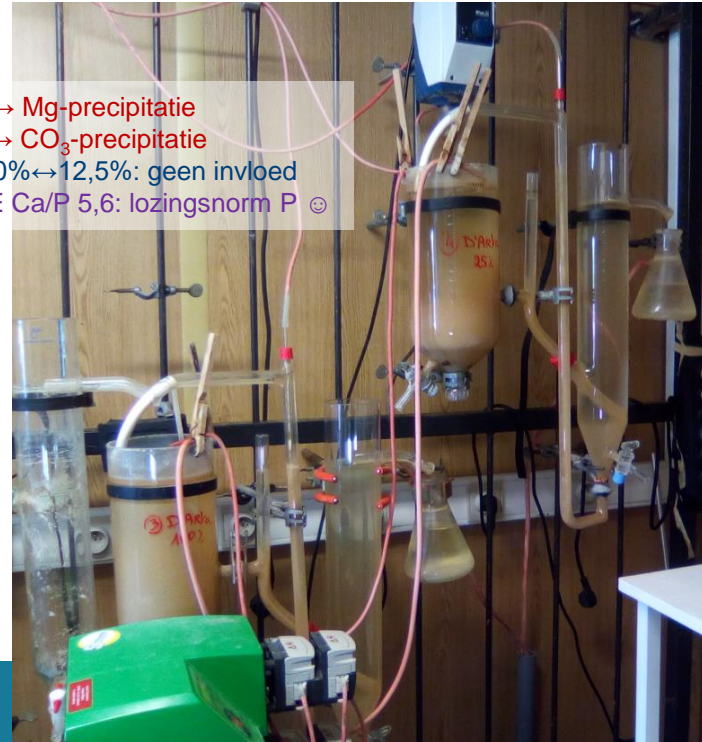
		INFLUENT DILUTED	EFFLUENT CaP I	EFFLUENT CaP II
pH	(-)	7,84 ± 0,23	8,46 ± 0,09	8,49 ± 0,10
K ⁺	mg/L	818,95 ± 29,79	824,72 ± 80,42	803,06 ± 98,52
Ca ²⁺	mg/L	102,58 ± 5,84 195,69 ± 5,84	156,72 ± 28,59	163,89 ± 39,26
Mg ²⁺	mg/L	58,14 ± 5,34	60,72 ± 6,77	60,44 ± 8,48
PO ₄ ^{3--P}	mg/L P	12,94 ± 1,77	2,01 ± 0,80	2,01 ± 0,92
TIC	mg/L C	192,30 ± 8,62	166,06 ± 22,90	166,11 ± 25,86
TOC	mg/L C	11,69 ± 2,21	10,94 ± 4,07	11,22 ± 4,61
Ca/P	(-)	6,24 ± 0,95 11,91 ± 1,73	80,48 ± 62,45	116,24 ± 156,09
P verwijdering	%		84,50 ± 5,50	84,40 ± 6,90

SI Rest-P_{voorspelling}
 $Ca_{\text{totaal}}/P \ 7,8 = 9 \text{ ppm P}$
 $Ca_{\text{totaal}}/P \ 9,8 = 5 \text{ ppm P}$

	AIR	Product (molar ratio)		
		Ca	Mg	P
I	100 %	2,28	0,18	1,00
II	12,5 %	2,18	0,17	1,00



pH↑ → Mg-precipitatie
 TIC↑ → CO₃-precipitatie
 Belichting 100% ↔ 12,5%: geen invloed
 TOEGEVOEGDE Ca/P 5,6: lozingsnorm P ©



Besluit Case 5-6

- **TOEPASSING END-OF-PIPE \approx toepassing 'na nitrificatie'**
 - P-lozingsnorm wordt gehaald bij een toegevoegde Ca/P 4-5: ook bij lagere P-gehalten
 - Contaminatie met Mg- en CO_3 - neerslagen is mogelijk (pH-afhankelijk en rest-TIC $\downarrow\downarrow$)
→ Bij gecombineerde nitrificatie/denitrificatie processen (indien NA nitrificatie niet mogelijk)
- Groenteverwerkende industrie: lage influent P = kleine opbrengst aan precipitaat
 - Opconcentratie via SED (?)
 - Toepassing op een deelstroom uit het verwerkingsproces met een hogere P-concentratie
Bijvoorbeeld: CaP-precipitatie op het blancheerwater van de groenten
 - MITS anaerobie en nitrificatie
 - effluent van de precipitatie wordt teruggestuurd naar de hoofdwaterzuivering
 - nitrificatie + denitrificatie → defosfatering via ijzerchloride
 - EN/OF EBPR (*enhanced biological phosphate removal*)



