



Studiedag Phosphate Recovery 2.0

# Selektrodialyse voor fractioneren en concentreren van fosfaat

Karel Ghyselbrecht

Annick Monballiu

Dr. ir. Luc Pinoy

Prof. Dr. ir. Boudewijn Meesschaert

09 juli 2019



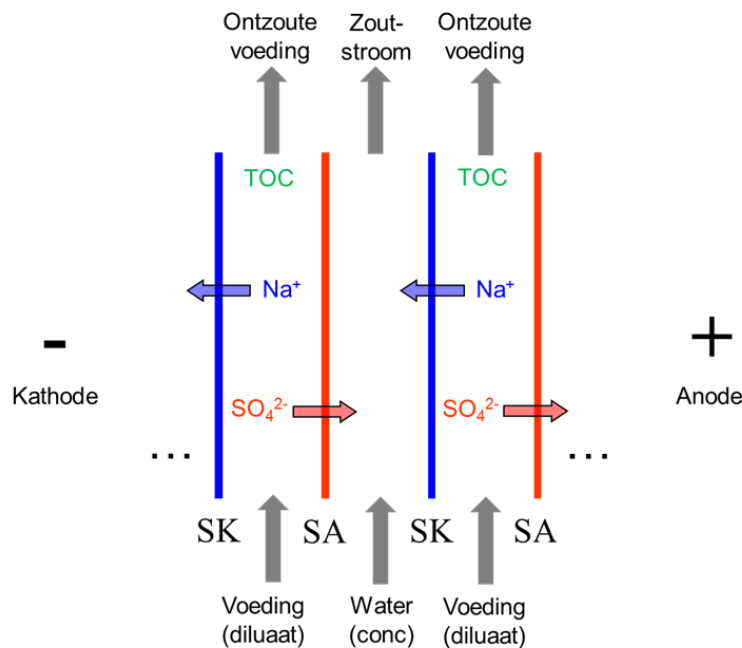
# Inhoudstafel

- Inleiding
- Experimenten op laboratoriumschaal
  - Technologische haalbaarheid (anion)selektrodialyse
  - Screening (standaard) anionuitwisselingsmembranen
  - Biselektrodialyse
  - Tussentijds besluit
- Experimenten op pilotschaal
  - Batchexperimenten: PC-SA vs PC-Acid 100 OT
  - Voorbehandelingen voedingswater (diluaatzijde)
  - Continue experimenten in *feed & bleed* modus
  - Tussentijds besluit
- Economische evaluatie
- Algemeen besluit

# Inleiding

- Principe klassieke ED (2-compartiment-configuratie)

‘ED is een elektrochemische scheidingstechniek waarbij door middel van elektrisch potentiaalverschil en ionuitwisselingsmembranen ionen uit een waterige oplossing gescheiden worden.’

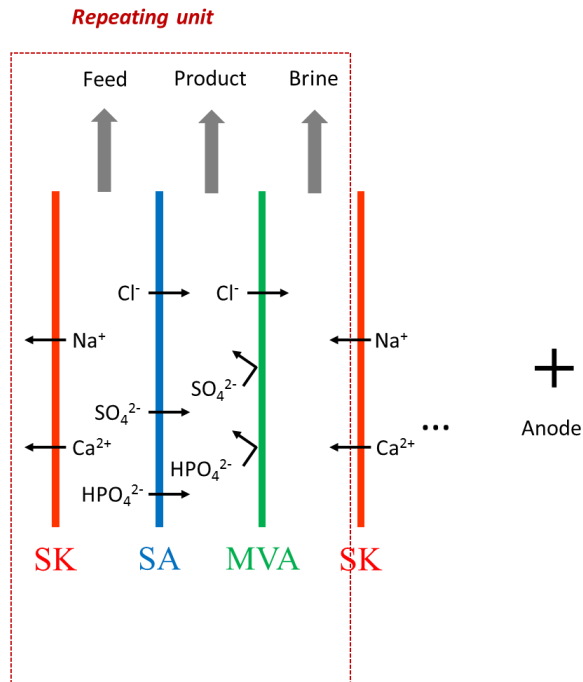


SK = standaard kationuitwisselingsmembraan  
SA = standaard anionuitwisselingsmembraan

- Ontzouten in kader van waterhergebruik
- Scheiding doorvoeren tussen organische en anorganische fractie (zie hiernaast)
- Gebruik maken van monovalent selectieve membranen:
  - Scheiding doorvoeren tussen éénwaardige en meerwaardige ionen

# Inleiding

- Principe anionSED (3-compartiment-configuratie)



- Incorporeren van een extra monovalent selectief anionuitwisselingsmembraan
- Groenteverwerkende bedrijven worden geconfronteerd met wisselende en soms lage concentraties aan fosfaat

→ **Selectief opconcentreren van fosfaat in een productstroom waaruit vervolgens  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  kan neergeslagen worden**

→ **PC-SK: standaard kationuitwisselingsmembraan**

→ **PC-SA: standaard anionuitwisselingsmembraan**

→ **PC-MVA: monovalent selectief anionuitwisselingsmembraan**

# Inleiding

- Principe anionSED (3-compartiment-configuratie)

- **Initiële samenstelling van de vaten**

- Diluaat: anaeroob effluent of genitrificeerd water
- Product en concentraat: NaCl-oplossing

- **Elektroneutraliteit is vereist in elk compartiment**

- Wat met het product?

Aanwezige  $\text{Na}^+$  kan niet weg wegens positief geladen anionuitwisselingsmembranen (PC-SA en PC-MVA). Inkomende anionen ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  en TIC) uit het diluaat door PC-SA zorgen voor migratie van  $\text{Cl}^-$  uit het product door PC-MVA om elektroneutraliteit te handhaven.

- **Na anionSED**

- Diluaat: *water recovery* of te lozen
- Product: fosfaatrijke stroom ( $\geq 50$  ppm P) voor P recovery als  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
- Concentraat: *nutrient recovery* ( $\text{KNO}_3$ )

# Inleiding

## PROJECTVOORSTEL:

- Case 1 = afvalwater van groenteverwerkend bedrijf 1
- Case 2 = afvalwater van groenteverwerkend bedrijf 1
- Case 3 = afvalwater van groenteverwerkend bedrijf 2
- Case 4 = afvalwater van groenteverwerkend bedrijf 2

→ 2 ≠ bedrijven ten tijde van 2 ≠ groenten op zowel labo- als pilotschaal

→ Hoge (> 20 ppm P) en lage (< 20 ppm P) fosfaatconcentratie

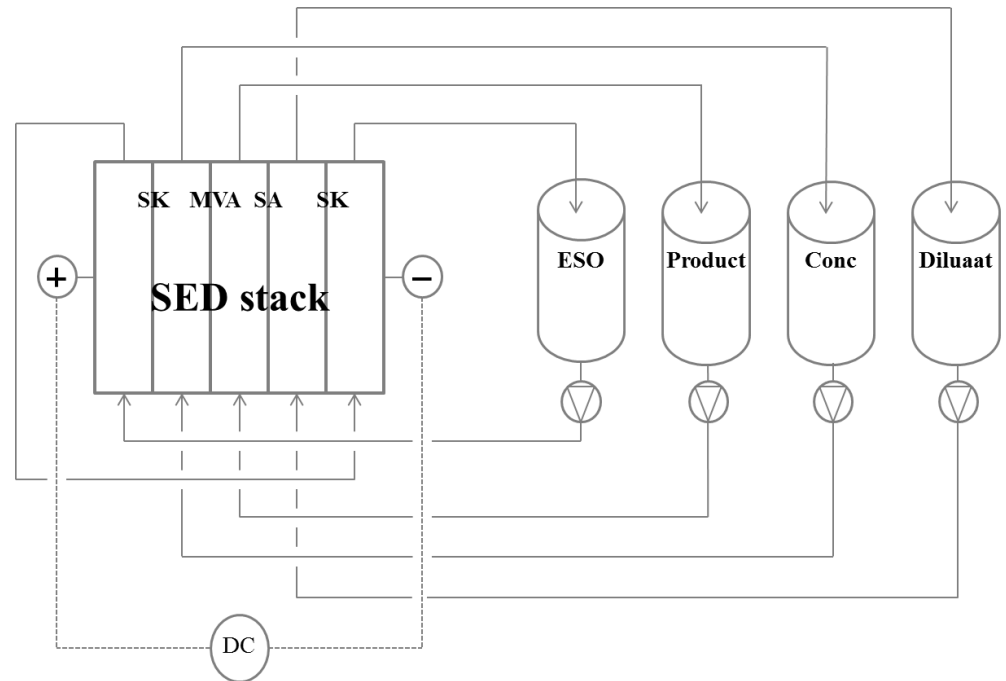


concreet uitgevoerd

- Case 1 = anaeroob effluent van D'Arta (hoge P-concentratie)
- Case 2 = anaeroob effluent van D'Arta (lage P-concentratie)
- Case 3 = genitrificeerd water (door CaP-piloot) van Agristo (Wielsbeke)

# Experimenten op laboratoriumschaal

- Laboratoriumopstelling (3/4-compartiment-configuratie)



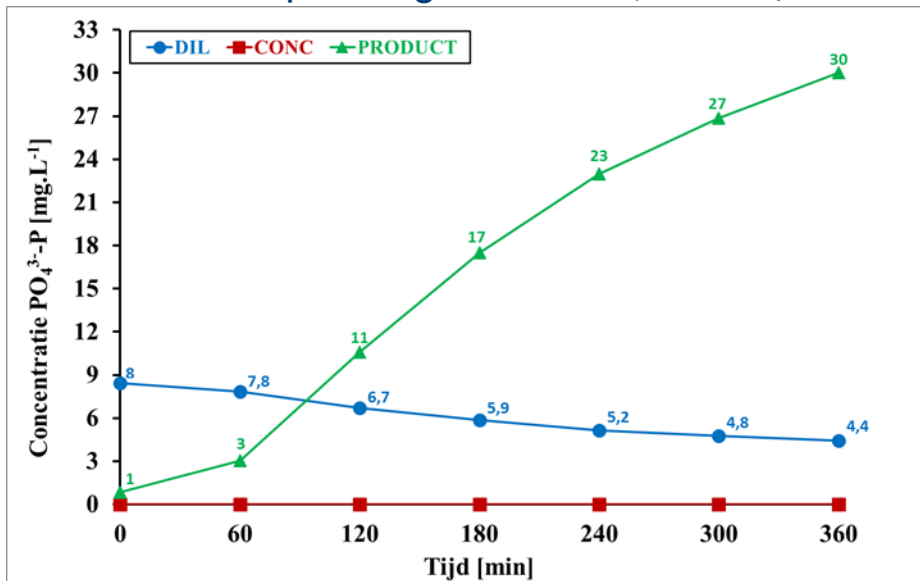
- Batchexperimenten = recirculatie-experimenten (tot ± volledige ontzouting)
- ED64-004 stack (PCA GmbH): actief oppervlak van 1 membraan = 64 cm<sup>2</sup>  
→ 5 celtripletten of 5 celkwartetten