RESULTATEN

Piloot @Agristo, Wielsbeke

Piloot @ Agristo, WIELSBEKE



40 ft container

1: VOORBEZINKING van
ANAEROOB EFFLUENT op basis
van 2 communicerende vaten

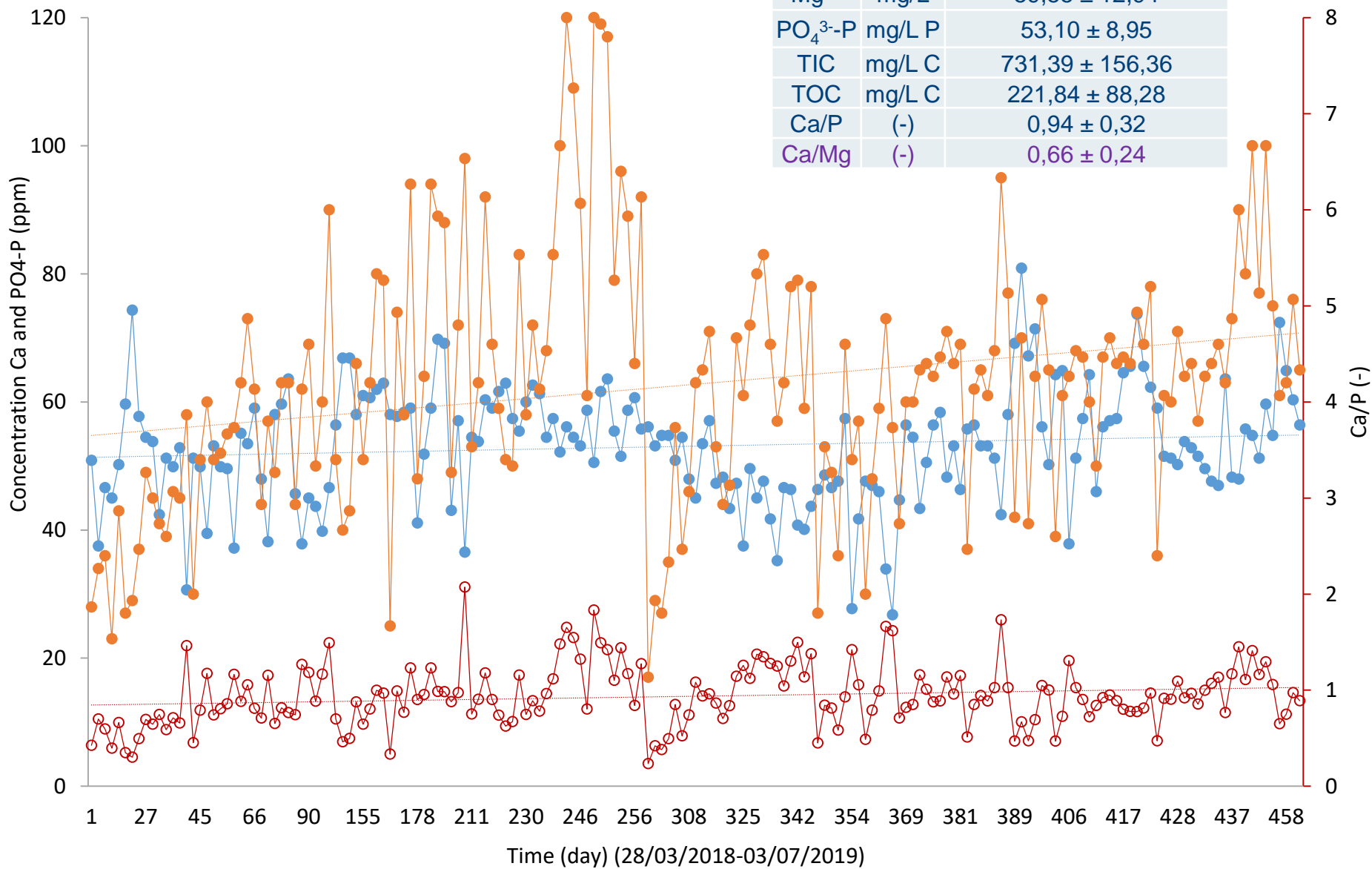


2: NITRIFICATIE
Reactor 1500 L,
beluchting aanwezig,
2-traps decantor

3: CaP-PRECIPITATIE
Reactor 1000 L,
CaCl₂-dosering,
decantor

AE Agristo, Wielsbeke

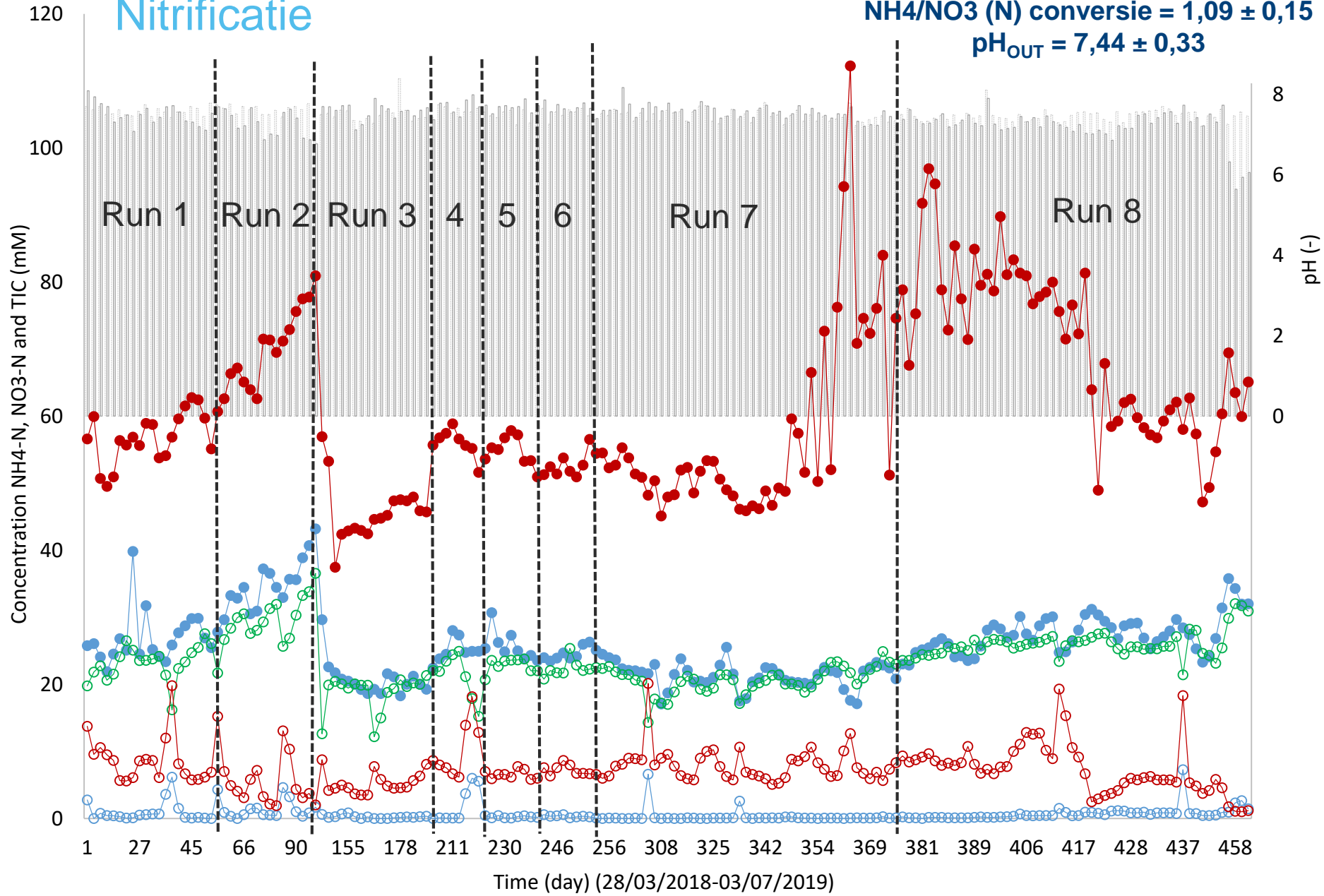
pH	(-)	7,51 ± 0,15
K ⁺	mg/L	1564,22 ± 212,74
Ca ²⁺	mg/L	62,76 ± 19,41
Mg ²⁺	mg/L	59,55 ± 12,94
PO ₄ ³⁻ -P	mg/L P	53,10 ± 8,95
TIC	mg/L C	731,39 ± 156,36
TOC	mg/L C	221,84 ± 88,28
Ca/P	(-)	0,94 ± 0,32
Ca/Mg	(-)	0,66 ± 0,24



● P Influent
 ● Ca
 ○ Ca/P
 — Linear (P Influent)
 — Linear (Ca)
 — Linear (Ca/P)

Nitrificatie

$TIC_{IN}/TAN_{IN} = 2,61 \pm 0,56$
 $NH_4/NO_3 (N) \text{ conversie} = 1,09 \pm 0,15$
 $pH_{OUT} = 7,44 \pm 0,33$



□ pH IN □ pH OUT ● NH₄-N IN ○ NH₄-N OUT ○ NO₃-N N OUT ● TIC IN ○ TIC N OUT

Overzicht experimenten CaP-pilot@Agristo

Nr.	Periode	Omstandigheden voorafgaand en in de CaP-reactor	Opmerkingen betreffende precipitaat
1	04/04/18 - 18/05/18	Zonder kaarsfilter	Precipitaat niet gespoeld, wel gedroogd aan zon (niet op 70 °C)
		Zonder ultrafiltratie	Precipitaat decantor en reactor samengevoegd
		Continue menging in reactor via roerder	Precipitaat geanalyseerd door Prayon
2	18/05/18 - 02/07/18	Zonder kaarsfilter	Precipitaat gespoeld en gedroogd aan zon (niet op 70 °C)
		Zonder ultrafiltratie	Precipitaat decantor en reactor samengevoegd
		Continue menging in reactor via krachtige pomp	Precipitaat geanalyseerd door Prayon
3*	22/08/18 - 05/10/18	Kaarsfilter (25 µm) geïmplementeerd na de nitrificatiestap	Precipitaat gespoeld en finaal gedroogd op 70 °C in de broedstroof
		Zonder ultrafiltratie	Precipitaat decantor en reactor apart gehouden
		Discontinue menging in reactor (5 min elke 2.5 uur) met pomp	Precipitaat geanalyseerd door Prayon
4	15/10/18 - 05/11/18	Kaarsfilter (60 µm) geïmplementeerd na de nitrificatiestap	Precipitaat gespoeld en finaal gedroogd op 70 °C in de broedstroof
		Met ultrafiltratie waarbij UF-filtraat = voeding CaP-reactor	Betreft enkel precipitaat van de reactor
		Discontinue menging in reactor (5 min elke 2.5 uur) met pomp	Precipitaat geanalyseerd door Prayon
5	05/11/18 - 19/11/18	Kaarsfilter (60 µm) geïmplementeerd na de nitrificatiestap	Precipitaat gespoeld en gedroogd in de stookruimte
		Zonder ultrafiltratie	Betreft enkel precipitaat afkomstig van de lamellenseparator
		Lamellenseparator fungeert als CaP-reactor	Precipitaat gedroogd op 70 °C, maar enorm veel TOC
6**	22/11/18 - 07/12/18	Kaarsfilter (60 µm) + UV-C geïmplementeerd na de nitrificatiestap	Precipitaat gespoeld en finaal gedroogd op 70 °C in de broedstroof
		Met ultrafiltratie waarbij UF-filtraat = voeding CaP-reactor	Precipitaat decantor en reactor apart gehouden (XRD KUL)
		Continue beluchting in de reactor	Precipitaat geanalyseerd door Prayon
7***	18/01/19 - 03/04/19	Kaarsfilter (60 µm) + UV-C geïmplementeerd na de nitrificatiestap	Precipitaat gespoeld en finaal gedroogd op 70 °C in de broedstroof
		Met ultrafiltratie waarbij UF-filtraat = voeding CaP-reactor	Precipitaat decantor en reactor samen gehouden
		Continue beluchting in de reactor	Precipitaat geanalyseerd door Prayon
8***	05/04/19 - 05/07/19	Kaarsfilter (60 µm) + UV-C geïmplementeerd na de nitrificatiestap	DOEL: welke parameter heeft invloed op de kleur van het product?
		Met ultrafiltratie waarbij UF-filtraat = voeding CaP-reactor	
		Variatie beluchting, HRT	

*SED-piloot heeft gewerkt in de periode 11/09/18 - 14/09/18 en 17/09/18 - 21/09/18

**SED-piloot heeft gewerkt in de periode 03/12/18 - 17/12/18

***SED-piloot heeft gewerkt, maar debieten zijn losgekoppeld: CaP wordt nu apart gevoed

CaP na nitrificatie

Nr.	Periode	Omstandigheden voorafgaand en in de CaP-reactor	Opmerkingen betreffende precipitaat
1	04/04/18 - 18/05/18	Zonder kaarsfilter	Precipitaat niet gespoeld, wel gedroogd aan zon (niet op 70 °C)
		Zonder ultrafiltratie	Precipitaat decantor en reactor samengevoegd
		Continue menging in reactor via roerder	Precipitaat geanalyseerd door Prayon
2	18/05/18 - 02/07/18	Zonder kaarsfilter	Precipitaat gespoeld en gedroogd aan zon (niet op 70 °C)
		Zonder ultrafiltratie	Precipitaat decantor en reactor samengevoegd
		Continue menging in reactor via krachtige pomp	Precipitaat geanalyseerd door Prayon
3*	22/08/18 - 05/10/18	Kaarsfilter (25 µm) geïmplementeerd na de nitrificatiestap	Precipitaat gespoeld en finaal gedroogd op 70 °C in de broedstroof
		Zonder ultrafiltratie	Precipitaat decantor en reactor apart gehouden
		Discontinue menging in reactor (5 min elke 2.5 uur) met pomp	Precipitaat geanalyseerd door Prayon
4	15/10/18 - 05/11/18	Kaarsfilter (60 µm) geïmplementeerd na de nitrificatiestap	Precipitaat gespoeld en finaal gedroogd op 70 °C in de broedstroof
		Met ultrafiltratie waarbij UF-filtraat = voeding CaP-reactor	Betreft enkel precipitaat van de reactor
		Discontinue menging in reactor (5 min elke 2.5 uur) met pomp	Precipitaat geanalyseerd door Prayon
5	<p>23-15% organische stof: na precipitatie is CALCINATIE (500°C) nodig (cfr. Prayon)</p> <p>1) Ca : Mg : P : K = 2,02 : 0,04 : 1,00 : 0,12</p> <p>2) Ca : Mg : P : K = 1,85 : 0,04 : 1,00 : 0,16</p> <p>? TOC↓ via FILTRATIE</p> <p>? zuiverheid↑ via voldoende spoelen van het precipitaat</p>		
6**			
7***			
8***	05/04/19 - 05/07/19	Continue beluchting in de reactor	Precipitaat geanalyseerd door Prayon
		Kaarsfilter (60 µm) + UV-C geïmplementeerd na de nitrificatiestap	DOEL: welke parameter heeft invloed op de kleur van het product?
		Met ultrafiltratie waarbij UF-filtraat = voeding CaP-reactor	
		Variatie beluchting, HRT	

*SED-piloot heeft gewerkt in de periode 11/09/18 - 14/09/18 en 17/09/18 - 21/09/18

**SED-piloot heeft gewerkt in de periode 03/12/18 - 17/12/18

***SED-piloot heeft gewerkt, maar debieten zijn losgekoppeld: CaP wordt nu apart gevoed

Optimalisatie nitrificatie-effluent wat betreft TOC

Nr.	Periode	Omstandigheden voorafgaand en in de CaP-reactor	Opmerkingen betreffende precipitaat
1	04/04/18 - 18/05/18	Zonder kaarsfilter	Precipitaat niet gespoeld, wel gedroogd aan zon (niet op 70 °C)
		Zonder ultrafiltratie	Precipitaat decantor en reactor samengevoegd
		Continue menging in reactor via roeder	Precipitaat geanalyseerd door Prayon
2	18/05/18 - 02/07/18	Zonder kaarsfilter	Precipitaat gespoeld en gedroogd aan zon (niet op 70 °C)
		Zonder ultrafiltratie	Precipitaat decantor en reactor samengevoegd
		Continue menging in reactor via krachtige dompelpomp	Precipitaat geanalyseerd door Prayon
3*	22/08/18 - 05/10/18	Kaarsfilter (25 µm) geïmplementeerd na de nitrificatiestap	Precipitaat gespoeld en gedroogd aan zon (niet op 70 °C)
		Zonder ultrafiltratie	Precipitaat decantor en reactor samengevoegd
		Discontinue menging in reactor (5 min elke 2.5 uur) met dompelpomp	Precipitaat geanalyseerd door Prayon
4	15/10/18 - 05/11/18	Kaarsfilter (60 µm) geïmplementeerd na de nitrificatiestap	Precipitaat gespoeld en gedroogd aan zon (niet op 70 °C)
		Met ultrafiltratie waarbij UF-filtraat = voeding CaP-reactor	Betreft enkel precipitaat
		Discontinue menging in reactor (5 min elke 2.5 uur) met dompelpomp	Precipitaat geanalyseerd door Prayon
5	05/11/18 - 19/11/18	Kaarsfilter (60 µm) geïmplementeerd na de nitrificatiestap	Precipitaat gespoeld en gedroogd aan zon (niet op 70 °C)
		Zonder ultrafiltratie	Betreft enkel precipitaat
		Lamellenseparator fungeert als CaP-reactor	Precipitaat gedroogd op 70 °C
6**	22/11/18 - 07/12/18	Kaarsfilter (60 µm) + UV-C geïmplementeerd na de nitrificatiestap	Precipitaat gespoeld en gedroogd aan zon (niet op 70 °C)
		Met ultrafiltratie waarbij UF-filtraat = voeding CaP-reactor	Precipitaat decantor en reactor samengevoegd
		Continue beluchting in de reactor	Precipitaat geanalyseerd door Prayon
7***	18/01/19 - 03/04/19	Kaarsfilter (60 µm) + UV-C geïmplementeerd na de nitrificatiestap	Precipitaat gespoeld en finaal gedroogd op 70 °C in de broedstroof
		Met ultrafiltratie waarbij UF-filtraat = voeding CaP-reactor	Precipitaat decantor en reactor samen gehouden
		Continue beluchting in de reactor	Precipitaat geanalyseerd door Prayon
8***	05/04/19 - 05/07/19	Kaarsfilter (60 µm) + UV-C geïmplementeerd na de nitrificatiestap	DOEL: welke parameter heeft invloed op de kleur van het product?
		Met ultrafiltratie waarbij UF-filtraat = voeding CaP-reactor	
		Variatie beluchting, HRT	

FINALE OPSTELLING

**Decantor 2:
KAARSFILTER 60 µm
UV-C
UF**

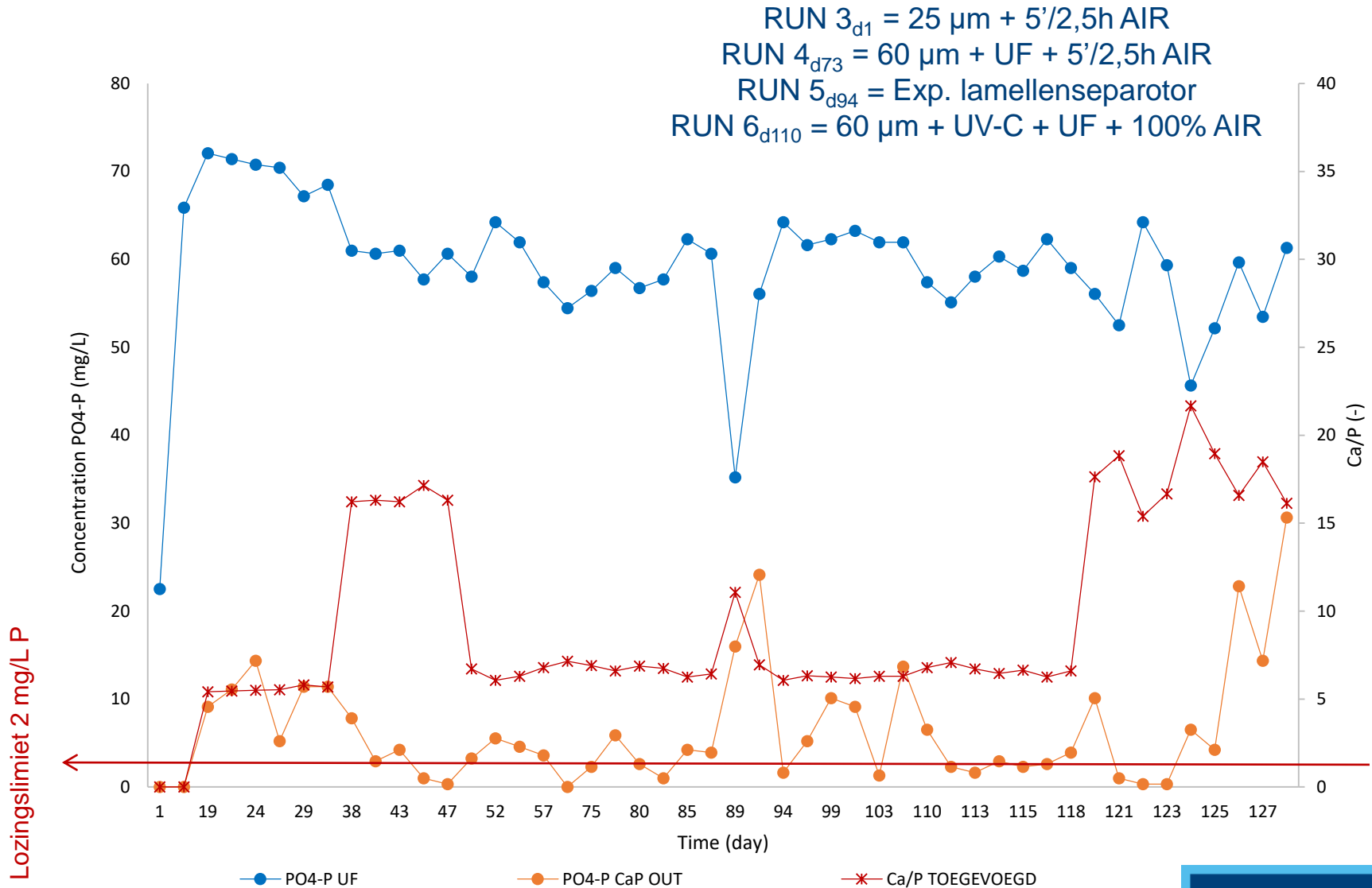
**UF-filtraat:
Kaarsfilter 60 µm
UV-C**

*SED-piloot heeft gewerkt in de periode 11/09/18 - 14/09/18 en 17/09/18 - 21/09/18

**SED-piloot heeft gewerkt in de periode 03/12/18 - 17/12/18

***SED-piloot heeft gewerkt, maar debieten zijn losgekoppeld: CaP wordt nu apart gevoed

Optimalisatie nitrificatie-effluent wat betreft TOC



Analyse van de producten

Run 3

21-mars-19		113866		Prod 1				Semi complet		I WILLEMS		LC	Active
21-mars-19				precipité réacteur									
Al2O3	0,192	%	As	0,836	ppm	C Total	6,33	%	CaO	33,9	%		
Cd	5,86	ppm	Cl	13800	ppm	DRX			F	0,0397	%		
Fe2O3	2,39	%	H2O 105°	4,12	%	K2O	1,13	%	MgO	0,430	%		
Na2O	0,169	%	NH4	1780	ppm	P2O5 T	32,4	%	SiO2	1,35	%		
SO3	0,738	%											