# Experimenten op laboratoriumschaal

- Technologische haalbaarheid (PC-SA/PC-SK/PC-MVA)

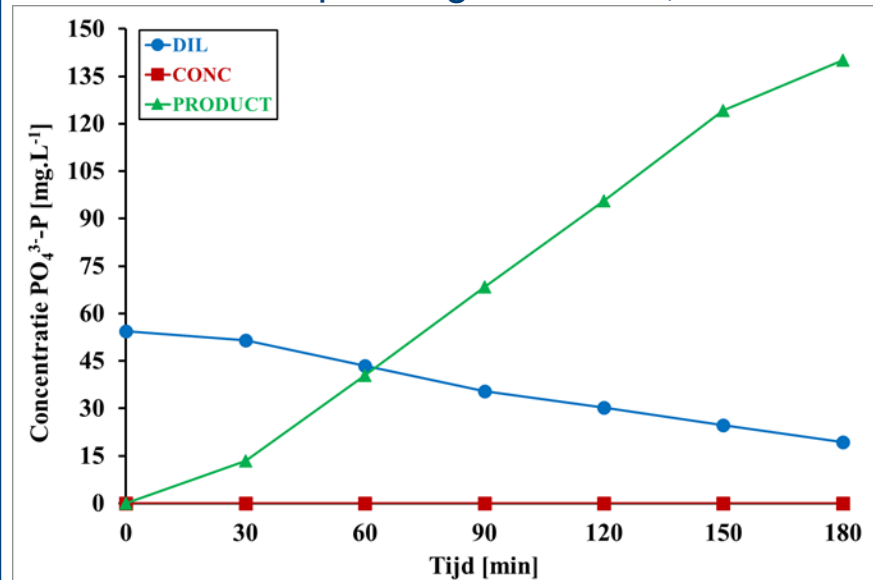
## D'Arta (case 2)

- Diluaat: 8 L gefilterd (25  $\mu\text{m}$ ) anaeroob effluent
- Concentraat: 1 L 0,075 M NaCl
- Product: 1 L 0,15 M NaCl
- Constante spanning van 10 V ( $0,5\text{V}/\text{comp} \cdot 15 + 2,5\text{V}$ )



## Agristo (case 3)

- Diluaat: 4 L genitrificeerd water
- Concentraat: 1 L 0,075 M NaCl
- Product: 1 L 0,15 M NaCl
- Constante spanning van 10 V ( $0,5\text{V} \cdot 15 + 2,5\text{V}$ )





# Experimenten op laboratoriumschaal

- Screening (standaard) anionuitwisselingsmembranen

→ **PC-SA membraan vertoont sterke selectiviteit voor  $\text{Cl}^-$  t.o.v.  $\text{HPO}_4^{2-}$  (= moeizame  $\text{HPO}_4^{2-}$ -migratie doorheen het PC-SA membraan)**

→ Referentie-experiment uitvoeren met PC-SK/PC-MVA/PC-SA (PCA GmbH)

→ PC-SA membraan van PCA GmbH vervangen door andere (standaard) anionuitwisselingsmembranen:

- PC-Acid 100 van PCA GmbH (productie van  $\text{H}_2\text{SO}_4$  met EDBM)

- PC Acid 100 OT van PCA GmbH (betere fosfaatmigratie)

- PC 400 D van PCA GmbH (organische anionen)

- Fumasep FAS-PET-130 van Fumatech GmbH

- AEM Type 1 van Fujifilm

- AEM Type 10 van Fujifilm

Standaard anion-  
membranen

→ Studie uitgevoerd in kader van *case 3* (Agristo)

- Diluaat: **4 L** genitrificeerd water

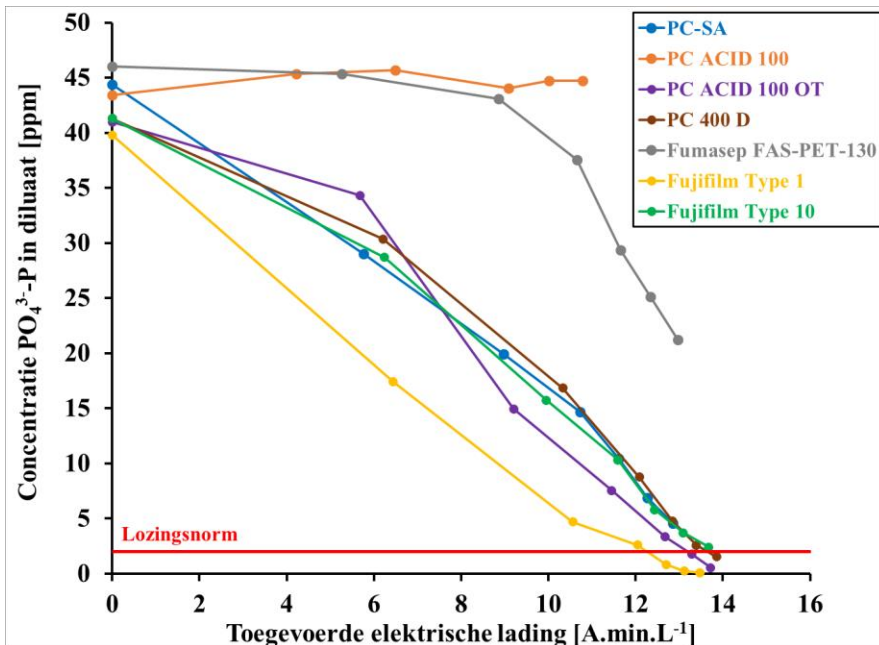
- Concentraat: **1 L** 0,075 M NaCl

- Product: **1 L** 0,15 M NaCl

- Constante spanning van 10 V (0,5 V/comp \* 15 + 2,5 V)

# Experimenten op laboratoriumschaal

- Screening (standaard) anionuitwisselingsmembranen



→ Uitzetten i.f.v. lading omdat stroomsterkteverloop / initiële conc verschillend zijn

→ Hoe steiler de helling, hoe efficiënter het proces!

→ **Sterkste daling fosfaatconcentratie:**  
**Fuji Type 1 > PC Acid 100 OT > PC 400 D > Fuji Type 10 > PC-SA**

Uitgetest membraan	Concentratie $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ [ppm] t = 0 min	Concentratie $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ [ppm] t = 180 min	Daling [%]
PC-SA (referentie)	44	4,6	89,7
PC ACID 100	43	43	0,0
PC ACID 100 OT	41	0,6	98,7
PC 400 D	41	1,5	96,3
Fumatech FAS-PET-130	46	21	53,9
Fujifilm Type 1	40	0,1	99,8
Fujifilm Type 10	41	2,4	94,2

# Experimenten op laboratoriumschaal

- Biselektrodialyse

- Opgenomen in projectvoorstel

- Studie uitgevoerd in kader van case 3 (Agristo)

- Combinatie van anion- en kationSED (4-compartiment-configuratie)

- **Simultaan fractioneren en concentreren van  $\text{HPO}_4^{2-}$  ( $\text{Ca}^{2+}$ ) in anion (kation)product**

- **Kunnen combineren anion- en kationproduct:  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$**

Gebruikte membranen (PCA GmbH):

- **PC-SK: standaard kationuitwisselingsmembraan**

- **PC-SA: standaard anionuitwisselingsmembraan**

- **PC-MVA: monovalent selectief anionuitwisselingsmembraan**

- **PC-MVK: monovalent selectief kationuitwisselingsmembraan**

Omstandigheden referentie-experiment:

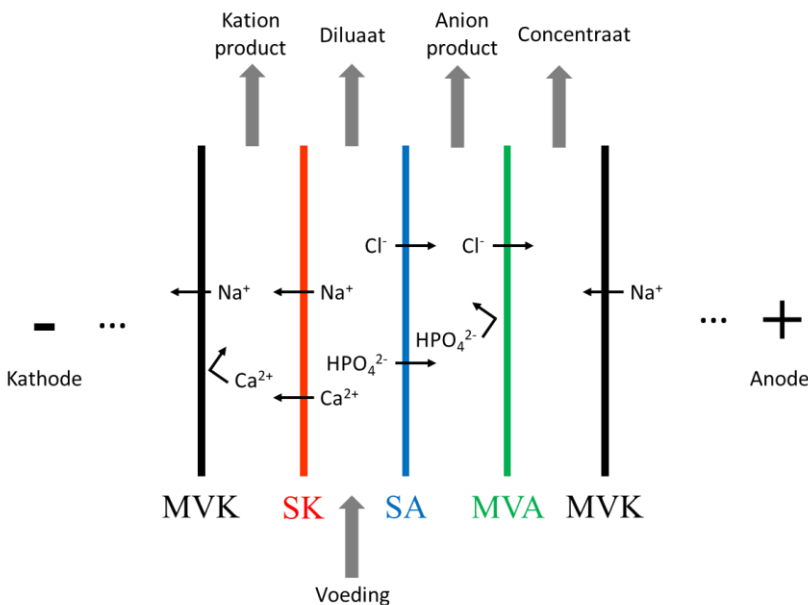
- Diluaat: 4 L genitriciseerd water

- Concentraat: 1 L 0,05 M NaCl

- Anion- en kationproduct: 1 L 0,05 M NaCl

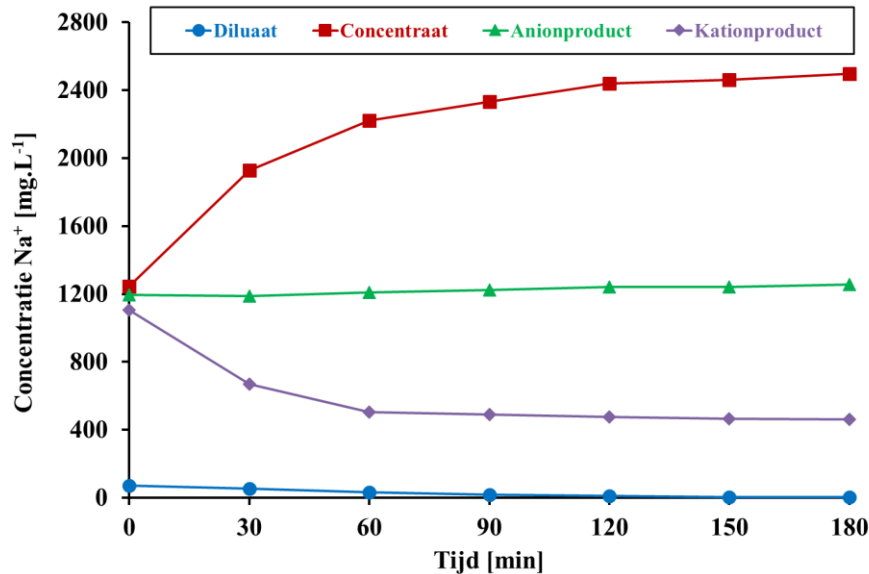
- Constante spanning van 12,5 V

(= 0,5 V/comp \* 20 + 2,5 V)



# Experimenten op laboratoriumschaal

- Biselektrodialyse; referentie-exp:  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$



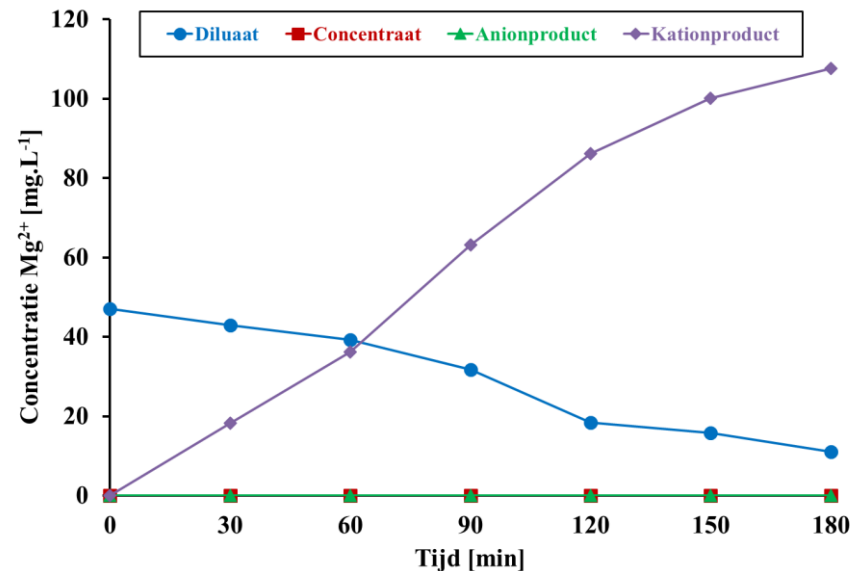
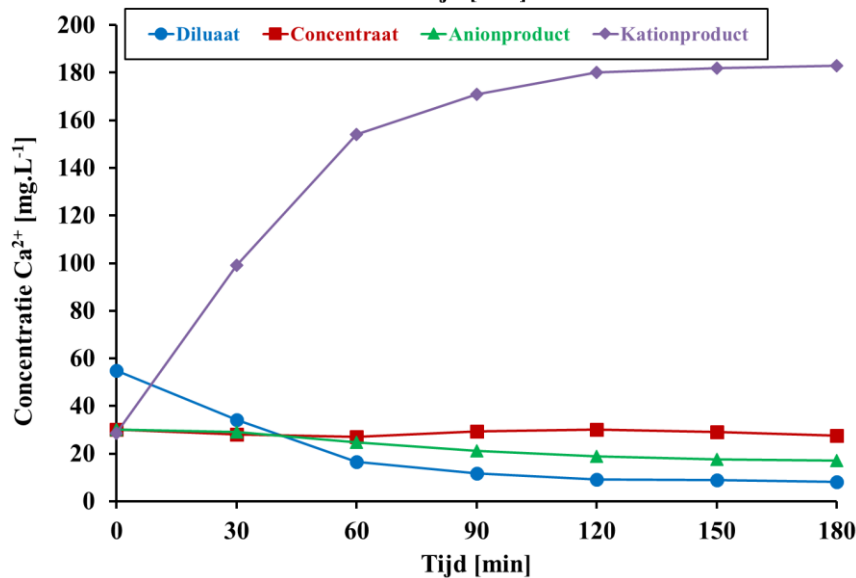
## - $\text{Na}^+$ :

- Migreert uit diluaat (door PC-SK) naar kationproduct
- Migreert uit kationproduct (door PC-MVK) naar concentraat om elektroneutraliteit te handhaven
- Blijft in anionproduct (geflankeerd PC-SA en PC-MVA)

## - $\text{Ca}^{2+}$ en $\text{Mg}^{2+}$ :

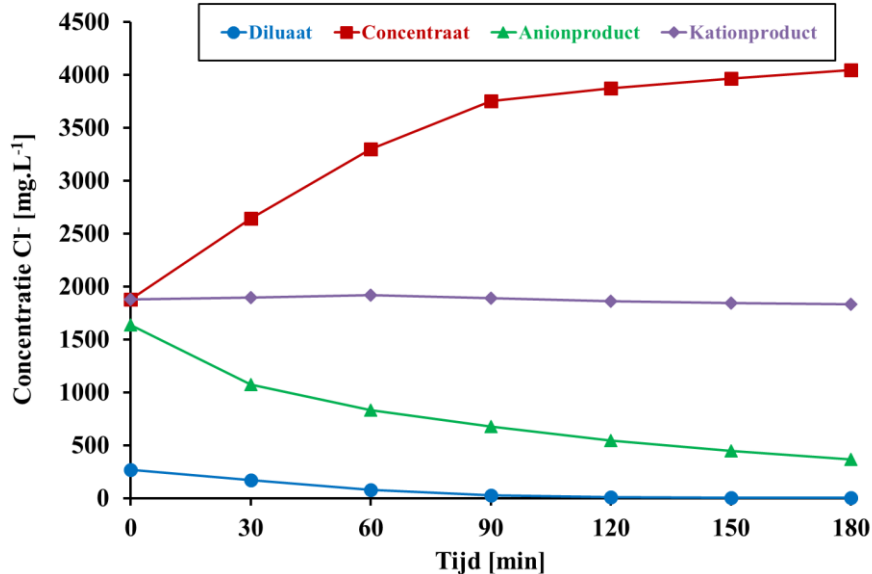
- Migreren uit diluaat (door PC-SK) naar kationproduct waar ze tegengehouden worden door PC-MVK

### → Co-precipitatie van $\text{Mg}^{2+}$ -zouten



# Experimenten op laboratoriumschaal

## • Biselektrodialyse; referentie-exp: $\text{Cl}^-$ , $\text{PO}_4^{3-}$ , TIC



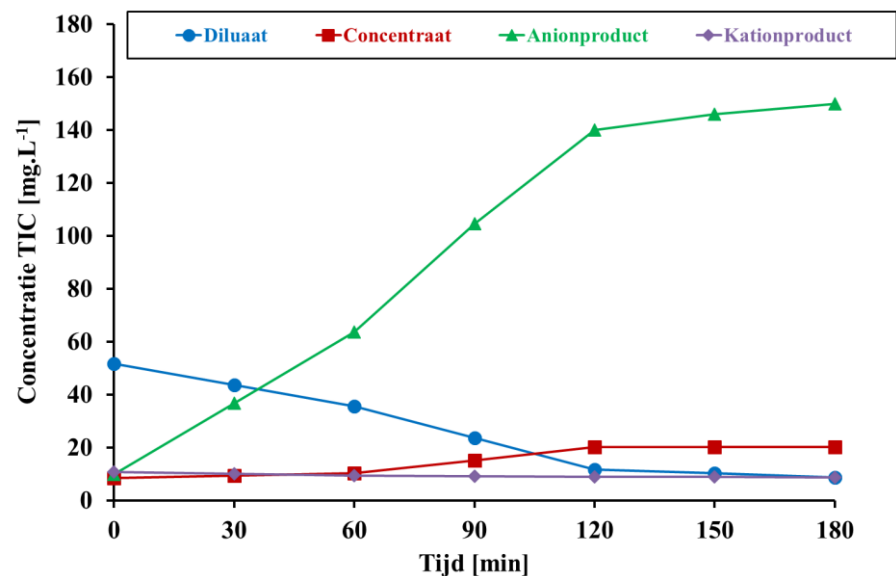
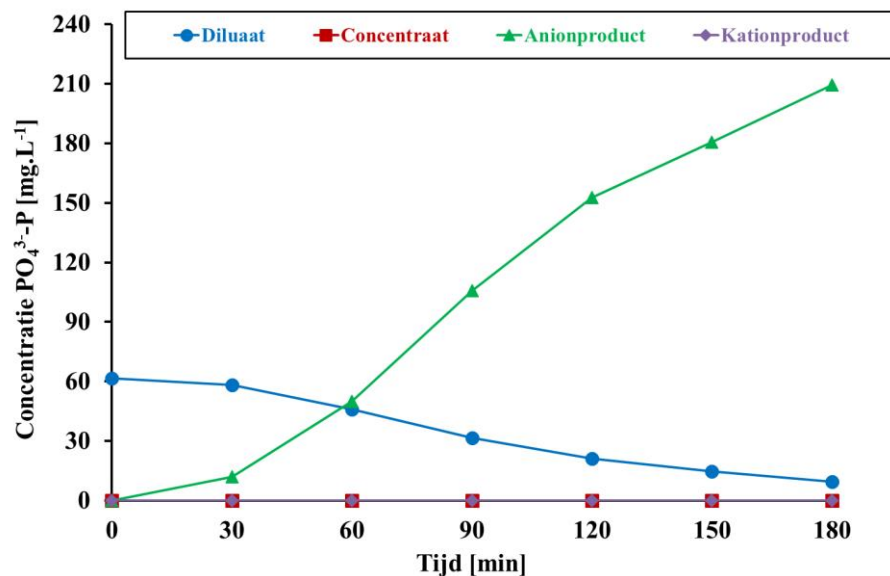
### - $\text{Cl}^-$ :

- Migreert uit diluaat (door PC-SA) naar anionproduct
- Migreert uit anionproduct (door PC-MVA) naar concentraat om elektroneutraliteit te handhaven
- Blijft in kationproduct (geflankeerd PC-SK en PC-MVK)

### - $\text{PO}_4^{3-}$ en TIC:

- Migreren uit diluaat (door PC-SA) naar anionproduct waar ze tegengehouden worden door PC-MVA

→ **Co-precipitatie van  $\text{CO}_3^{2-}$ -zouten**



# Experimenten op laboratoriumschaal

- Tussentijds besluit

- **Selektrodialyse**

- Ionische sterkte (Cl-gehalte) van het productcompartiment dient voldoende hoog te zijn om migratie van fosfaat door PC-MVA membraan naar concentraat te vermijden.