Run 4

21-mars-19		113867		Prod 3				Semi complet		I WILLEMS		LC	Active
21-mars-19				precipité réacteur									
Al2O3	0,0134	%	As	0,183	ppm	C Total	2,90	%	CaO	45,8	%		
Cd	0,374	ppm	Cl	1490	ppm	DRX			F	0,0369	%		
Fe2O3	0,101	%	H2O 105°	3,87	%	K2O	0,135	%	MgO	0,276	%		
Na2O	0,0530	%	NH4	635	ppm	P2O5 T	35,8	%	SiO2	0,162	%		
SO3	0,360	%											

Analyse van de producten

Run 6

21-mars-19	113868	Prod 4				Semi complet		I WILLEMS	LC	Active	
21-mars-19		precipité réacteur									
Al2O3	0,00833	%	As	0,139	ppm	C Total	2,26	%	CaO	42,9	%
Cd	0,274	ppm	Cl	954	ppm	DRX			F	0,0420	%
Fe2O3	0,0734	%	H2O 105°	6,52	%	K2O	0,126	%	MgO	1,58	%
Na2O	0,0575	%	NH4	500	ppm	P2O5 T	35,5	%	SiO2	0,150	%
SO3	0,330	%									

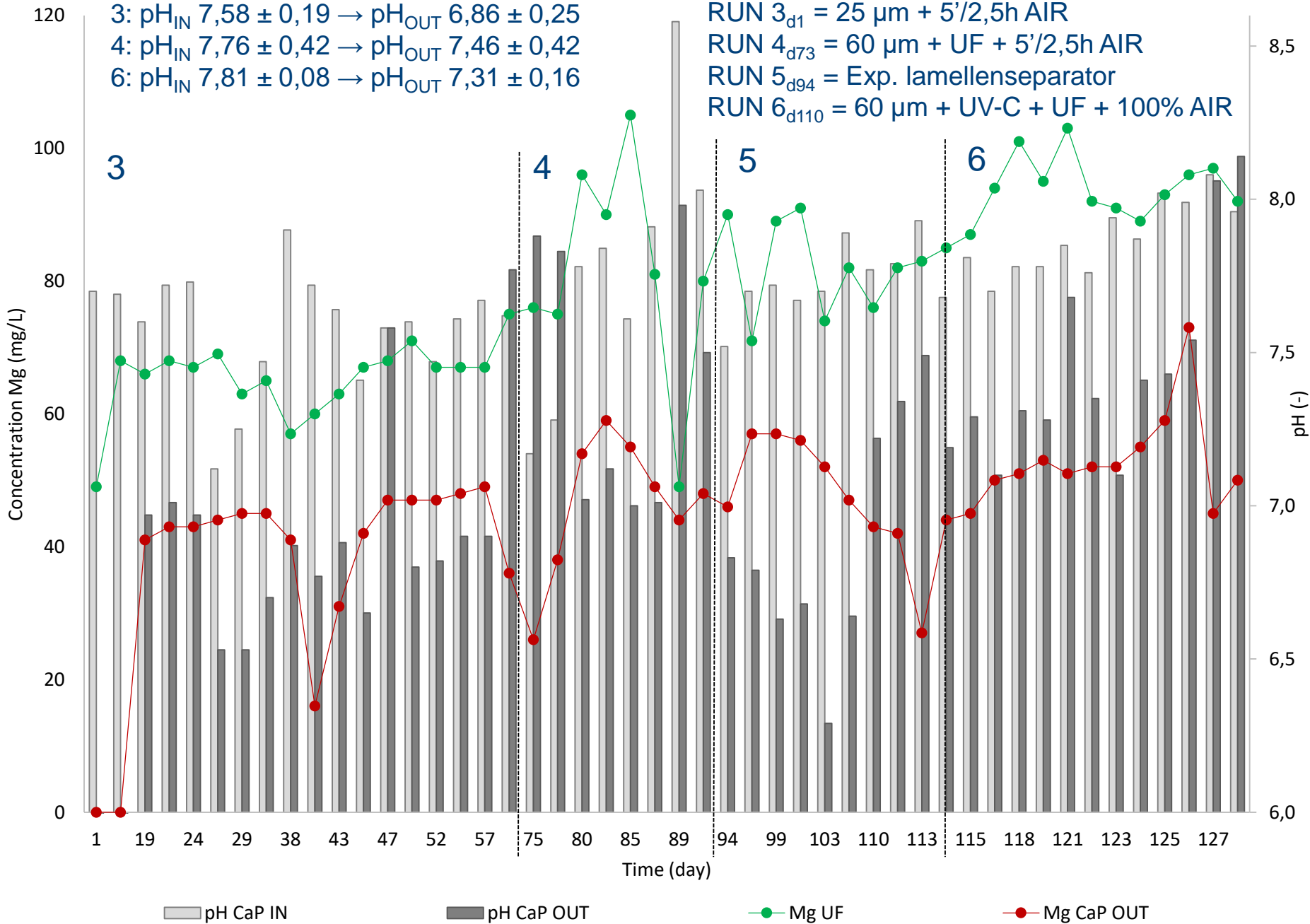
Run 6

21-mars-19	113869	Prod 5				Semi complet		I WILLEMS	LC	Active	
21-mars-19		precipité décanteur									
Al2O3	0,518	%	As	0,126	ppm	C Total	2,70	%	CaO	43,4	%
Cd	1,06	ppm	Cl	2170	ppm	DRX			F	0,0259	%
Fe2O3	0,0832	%	H2O 105°	5,62	%	K2O	0,584	%	MgO	0,739	%
Na2O	0,0748	%	NH4	482	ppm	P2O5 T	35,5	%	SiO2	0,136	%
SO3	0,442	%									

EDX (elementaire analyse)
Eindproduct run 6

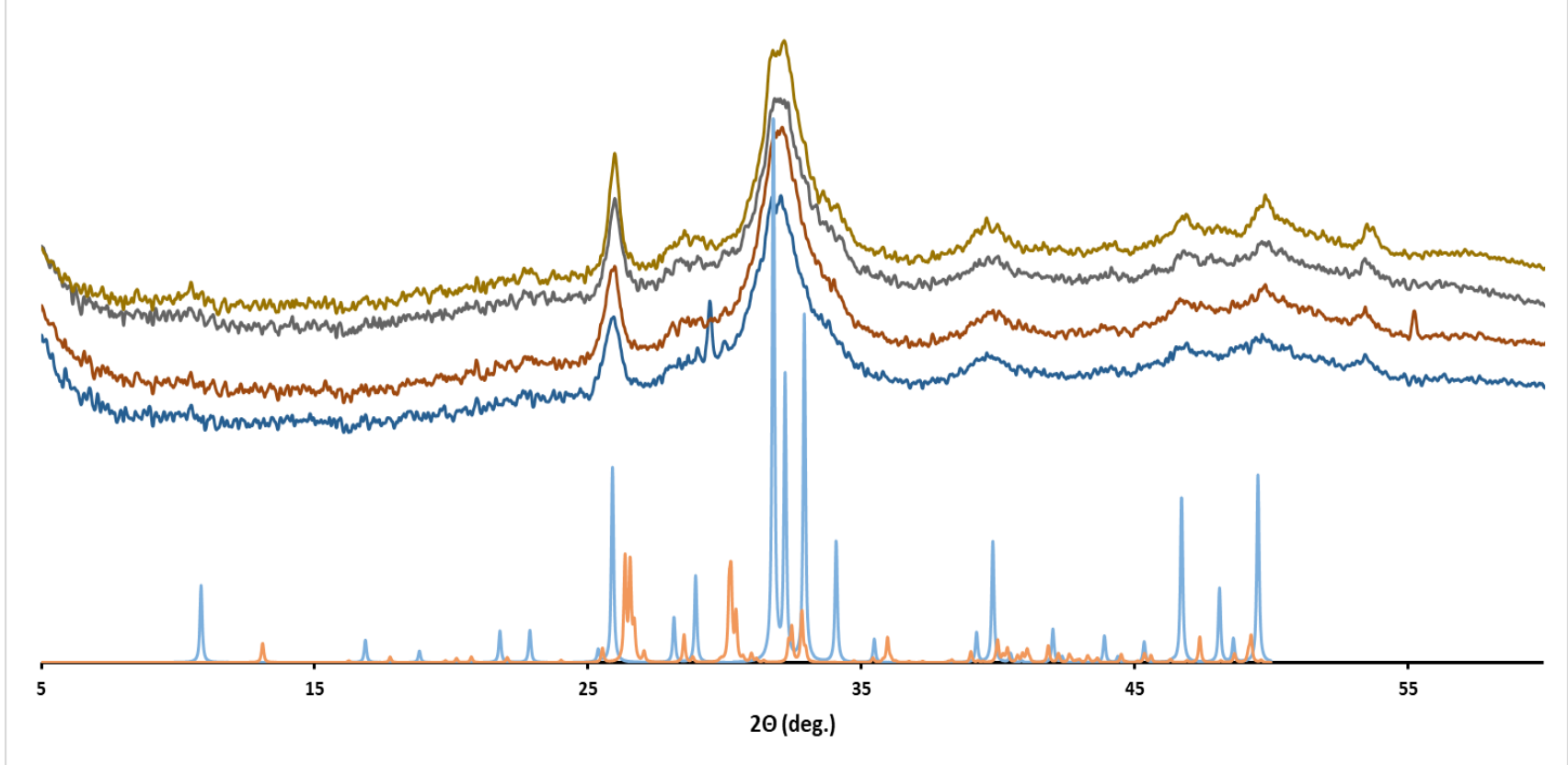
Element	Weight %	Atomic %	Error %	Net Int.	K Ratio	Z	A	F
C K	3,49	7,97	16,73	40,09	0,0158	1,2323	0,3664	1
O K	29,02	49,68	10,01	410,73	0,1012	1,1692	0,2983	1
Mg K	0,9	1,01	14,54	26,81	0,0072	1,0671	0,752	1,0011
P K	15,27	13,5	4,22	338,62	0,1442	1,0019	0,9385	1,0042
Cl K	0,4	0,31	74,76	6,53	0,0036	0,9679	0,9335	1,0022
Ca K	36,1	24,67	4,82	319,54	0,3395	0,9744	0,9674	0,9977

Optimalisatie nitrificatie-effluent wat betreft TOC



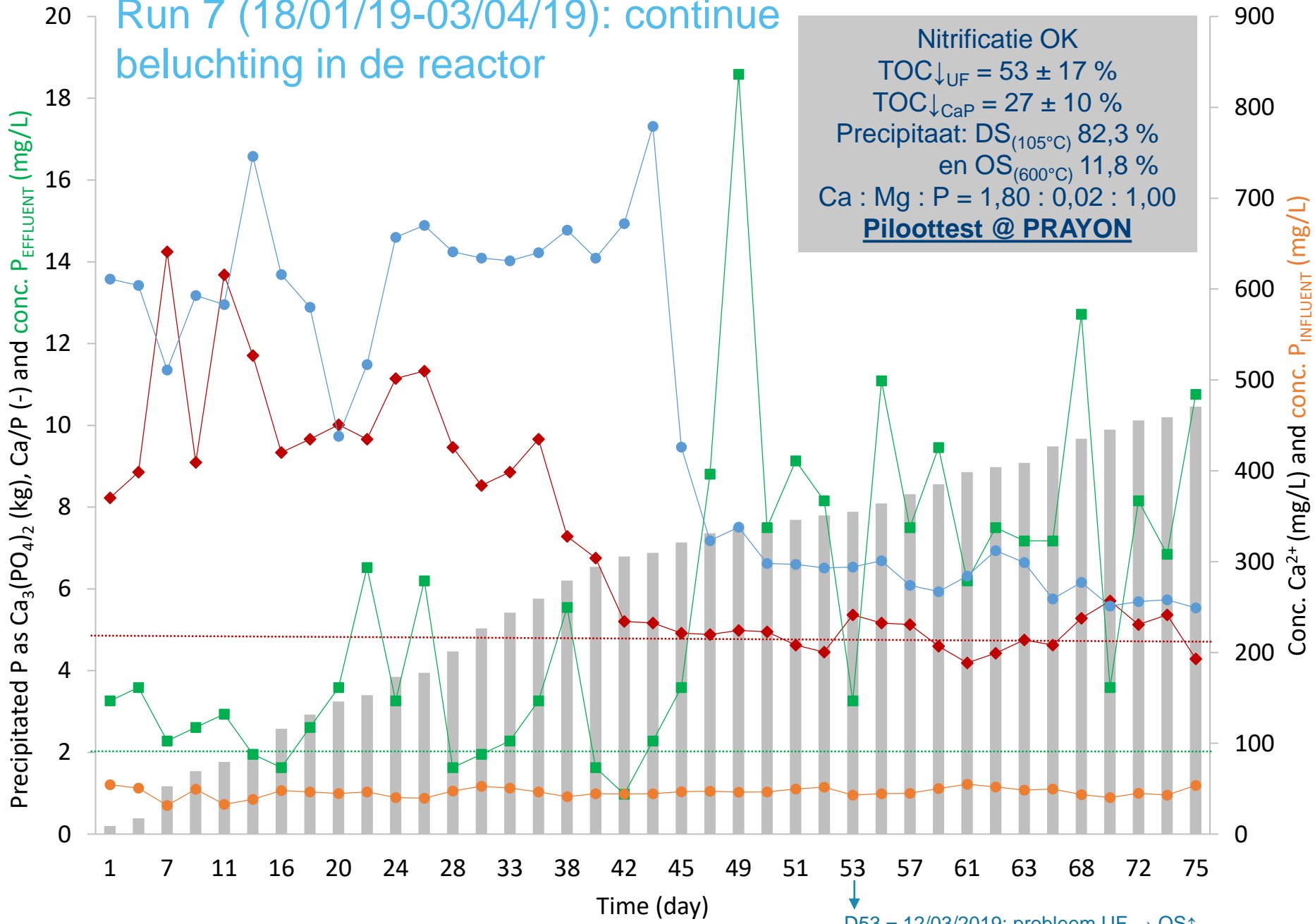
— Sample RUN_6D — Sample RUN_4R — Sample RUN_3R — Sample RUN_3D — Hydroxyapatite — Monetite

HYDROXYAPATIET; maar minimale kristalliniteit



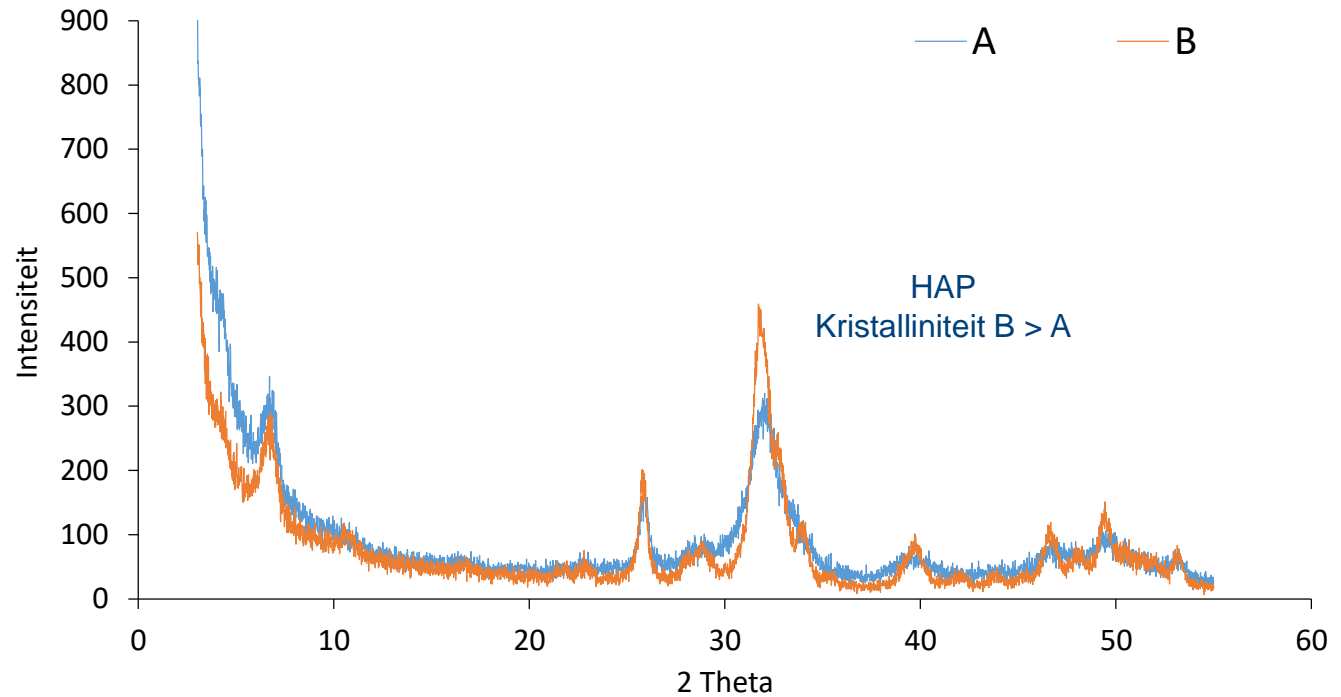
Run 7 (18/01/19-03/04/19): continue beluchting in de reactor

Nitrificatie OK
 TOC_{↓UF} = 53 ± 17 %
 TOC_{↓CaP} = 27 ± 10 %
 Precipitaat: DS_(105°C) 82,3 %
 en OS_(600°C) 11,8 %
 Ca : Mg : P = 1,80 : 0,02 : 1,00
Piloottest @ PRAYON