- Fosfaat wordt verwijderd uit het anaeroob effluent/genitrificeerd water (diluaat) – zelfs tegen sterke concentratiegradiënt in – en komt terecht in product waarbij 50 ppm  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  vlot haalbaar is.

- PC-SA membraan vertoont sterke selectiviteit voor  $\text{Cl}/\text{NO}_3^-$  t.o.v.  $\text{HPO}_4^{2-}$

- **Screeningsonderzoek**: Fujifilm Type 1 > PC-Acid 100 OT > PC-SA

- Tijdens kortlopende batchexperimenten: geen indicaties van *scaling* en/of *(bio)fouling* want drukvallen over de verschillende circuits bleven constant.

- 2 Ma-proeven uitgevoerd in kader van SED-experimenten op laboratoriumschaal:

- D. Carron, “Reductie van het chlorideverbruik bij selektrodialyse van fosfaat uit het afvalwater van de groenteverwerkende industrie”, KU Leuven, Technologicampus Gent, 2018.

- A. Jongbloet, “Invloed van het anionuitwisselingsmembraan op de migratie van fosfaationen bij selektrodialyse”, KU Leuven, Technologicampus Gent, 2019.

# Experimenten op laboratoriumschaal

- Tussentijds besluit

- **Biselektrodialyse**

- Simultaan fractioneren en concentreren van  $\text{HPO}_4^{2-}$  in anionproduct en  $\text{Ca}^{2+}$  in kationproduct is technologisch haalbaar.

- Combineren beide productstromen leidt idealiter tot  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

- MAAR: aanwezigheid van TIC ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) en  $\text{Mg}^{2+}$  zal leiden tot coprecipitatie van  $\text{CaCO}_3$  en  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$

- **Dubbel voordeel van biselektrodialyse**:

- Ionen die aanleiding kunnen geven tot *scaling* ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  en  $\text{HPO}_4^{2-}$ ) worden maximaal uit 'elkaar getrokken'.

- Concentraat, bestaande uit monovalente anionen en kationen, kan gerecirculeerd worden naar de productstromen om chlorideverbruik te beperken.

- 1 Ma-proef uitgevoerd in kader van BiSED-experimenten op laboratoriumschaal:

- P. Joos, "Biselektrodialyse als voorbehandeling bij calciumfosfaatprecipitatie", KU Leuven, Technologicampus Gent 2019.



# Experimenten op pilotschaal

- Pilootopstelling (2/3-compartiment-configuratie)



- Batchexperimenten of continue experimenten (*feed & bleed*)
- EDQ 380 stack (PCA GmbH): actief oppervlak van 1 membraan = 380 cm<sup>2</sup>  
→ 20 celtripletten

[Verhouding membraanopp piloot/lab:  $(20 \times 0,038) / (5 \times 0,0064) = 23,75$ ]



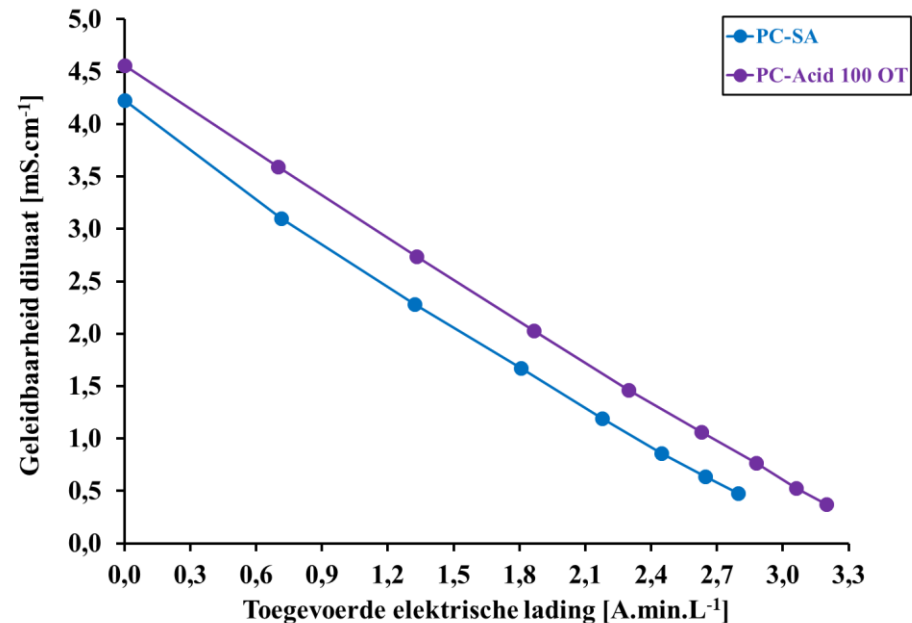
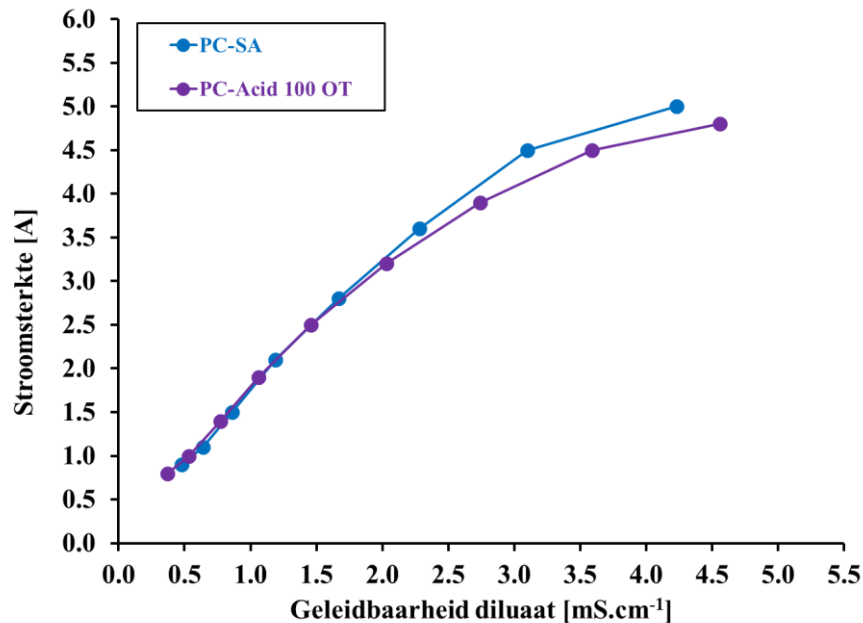
# Experimenten op pilotschaal

- Batchexperimenten: PC-SA versus PC-Acid 100 OT

→ In navolging van het screeningsonderzoek op laboschaal worden ook op pilotschaal 2 types anionuitwisselingsmembranen van PCA GmbH onderzocht.

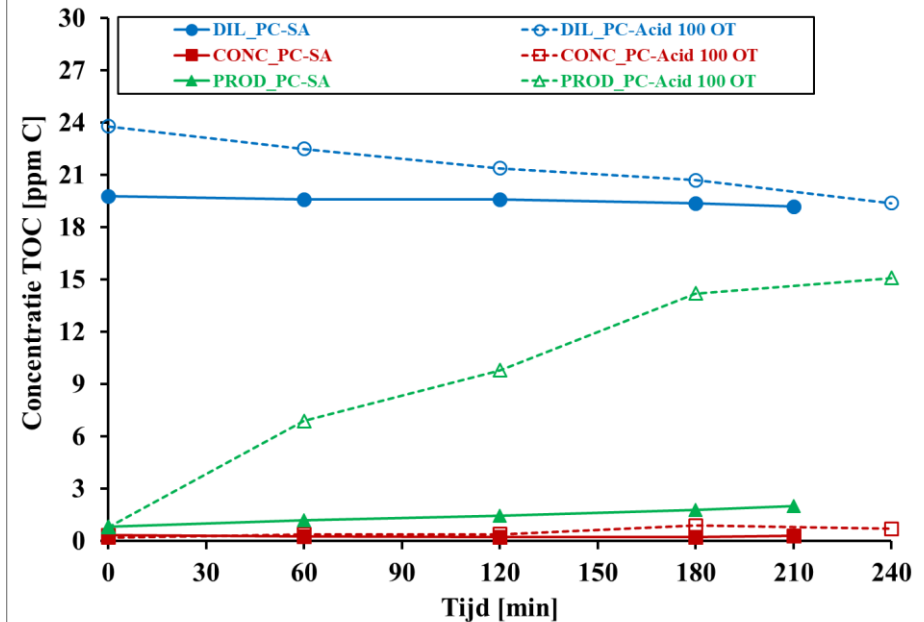
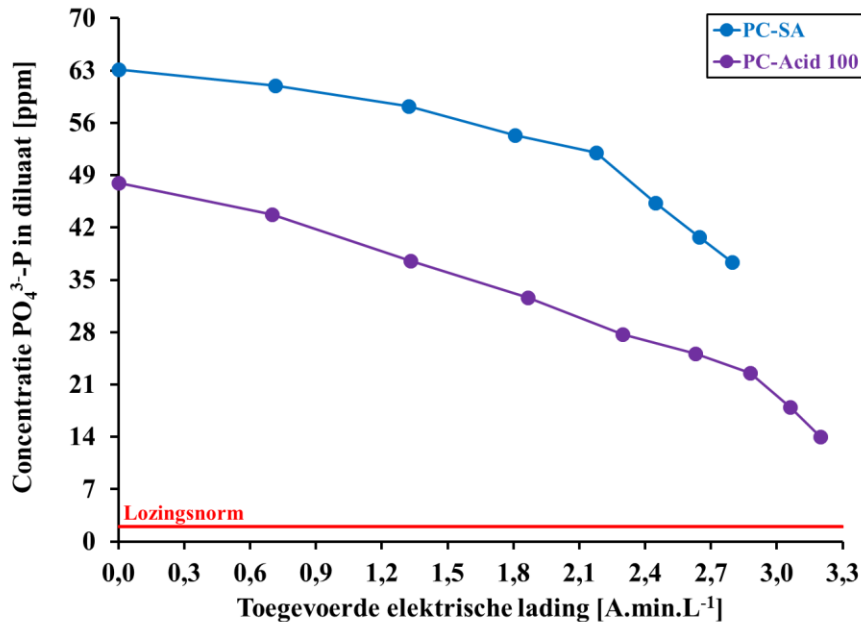
→ Batchexperimenten uitgevoerd in kader van case 3 (Agristo)