Run 7: XRD-EDX

XRD op
A eindproduct
B 600°C

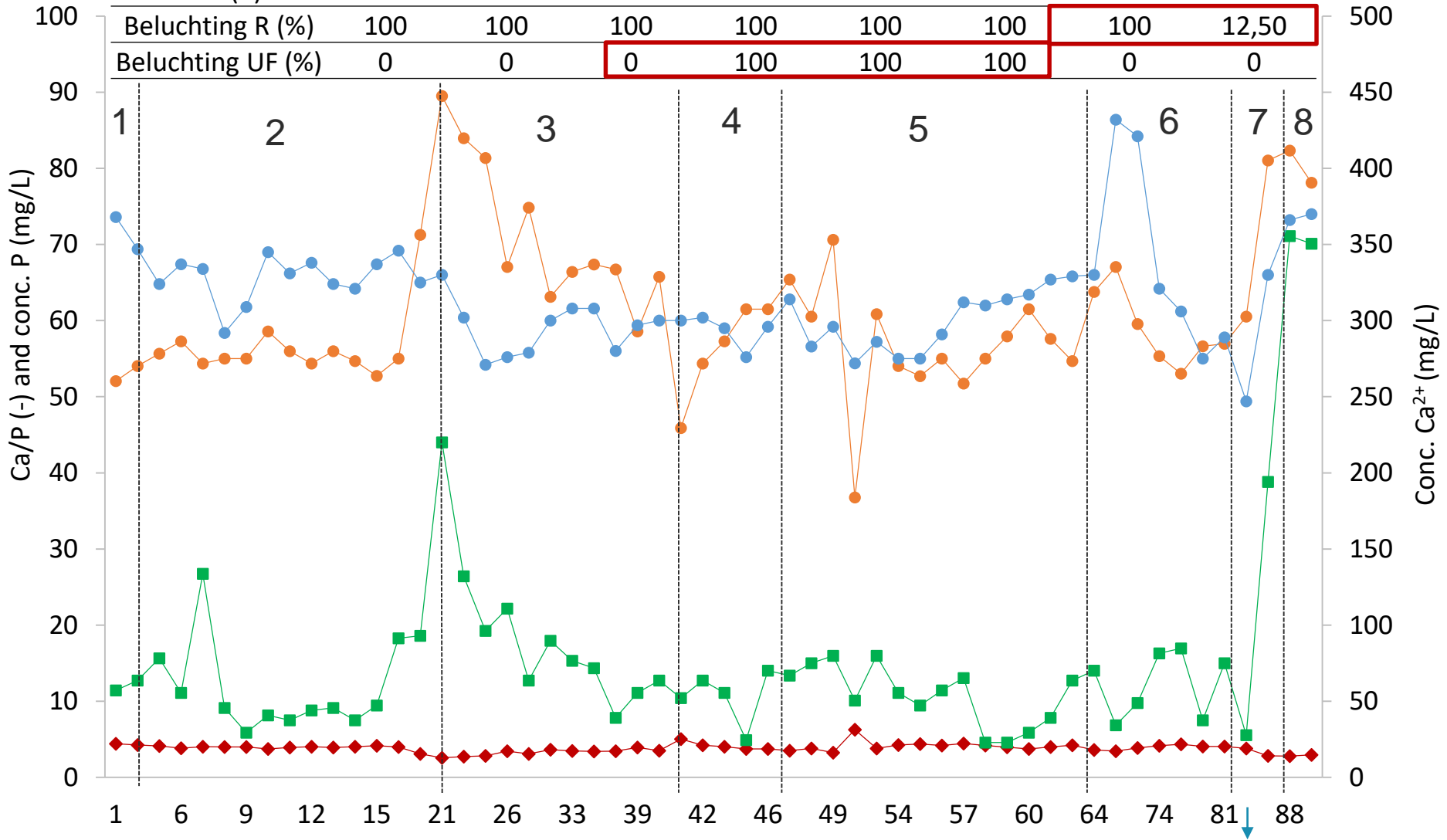


EDX (elementaire analyse)
op dag 17:
04/02/2019

Element	Weight %	Atomic %	Error %	Net Int.	K Ratio	Z	A	F
C K	0	0,01	99,99	0,03	0	1,2865	0,3432	1
O K	23,25	46,9	10,45	354,38	0,0803	1,2217	0,2825	1
Mg K	0,82	1,09	16,14	27,39	0,0068	1,1167	0,7388	1,0009
P K	16,03	16,7	4,22	402,09	0,1572	1,0497	0,9305	1,0038
Cl K	1,08	0,99	22,79	19,85	0,0101	1,0149	0,9183	1,0011
Ca K	36,14	29,09	4,86	359,94	0,351	1,0235	0,9517	0,9971

Run 8 (05/04/19-03/07/19)

Fase	1	2	3	4	5	6	7	8
Tijd (dag)	1-4	6-19	21-40	41-46	47-64	70-81	83-85	88-92
HRT (h)	25	33	25	50	25	25	25	25
Beluchting R (%)	100	100	100	100	100	100	100	12,50
Beluchting UF (%)	0	0	0	100	100	100	0	0



◆ $Ca_{TOEGEVOEGDE}/P = 3,83 \pm 0,59$
● PO4-P IN
 ■ PO4-P OUT
 ● Ca²⁺ OUT

D83 = 26/06/2019: probleem NITRIFICATIE → pH↓

Run 8 (05/04/19-03/07/19)

- Chloride-verbruik

$$\text{Cl}^-_{\text{AE}} = 332,22 \pm 18,61 \text{ mg/L}$$

$$\rightarrow \text{Cl}^-_{\text{UIT}} = 1003,04 \pm 56,27 \text{ mg/L} \approx \text{lozingseffluent} = 1012 \pm 118 \text{ mg/L Cl}^-$$

- KLEUR van product: bruin – zwart

Na drogen: nagenoeg wit

- beluchting: geen invloed
- HRT (hydraulische retentietijd)
- organische stof
- vergelijking LABO-experiment

UF-filtraat vs lozingseffluent:



Kostprijs?

0,48 €/m³ genitrificeerd afvalwater

$$P_{AE} = 46 \pm 7 \text{ mg/L}$$

**Stel 95% $P_{\text{verwijdering}} \rightarrow 10,91 \text{ €/kg } P_{\text{verwijderd}}$
 $\rightarrow 1,09 \text{ €/kg } \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$**

- UF 0,25 €/m³ (?)
- CaCl₂ 80 €/ton
- Exclusief noodzakelijke anaerobie (moet ook gebeuren bij FeCl₃)
- Exclusief noodzakelijke nitrificatie (moet ook gebeuren bij FeCl₃)
- Exclusief kosten extra beluchting
- Exclusief oogst, drogen, transport,...

- Kostprijs proces met FeCl₃: 5 – 10 €/kg $P_{\text{verwijderd}}$ (?)
- MARKTWAARDE (?) (P_{erts} 135 €/ton)
- Lagere kost voor slibverwerking ($\approx 3\%$ bij struviet ??)

Besluit Piloot CaP-precipitatie na nitrificatie

- HYDROXYAPATIET
- Chloridelozing \approx huidig proces van FeCl_3
- Anaerobe behandeling
- Nitrificatie:
 - $\text{TIC/TAN} \geq 2,0$
 - $\text{TOC} \downarrow \rightarrow \text{UF}$
- $\text{Ca}_{\text{TOEGEVOEGDE}}/\text{P} = \text{minstens } 4,0$
- Minimale beluchting positief
- Kostprijs productie 'nat product' $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \approx 1 \text{ €/kg}$

Output

- Monballiu A., Desmidt E., Ghyselbrecht K., Meesschaert B. (2018). The inhibitory effect of inorganic carbon on phosphate recovery from upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB) effluent as calcium phosphate. *WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY*, 78 (12), 2608-2615.
- Monballiu A., Desmidt E., Ghyselbrecht K., Meesschaert B. (2018). Phosphate recovery as hydroxyapatite from nitrified UASB effluent at neutral pH in a CSTR. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 4413-4422.
- Monballiu A., Ghyselbrecht K., Crabeels X., Meesschaert B. (2018). Calcium phosphate precipitation in nitrified wastewater from the potato processing industry. *Environmental Technology*, 40(17), 2250-2260.
- Monballiu A., Ghyselbrecht K., Ye Z-L., Meesschaert B. (2017). P-Recovery 2.0 - Phosphate recovery after nitrogen removal. Presented at the Research Day @ Bruges, Brugge, Belgium, 16 Nov 2017-16 Nov 2017.
- Monballiu A., Crabeels X., Ghyselbrecht K., Meesschaert B. (2017). Batch tests to examine the role of Inorganic Carbon in the recovery of phosphate as calcium phosphate. Presented at the International Resource Recovery Conference, New York, USA, 05 Aug 2017-09 Aug 2017.

The inhibitory effect of inorganic carbon on phosphate recovery from upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB) effluent as calcium phosphate

A. Monballiu, E. Desmidt, K. Ghyselbrecht and B. Meesschaert

ABSTRACT

After treatment of the wastewater from the potato processing industry in an upflow anaerobic sludge blanket reactor (UASB) the effluent is rich in phosphate and dissolved inorganic carbon (IC).

Increasing the pH of the UASB effluent with NaOH to precipitate phosphate as calcium phosphate leads to contamination with magnesium phosphate. Increasing the pH with $\text{Ca}(\text{OH})_2$ had a positive effect on phosphate precipitation, but after increasing the pH with Na_2CO_3 no precipitate was formed. After prior nitrification of the UASB effluent to remove IC, less NaOH was needed to increase the pH and the ions precipitated in a ratio that agreed with calcium phosphate formation. When the pH of the nitrified effluent was increased with Na_2CO_3 neither calcium nor phosphate precipitated. This inhibitory effect of IC on phosphate precipitation as calcium phosphate could not be derived from the saturation indexes calculated by the geochemical modelling program PHREEQC.