- Diluaat: **200 L** genitrificeerd water
- Concentraat: **200 L** 0,075 M NaCl
- Product: **50 L** 0,15 M NaCl
- Constante spanning van 25 V (~ 0,5 V/compartiment)



# Experimenten op pilotschaal

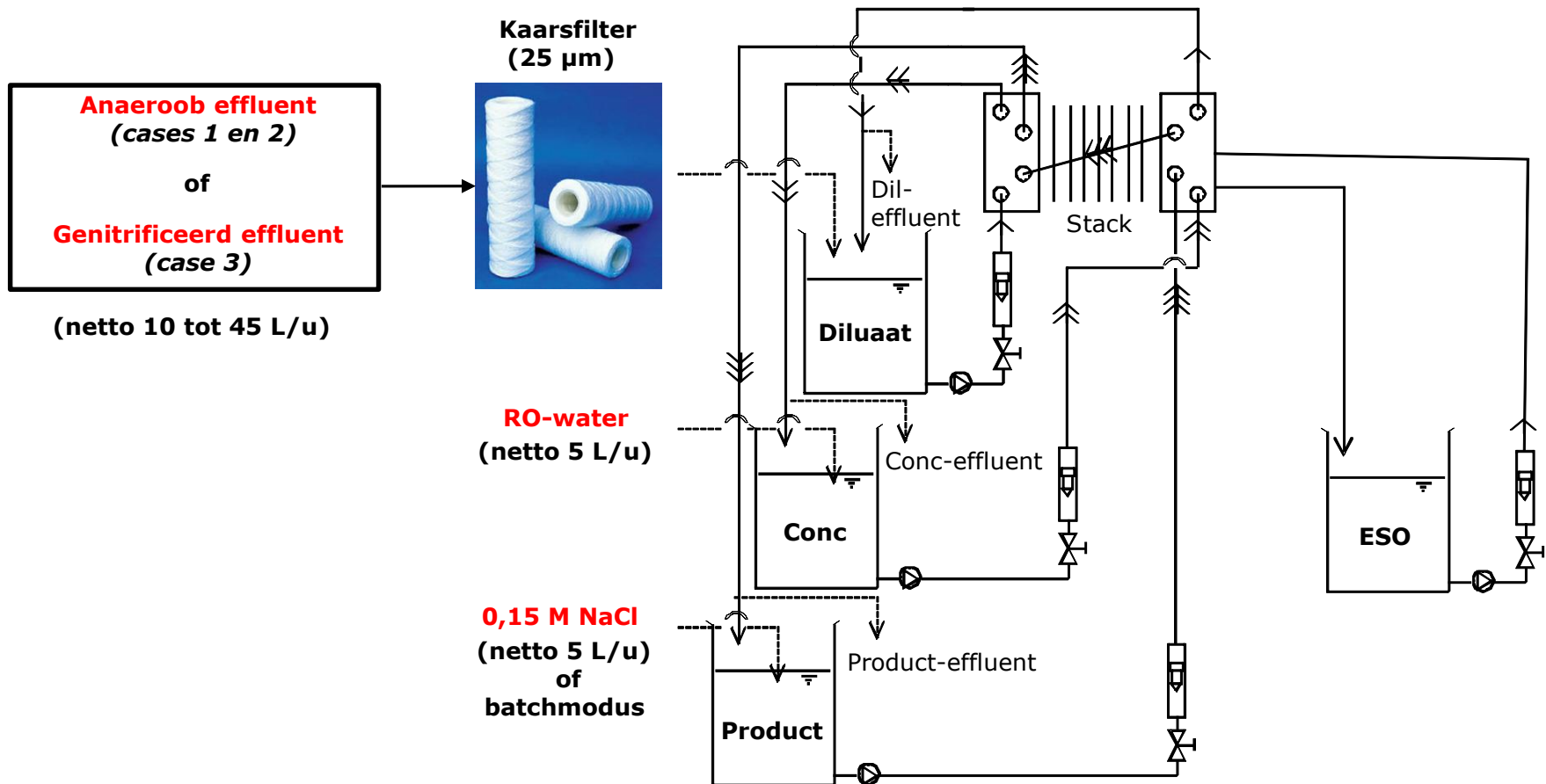
- Batchexperimenten: PC-SA versus PC-Acid 100 OT



- Vlottere fosfaatverwijdering uit diluaat met PC-Acid 100 OT
  - Bevestiging batchexperimenten laboratoriumschaal
- Tevens vlottere TOC-migratie uit diluaat naar product met PC-Acid 100 OT
  - TOC is negatief geladen
  - Grotere poriegrootte?

# Experimenten op pilotschaal

- Continue experimenten: *feed & bleed* principe



# Experimenten op pilotschaal

- Voorbehandelingen voedingswater (diluaatzijde)

1. 'Ruw' anaeroob effluent (*case 1*) → duur experiment: **0,5 dagen**

→ Verstopping kaarsfilter VOOR diluaatcircuit



2. Voorbehandeld anaeroob effluent (*cases 1 en 2*) → duur experiment: **7 dagen**

↳ Bezinkingsstap + zelfreinigende kaarsfilter van 100 µm



- Verstopping kaarsfilter VOOR en OP diluaatcircuit
- Slijmlaag op wand diluaatvat  
~ *biofouling*

# Experimenten op pilotschaal

- Voorbehandelingen voedingswater (diluaatzijde)

3. Nitrificeren m.b.v. P-piloot (case 3) → duur experiment: 7 dagen

→ 'Polishing' effect →

→ Reductie van TIC t.g.v. nitrificatiereactie



➤ TIC reductie van  $86 \pm 6\%$ :  $693 \pm 181 \rightarrow 96 \pm 32$  ppm C

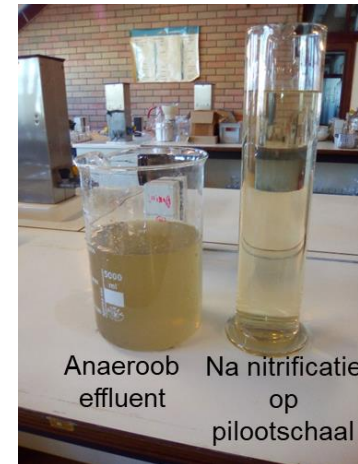
➤ Positief met oog op toekomstige precipitatiestap van fosfaat uit producteffluent

→ Reductie van TOC

➤ TOC reductie van  $83 \pm 9\%$ :  $207 \pm 71 \rightarrow 36 \pm 13$  ppm C

➤ Positief met oog op eventuele *fouling* omwille van geladen organica

→ Verstopping kaarsfilter op diluaatcircuit + slijmlaag op wand diluaatvat ~ *biofouling*  
→ T.g.v. steeds opnieuw recirculeren van hoofdzakelijk dezelfde (niet-steriele) vloeistof over de stack



# Experimenten op pilotschaal

- Voorbehandelingen voedingswater (diluaatzijde)

## 4. Ultrafiltratie + UV-C desinfectie (case 3) → duur experiment: 14 dagen

→ Ultrafiltratie op het genitrificeerde water

- Verdere TOC reductie van  $42 \pm 11\%$
- Noodzakelijk voor efficiënte UV-C desinfectie

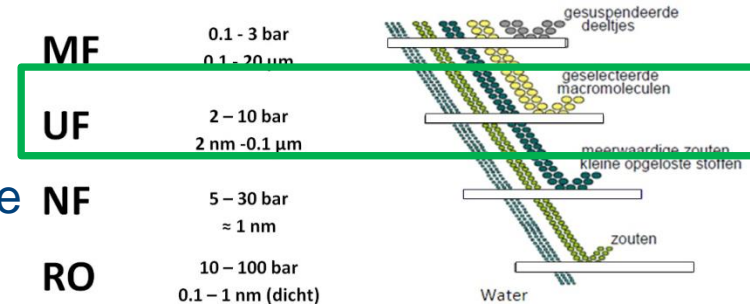
→ UV-C desinfectie (100-280 nm)

- Deze dodelijke UV-straling wordt volledig door atmosfeer tegengehouden
- Blootstelling micro-organisme aan UV-C: ~~celdeling en dus vermenigvuldiging~~
- Geïnstalleerd op IBC met UF-filtraat (voeding diluaat) en diluaatvat zelf
- UV-C filter voor vijvers:



→ Geen 'slijmlaag' vastgesteld op de wand van het diluaatvat ~ ~~biofouling~~

→ *Fouling* omwille van (negatief) geladen organica



# Experimenten op pilotschaal

- Continue experimenten in *feed & bleed* modus

## → DOELSTELLINGEN

1. Via 'gemiddelde' settings aantonen dat we kunnen ontzouten (diluaatzijde) EN fosfaat kunnen fractioneren en opconcentreren (productzijde). Beide simultaan echt overtuigend doen zal met pilootopstelling (vanwege beperkt membraanoppervlak) niet lukken.
2. Intentie om stabiele (*steady state*) situatie te bereiken en vervolgens zo lang mogelijk te blijven 'draaien'. Dit moet zich – na verloop van tijd – vertalen in stabiele profielen.
  - Belangrijk aspect hierbij is het gedrag van TOC. Indien er zich een *fouling* laag ontwikkelt zal dit aanleiding geven tot een toenemende weerstand (zowel elektrisch als hydraulisch).

# Experimenten op pilotschaal

- Continue experimenten in *feed & bleed* modus  
→ **Exemplarisch voorbeeld van case 1 (D'Arta) – 5<sup>de</sup> run**

## 1. Initiële samenstelling van de ≠ vaten

- Diluaat: 200 L voorbehandeld anaeroob effluent (gefilterd over 25 µm)
- Product: 200 L 0,15 M NaCl
- Concentraat: 200 L 0,075 M NaCl
- ESO: 100 L 0,5 M  $\text{NaNH}_2\text{SO}_3$

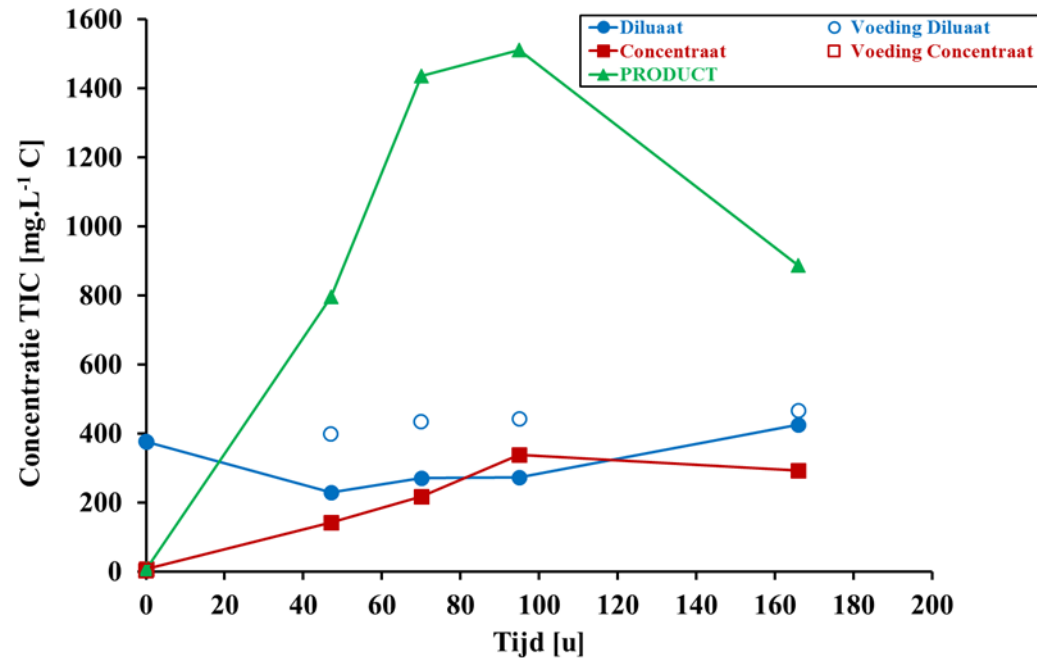
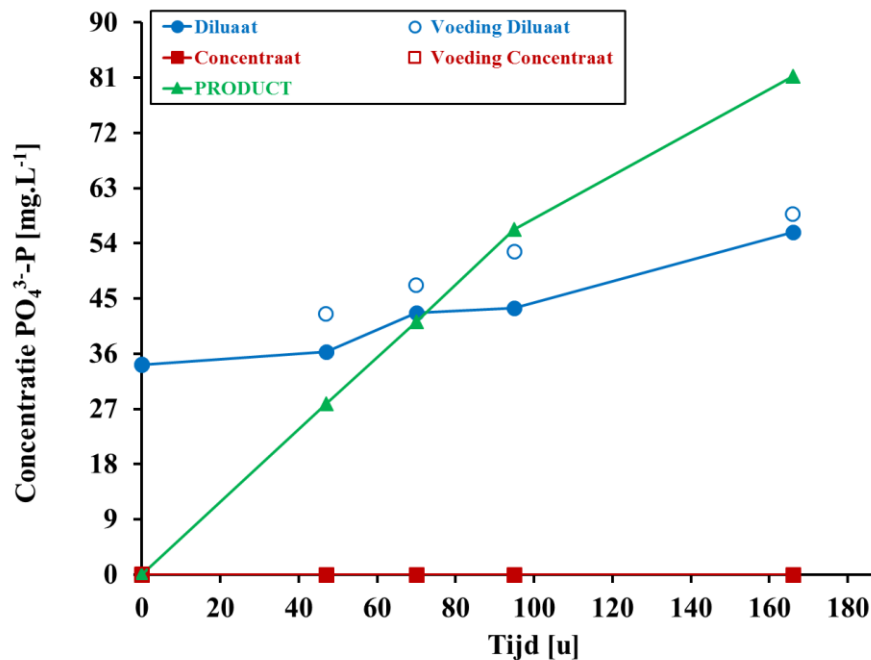
## 2. *Feed & bleed* modus

- Qua diluaat: verversen met anaeroob effluent → **20 L/u netto**
- Qua product: mikken op opconcentreren van  $\text{PO}_4^{3-}$  → **batchmodus**
- Qua concentraat: verversen met RO-water → **5 L/u netto**
- Membraancombinatie: PC-SA/PC-SK/PC-MVA
- Dubbel setpoint: 30 V / 6 A (158 A/m<sup>2</sup>)



# Experimenten op pilotschaal

- Continue experimenten in *feed & bleed* modus
  - **Exemplarisch voorbeeld van case 1 (D'Arta) – 5<sup>de</sup> run**
  - Concentratieprofielen van fosfaat en TIC



- Beperkte ontzouting
- Opconcentreren in product (batchmodus)
- Geen detectie in concentraat

- Initiële toename TIC in product (dus bij  $PO_4^{3-}$ )
- Na 100 u: daling TIC in product (handhaven elektroneutraliteitseis)

→ Na ± 7 dagen: max. haalbaar diluaatdebiet = 150 L.u<sup>-1</sup>  
→ Toename van hydraulische weerstand ~ (bio)fouling

# Experimenten op pilotschaal

- Continue experimenten in *feed & bleed* modus

→ Samenvatting van de D'Arta-cases (uitgevoerd in 2018)

→ Vgl ontzoutingsgraden **run 2-4 (case 2)** vs **run 5 (case 1)** vs **run 6 (case 1)**

	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6
Nettodebiet diluaat	<b>45 L/u</b>	<b>45 L/u</b>	<b>45 L/u</b>	<b>20 L/u</b>	<b>10 L/u</b>
Voeding diluaat (= anaeroob effluent)	± 4 mS/cm	± 4,3 mS/cm	± 4,7 mS/cm	± 6,4 mS/cm	± 6,1 mS/cm
	± 10 mg/L P	± 5 mg/L P	± 5 mg/L P	± 35 mg/L P	± 43 mg/L P
Gemiddelde ontzouting <b>(geleidbaarheid)</b>	34 %	29 %	29 %	44 %	73 %
Gemiddelde ontzouting <b>(fosfaat)</b>	8 %	11 %	8 %	14 %	30 %

Zelfde F&B-instellingen bij runs 2-4 resulteren in analoge resultaten

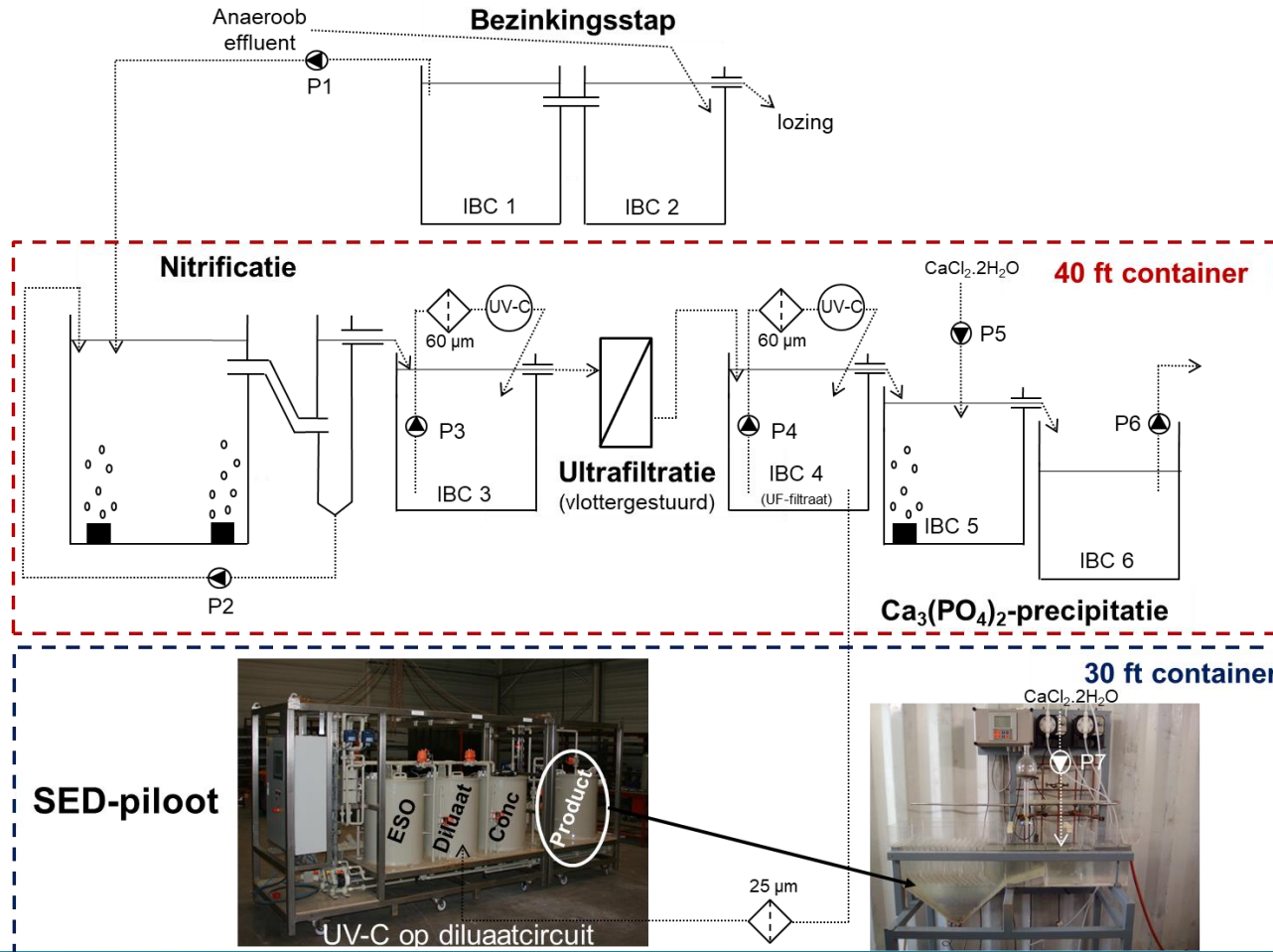
Lager nettodebiet bij run 5 resulteert in hogere ontzoutingsgraad