Key words | hydroxyapatite, inorganic carbon, nitrification, nutrient recovery, phosphate removal, struvite

A. Monballiu

E. Desmidt

K. Ghyselbrecht

B. Meesschaert (corresponding author)
Laboratory for Microbial and Bio-Chemical
Technology, Cluster for Bio-engineering,
Faculty of Engineering Technology,
KU Leuven Bruges Campus, Spoorwegstraat 12,
8200 Brugge,
Belgium
E-mail: boudewijn.meesschaert@kuleuven.be

Publicatie in 'Journal of Environmental Chemical Engineering'

Journal of Environmental Chemical Engineering 6 (2018) 4413–4422



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Environmental Chemical Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jece



Phosphate recovery as hydroxyapatite from nitrified UASB effluent at neutral pH in a CSTR



A. Monballiu, E. Desmidt, K. Ghyselbrecht, B. Meesschaert*

Laboratory for Microbial and Bio-Chemical Technology, Cluster for Bio-engineering, Faculty of Engineering Technology, KU Leuven Bruges Campus, Spoorwegstraat 12, 8200, Brugge, Belgium

ARTICLE INFO

Keywords:

Nutrient recovery
Phosphate removal
Nitrification
Hydroxyapatite
Struvite

ABSTRACT

The wastewater of the potato processing industry is typically rich in phosphorus. The effluent of a UASB of a potato processor was nitrified prior to phosphate recovery as hydroxyapatite. The nitrification of ammonium not only removes the ammonium which avoids competing struvite formation but also consumes the double equimolar amount of dissolved inorganic carbon. The latter reduces calcium bicarbonate inhibition and carbonate precipitation and makes the calcium available for calcium phosphate precipitation. After this biological pretreatment phosphate was precipitated as hydroxyapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) at neutral pH values (7.83) in a laboratory CSTR. This precipitation of hydroxyapatite consumed part of the inorganic carbon that remained after nitrification of the UASB effluent and the final yield was determined by the available Ca^{2+} ions. Both a higher pH (8.5–10.5) and a low $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{P}]$ ratio initiate the coprecipitation of carbonates and magnesium phosphate. A conventional nitrification downstream the UASB facilitates phosphate recovery as a calcium phosphate salt. This calcium phosphate removal route is presented as an alternative to the currently applied struvite process.

* Corresponding author.

E-mail addresses: annick.monballiu@kuleuven.be (A. Monballiu), boudewijn.meesschaert@kuleuven.be (B. Meesschaert).

<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.06.052>

Received 26 March 2018; Received in revised form 31 May 2018; Accepted 23 June 2018

Available online 27 June 2018

2213-3437/ © 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.



Environmental Technology



ISSN: 0959-3330 (Print) 1479-487X (Online) Journal homepage: <https://www.tandfonline.com/loi/tent20>

ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY
2019, VOL. 40, NO. 17, 2250–2266
<https://doi.org/10.1080/09593330.2018.1439112>



Calcium phosphate precipitation in nitrified wastewater from the potato-processing industry

A. Monballiu, K. Ghyselbrecht, X. Crabeels and B. Meesschaert

Laboratory for Microbial and Bio-Chemical Technology, Cluster for Bio-engineering Technology, Faculty of Engineering Technology, KU Leuven Campus of Brugge, Brugge, Belgium

ABSTRACT

Increasing environmental concerns and the awareness of the finite nature of natural resources make the valorization of waste materials to become a real challenge. The objective of the current research is to investigate the possibility of phosphate recovery as calcium phosphate salts from the wastewater from the potato-processing industry. Batch tests demonstrated that at high pH, struvite and calcium carbonate precipitations are competitive processes and that bicarbonate inhibits the precipitation of calcium phosphate salts. A biological nitrification of the wastewater removed the buffering capacity, the competitive formation of struvite and paved the way for phosphate precipitation as calcium phosphate salts as it also led to the simultaneous removal of (bi)carbonates. It is demonstrated that 75% of the phosphate precipitated as calcium phosphate at a $[\text{Ca}^{2+}]/[\text{P}]$ ratio of 2.5 at pH 8.5 and as such it provides a convenient alternative for the currently applied struvite processes in the agro-industrial industry.

ARTICLE HISTORY

Received 14 December 2017
Accepted 6 February 2018

KEYWORDS

Nutrient recovery; phosphate removal; nitrification; hydroxyapatite; struvite

Posterbijdrage

International Resource Recovery Conference, New York (Aug 2017)



Batch tests to examine the role of Inorganic Carbon in the recovery of phosphate as calcium phosphate



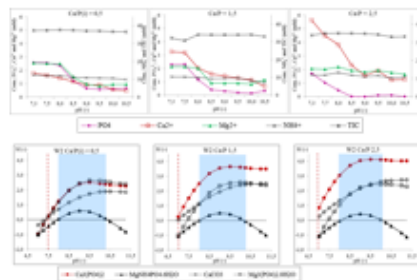
A. Monballiu, X. Crabeels, K. Ghyselbrecht and B. D. Meesschaert

Laboratory for Microbial and Bio-Chemical Technology, Cluster for Bio-engineering, Faculty of Engineering Technology, KU Leuven, Campus of Bruges, Spoorwegstraat 12, 8200 Brugge, Belgium

Wastewater from potato processing industry is of valuable interest for **phosphate recovery**. **Struvite** ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) precipitation is applied successfully on some anaerobic treated wastewaters, but it has a rather low commercial value. **Calcium phosphate** may be a more appropriate alternative for re-use applications, at least if it is harvested in a pure, qualitative product. The following batch experiments, performed on anaerobic wastewater from a potato processing plant, show that the removal of both ammonium and total inorganic carbonate (TIC) strongly contributes to this requirement.

Experiment 1: Influence of pH and $[Ca^{2+}]/[P]$ ratio

The collected wastewater was characterized as follows: pH 7.3; NH_4^+-N 145 mg/L; K⁺ 754 mg/L; Ca^{2+} 58 mg/L; Mg^{2+} 55 mg/L; $PO_4^{3-}-P$ 83 mg/L and TIC 300 mg/L.



- The **saturation indexes (SI)** of struvite, calcium and magnesium phosphate and calcium carbonate are calculated with the PHREEQC program (Parkhurst et al., 1999). A positive SI means oversaturation.
- Despite its positive SI between pH 7.5 and 8.5 in the wastewater, calcium phosphate does not precipitate.
- Increasing pH with NaOH above pH 8.5 leads to precipitation of **struvite**.
- Adding Ca^{2+} in order to increase the $[Ca^{2+}]/[P]$ ratio to 2.5 yields full recovery of phosphate as **calcium phosphate** at pH 8.5.
- In some cases, a further increase of pH results in the simultaneous precipitation of **calcium carbonate**, this is derived from the almost equimolar removal of calcium and TIC.

Figure 1 Residual ion concentrations after 1 hour of reaction time when increasing the pH with NaOH 1M; the experiment was carried out on the original wastewater ($[Ca^{2+}]/[P]$ ratio = 0.52) and after increasing the $[Ca^{2+}]/[P]$ ratio to 1.5 and 2.5. The experiment was supported with the calculation of some SI-values.

Experiment 2&3: Influence of (bi)carbonate and ammonium

- Removing all TIC improved recovery of phosphate. In the absence of TIC and starting from pH 8.5, magnesium phosphate precipitated. In the presence of TIC also calcium carbonate seems to precipitate. Increasing the pH with Na₂CO₃ 1M invariably led to low phosphate recoveries. The quick formation of soluble complexes as $Ca_2HPO_4CO_3$ and $Ca_3PO_4CO_3$ is presumed (Pan and Darvell, 2010).
- No struvite is precipitating within the absence of ammonium. At pH 8.5, the precipitate appears to be pure calcium phosphate with a good yield of phosphate removal (75%) at a $[Ca^{2+}]/[P]$ ratio of 1.5. Magnesium phosphate precipitation started from pH 10.

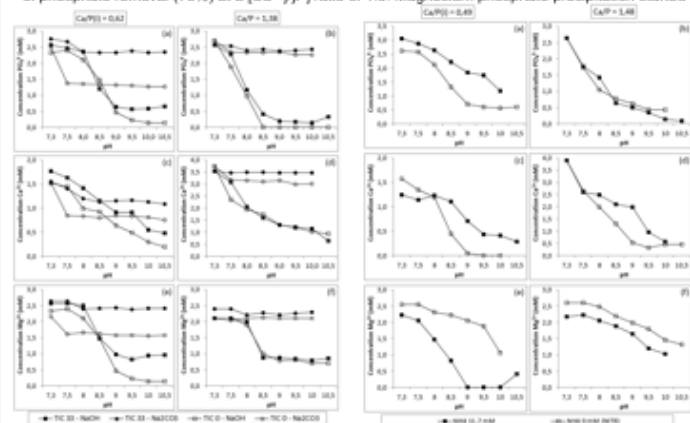
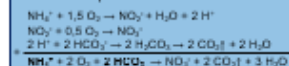


Figure 2 Residual ion concentrations after 1 hour of reaction time when increasing the pH with NaOH 1M or Na₂CO₃ 1M of the original wastewater (see experiment 1, TIC = 33 mM) and after removing TIC (TIC = 0) by aeration under a constant pH; the experiment was carried out without $[Ca^{2+}]/[P]$ ratio = 0.62) and with prior addition of extra Ca^{2+} ions ($[Ca^{2+}]/[P]$ ratio = 1.38).

Figure 3 Residual ion concentrations after 1 hour of reaction time when increasing the pH with NaOH 1M of the wastewater after nitrification (NH₄ 0 mM, TIC 9.6 mM) and of the wastewater with a reduced TIC concentration by aeration (NH₄ 11.7 mM, 9.6 mM TIC); the experiment was carried out without $[Ca^{2+}]/[P]$ ratio = 0.49) and with prior addition of extra Ca^{2+} ions ($[Ca^{2+}]/[P]$ ratio = 1.48).

Conclusion

The removal of the buffering compounds **ammonium and bicarbonate** seems to pave the way to phosphate removal as calcium phosphate at rather low pH levels. In practice, the removal of both can be achieved with the biological **nitrification** process. In that case, the TIC/TAN (Total Ammonium Nitrogen) ratio is of importance:



It is concluded that the nitrification of anaerobic treated wastewater will result in the precipitation of calcium phosphate with no/less struvite and carbonate interferences. Furthermore, smaller volumes of alkali are necessary to achieve the required pH increase in comparison with the currently applied struvite process.