Lager nettodebiet bij run 6 resulteert in nog hogere ontzoutingsgraad

→ Moeizame fosfaatmigratie uit voeding (doorheen PC-SA)

# Experimenten op pilotschaal

- Continue experimenten in *feed & bleed* modus  
→ 4<sup>de</sup> run van case 3 (Agristo)



# Experimenten op pilotschaal

- Continue experimenten in *feed & bleed* modus  
→ **4<sup>de</sup> run van case 3 (Agristo)**

## 1. Initiële samenstelling van de ≠ vaten

- Diluaat: 200 L UF-filtraat (genitrificeerd water) door kaarsfilter 25  $\mu\text{m}$
- Product: 50 L 0,15 M NaCl
- Concentraat: 200 L 0,075 M NaCl
- ESO: 100 L 0,5 M  $\text{NaNH}_2\text{SO}_3$

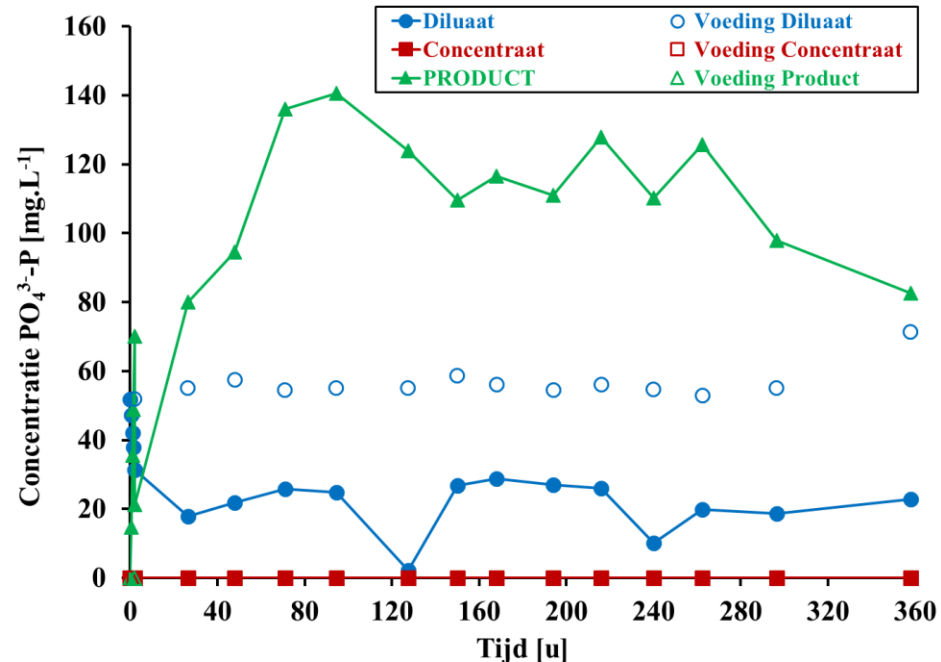
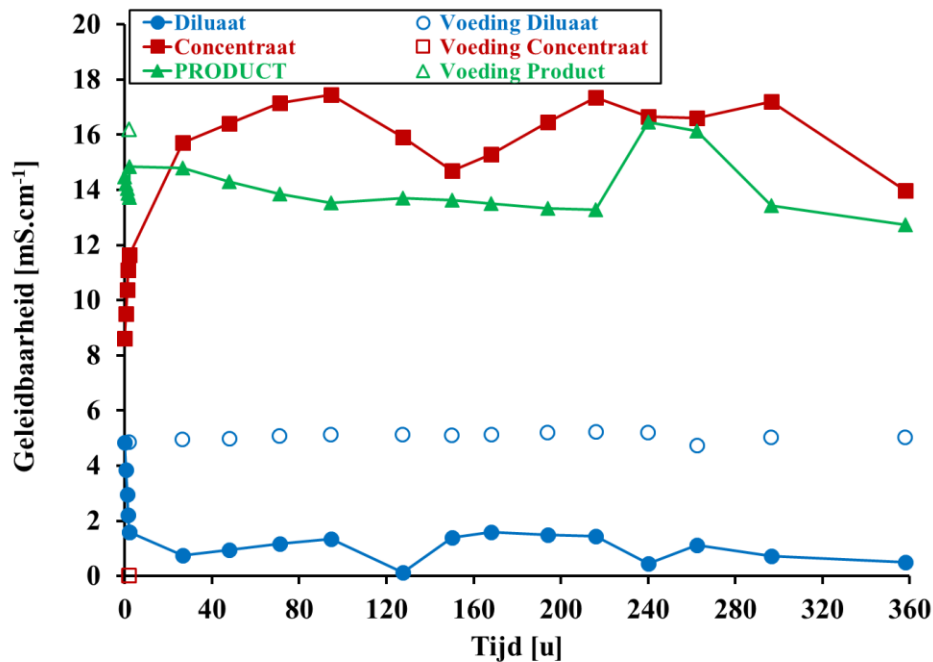
## 2. *Feed & bleed* modus

- Qua diluaat: verversen met UF-filtraat → **20 L/u netto**
- Qua product: verversen met 0,15 M NaCl → **5 L/u netto**
- Qua concentraat: verversen met RO-water → **5 L/u netto**
- Membraancombinatie: PC-Acid 100 OT/PC-SK/PC-MVA
- Dubbel setpoint: 25 V / 6 A (158 A/m<sup>2</sup>)

# Experimenten op pilotschaal

- Continue experimenten in *feed & bleed* modus  
→ 4<sup>de</sup> run van case 3 (Agristo)

→ Profielen van geleidbaarheid en fosfaat



- Gemiddeld 80% ontzouting aan diluaatzijde
- Geleidbaarheid product quasi constant
- Geleidbaarheid concentraat neemt toe

- Gemiddeld 60% ontzouting aan diluaatzijde
- Ontzouting tegen concentratiegradiënt
- Geen detectie in conc

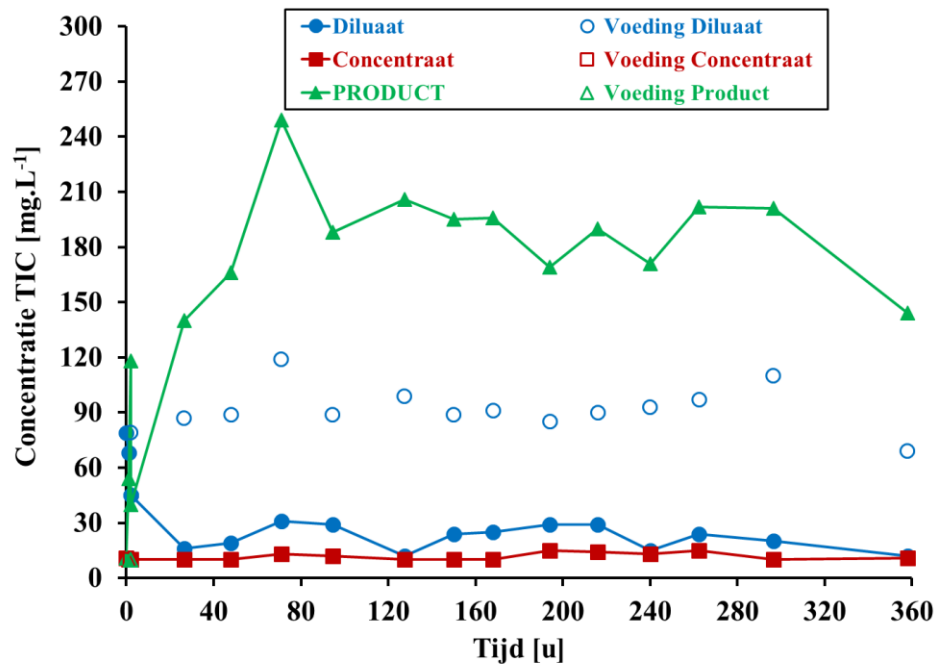
→ Na ± 14 dagen: max. haalbaar diluaatdebiet = 150 L.u<sup>-1</sup>

→ Toename van hydraulische weerstand ~ fouling

# Experimenten op pilotschaal

- Continue experimenten in *feed & bleed* modus  
→ **4<sup>de</sup> run van case 3 (Agristo)**

→ Profielen van TIC



- TIC accumuleert in product
- pH product = ± 11  
→ TIC komt voor als  $\text{CO}_3^{2-}$

- *Bleed* product ( $5 \text{ L.u}^{-1}$ ) wordt gevoed aan lamellenseparator waaraan  $\text{CaCl}_2$  wordt gedoseerd
- 98% P-verwijdering, maar ook TIC-reductie  
→ Co-precipitatie van  $\text{CaCO}_3$
- Analyse gevormd precipitaat  
→ Ionanalyse