Posterbijdrage

KUL Research Day @ Bruges, Brugge (Nov 2017)

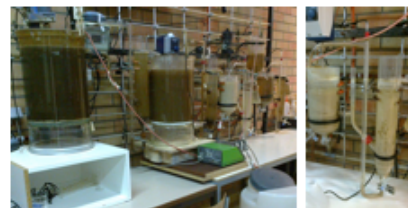
KU LEUVEN

P-Recovery 2.0 – Phosphate recovery after nitrogen removal

Annick Monballiu¹, Karel Ghyselbrecht¹, Zhi-Long Ye^{1,2} and Boudewijn Meesschaert¹

Project goal:

Wastewater from potato processing industry is of valuable interest for phosphate recovery. Struvite ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$) precipitation is applied successfully on some anaerobic treated wastewaters, but it has a rather low commercial value. Calcium phosphate may be a more appropriate alternative for re-use applications, at least if it is harvested in a pure, qualitative product.



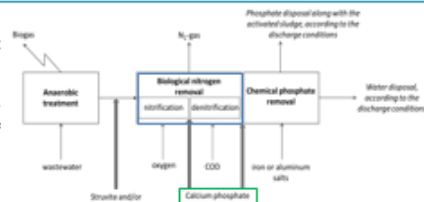
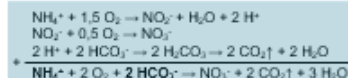
Results:

- Removing all TIC improved recovery of phosphate. In the absence of TIC and starting from pH 8.5, magnesium phosphate precipitated. In the presence of TIC also calcium carbonate seems to precipitate. Increasing the pH with Na_2CO_3 1M invariably led to low phosphate recoveries. The quick formation of soluble complexes as $Ca_2HPO_4CO_3$ and $Ca_2PO_4CO_3$ is presumed (Pan and Darvell, 2010).

- No struvite is precipitating within the absence of ammonium. At pH 8.5, the precipitate appears to be pure calcium phosphate with a good yield of phosphate removal (75%) at a $[Ca^{2+}]/[P]$ ratio of 1.5. Magnesium phosphate precipitation started from pH 10.

Conclusion:

The removal of the buffering compounds ammonium and bicarbonate seems to pave the way to phosphate removal as calcium phosphate at rather low pH levels. The removal of both can be achieved with the biological nitrification process. In that case, the TIC/TAN (Total Ammonium Nitrogen) ratio is of importance:



Methodologies:

- A collected anaerobic treated effluent from a potato processing plant was characterized as follows: pH 7.3; NH_4^+-N 145 mg/L; K^+ 754 mg/L; Ca^{2+} 58 mg/L; Mg^{2+} 55 mg/L; $PO_4^{3-}-P$ 83 mg/L and TIC (Total Inorganic Carbon) 396 mg/L.
- With short batch experiments, the optimal conditions (Ca/P ratio, pH, influencing ions,...) for calcium phosphate precipitation are estimated. Long term experiments are performed on continuously fed and stirred laboratory scale tank reactors.

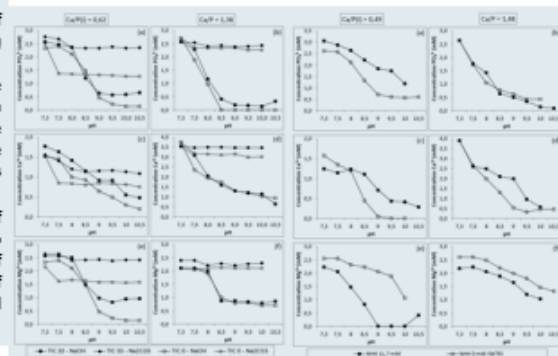


Figure 1 Residual ion concentrations after 1 hour of reaction time when increasing the pH with $NaOH$ 1M or Na_2CO_3 1M of the original the wastewater (see experiment 1, TIC = 33 mM) and after removing TIC (TIC = 0) by aeration under a constant pH; the experiment was carried out without $[Ca^{2+}]/[P]$ ratio = 0.82) and with prior addition of extra Ca^{2+} ions ($[Ca^{2+}]/[P]$ ratio = 1.38).

Figure 2 Residual ion concentrations after 1 hour of reaction time when increasing the pH with $NaOH$ 1M of the wastewater after nitrification (NH_4^+ 0 mM, TIC 9.6 mM) and of the wastewater with a reduced TIC concentration by aeration (NH_4^+ 11.7 mM, 9.6 mM TIC); the experiment was carried out without $[Ca^{2+}]/[P]$ ratio = 0.49) and with prior addition of extra Ca^{2+} ions ($[Ca^{2+}]/[P]$ ratio = 1.48).

It is concluded that the nitrification of anaerobic treated wastewater will result in the precipitation of calcium phosphate with no/lesser struvite and carbonate interferences. Furthermore, smaller volumes of alkali are necessary to achieve the required pH increase in comparison with the currently applied struvite process.

The authors acknowledge financial support through the TET RA project "P-Recovery 2.0" (WT-17066) by VLAIO.

contact:

¹ Laboratory for Microbial and Bio-Chemical Technology, KU Leuven Campus Bruges, 3poortwegstraat 12, 8200 Bruges
² Key Laboratory of Urban Pollutant Conversion, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences
 Prof. Boudewijn Meesschaert (boudewijn.meesschaert@kuleuven.be)

Researchday@Bruges
 16 November 2017

Bijdrage aan Onderzoeksmagazine KULAK-KUL Campus Brugge, The Reviewer (maart 2018)



Struviet bestaat uit magnesium, ammonium en fosfaat; maar volgens Grote Smurf heeft struviet geen grote commerciële waarde, het kan enkel gebruikt worden als meststof en niet als grondstof voor de fosforindustrie. **Calciumfosfaat** is hiervoor wel geschikt, mits het een goede kwaliteit heeft (geen sporen van magnesium, (an)organische koolstof,...).



In labo-reactoren worden de optimale parameters geëvalueerd om calciumfosfaat te vormen. Deze parameters zijn de pH en de concentraties ammonium, magnesium, calcium en anorganische koolstof.

Lang geleden... **Fosfor (P)** is een element dat onder de vorm van fosfaat een belangrijke rol speelt bij de groei van planten zoals groenten en aardappelen. Het wordt ontgonnen uit fosfaatrotsen maar deze zijn eindig en bevinden zich slechts in weinig landen (China, Marokko, VS) ver weg van het smurfendorp. In tegenstelling tot energie, bestaat er geen alternatief voor fosfor: de smurfjes zijn zich bewust van een dreigend fosfaattekort.

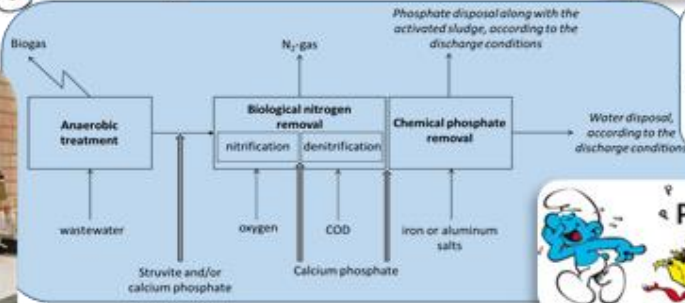
Het afvalwater van de groente- en aardappelverwerkende industrie bevat veel fosfaat. Momenteel wordt fosfaat verwijderd via precipitatie met ijzerchloride, op lange termijn is dit niet houdbaar want de biobeschikbaarheid van dit ijzerhoudend fosfaat voor de planten wordt in vraag gesteld. Een veelbelovende techniek is de recuperatie van fosfaat als struviet ($MgNH_4PO_4 \cdot 6H_2O$).

Ik haat fosfaatproblematiek!

Onze populatie blijft stijgen en dus zijn we genoodzaakt fosfaat terug te winnen uit afvalwater; de mensen noemen dit 'fosfaatrecuperatie', wij zeggen 'fosfaat smurfen'.



Fosfor is vooral van belang in de landbouw voor de productie van kunstmest. Zonder fosfaat, geen voedsel. Ook geen smurfessen!! Slik!



Besluit. Om de kwaliteit van calciumfosfaat te garanderen, wordt deze idealiter geprecipiteerd na de **nitrificatie** waarbij ammonium en een deel van de anorganische koolstof verwijderd worden. Op deze manier wordt de competitie met struviet en kalkneerslagen vermeden.



(TETRA-project Phosphate Recovery 2.0)
 KU Leuven Campus Brugge, Laboratorium Microbiële en Bio-Chemische Technologie
 Annick Monballiu, Karel Ghyselbrecht en Prof. Boudewijn Meesschaert (boudewijn.meesschaert@kuleuven.be)

Algemeen besluit



Algemeen besluit

- Mg-coprecipitatie vooral pH afhankelijk
- Restconcentratie TIC ↓↓
- P-verwijdering na nitrificatie
 - Denitrificatie zorgt voor een laatste zuiveringsstap
- P-verwijdering als END-OF-PIPE proces
 - Bij gecombineerde nitrificatie/denitrificatie systemen
 - Aandacht voor restconcentratie P
- Groot verbruik Ca^{2+} -ionen → parameter TOEGEVOEGDE Ca/P
 - P-verwijdering als CaP op DEELSTROOM (hoge P-concentratie)
- Bij variërende en lagere P-gehalten: biedt SED oplossing?
- Calciumfosfaatverwijdering waardig alternatief voor huidig proces + struviet
 - Cl-lozing
 - Hergebruik precipitatieproduct? (Prayon)

Bedankt voor jullie aandacht!



KU LEUVEN