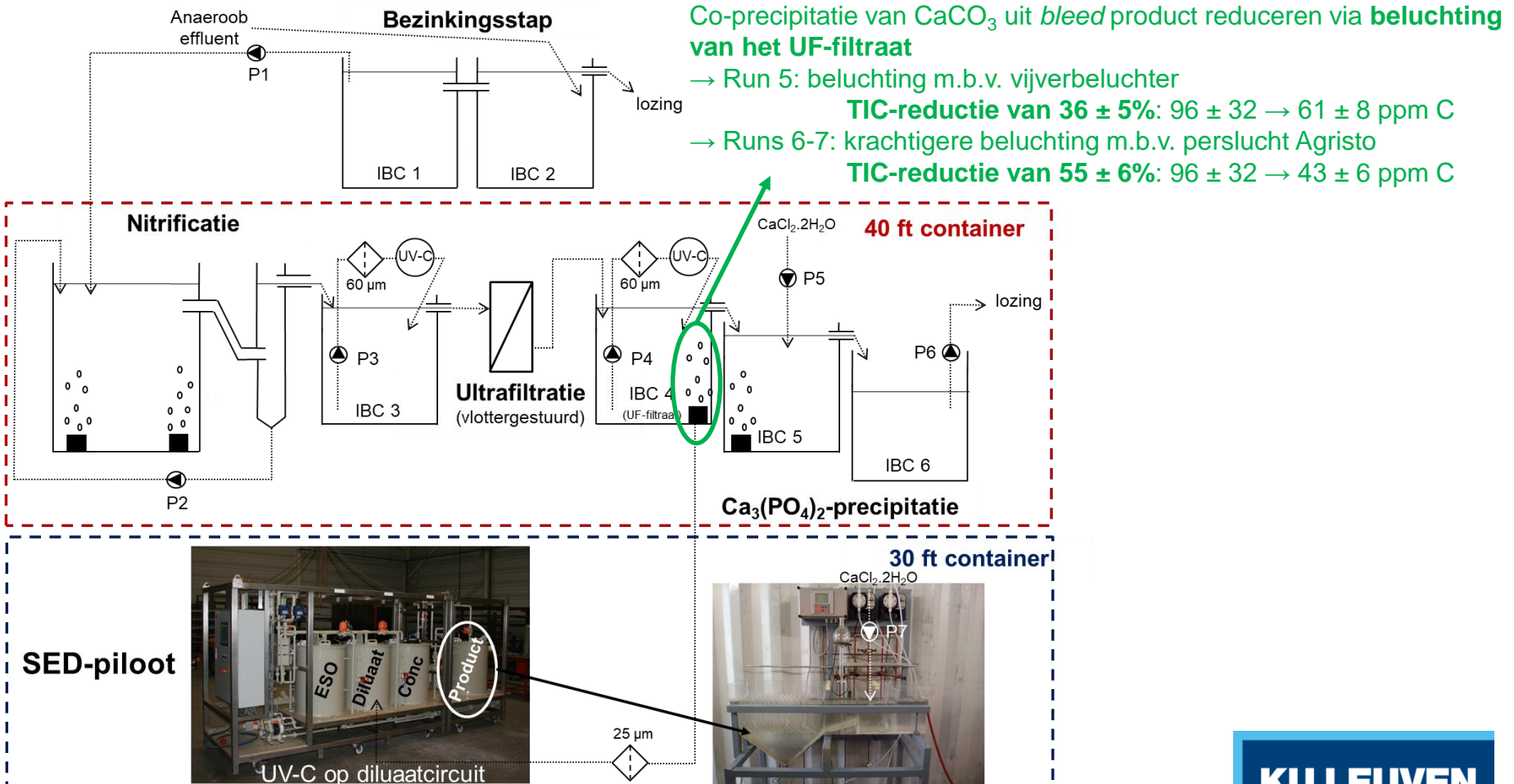
## Precipitaat (molaire verhouding)

Ca	Mg	P	K
2,31	-	1,00	-

# Experimenten op pilotschaal

- Continue experimenten in *feed & bleed* modus

## → Runs 5-6-7 van case 3 (Agristo)



Co-precipitatie van CaCO<sub>3</sub> uit *bleed* product reduceren via **beluchting van het UF-filtraat**

→ Run 5: beluchting m.b.v. vijverbeluchter

**TIC-reductie van 36 ± 5%: 96 ± 32 → 61 ± 8 ppm C**

→ Runs 6-7: krachtigere beluchting m.b.v. perslucht Agristo

**TIC-reductie van 55 ± 6%: 96 ± 32 → 43 ± 6 ppm C**

# Experimenten op pilotschaal

- Continue experimenten in *feed & bleed* modus  
→ **Runs 5-6-7 van case 3 (Agristo)**

## 1. Initiële samenstelling van de ≠ vaten

- Diluaat: 200 L UF-filtraat (genitrificeerd water) door kaarsfilter 25  $\mu\text{m}$
- Product: 50 L 0,15 M NaCl
- Concentraat: 200 L 0,075 M NaCl
- ESO: 100 L 0,5 M  $\text{NaNH}_2\text{SO}_3$

## 2. *Feed & bleed* modus

- Qua diluaat: verversen met UF-filtraat → **20 L/u netto**
- Qua product: verversen met 0,15 M NaCl → **5 L/u netto**
- Qua concentraat: verversen met RO-water → **5 L/u netto**
- Membraancombinatie: PC-Acid 100 OT/PC-SK/PC-MVA
- Dubbel setpoint: 25 V / 6 A (158 A/m<sup>2</sup>)

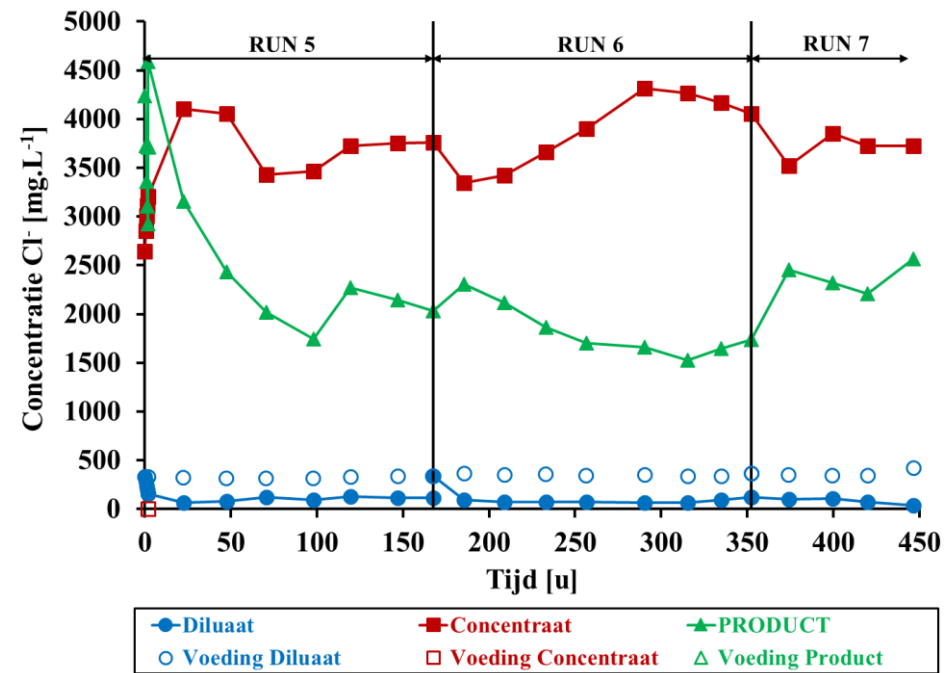
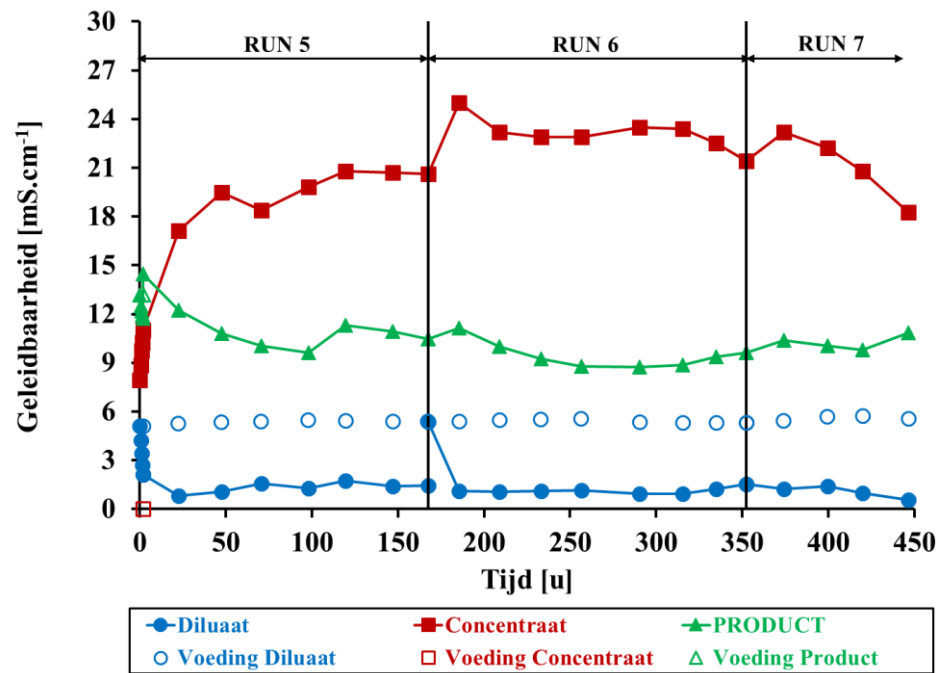
→ **Preventieve CIP-reiniging (12%  $\text{HNO}_3$  [1u] gevolgd door 1% NaOH [1u]) tussen runs 5-6 en 6-7.**



# Experimenten op pilotschaal

- Continue experimenten in *feed & bleed* modus  
→ **Runs 5-6-7 van case 3 (Agristo)**

→ Profielen van geleidbaarheid en chloride



- Ontzouting: 75% (R5), 79% (R6) en 80% (R7)
- Geleidbaarheid product quasi constant
- Geleidbaarheid concentraat neemt toe

- Cl<sup>-</sup> migreert uit het product om de elektro-neutraliteit te handhaven en komt finaal in het concentraat terecht

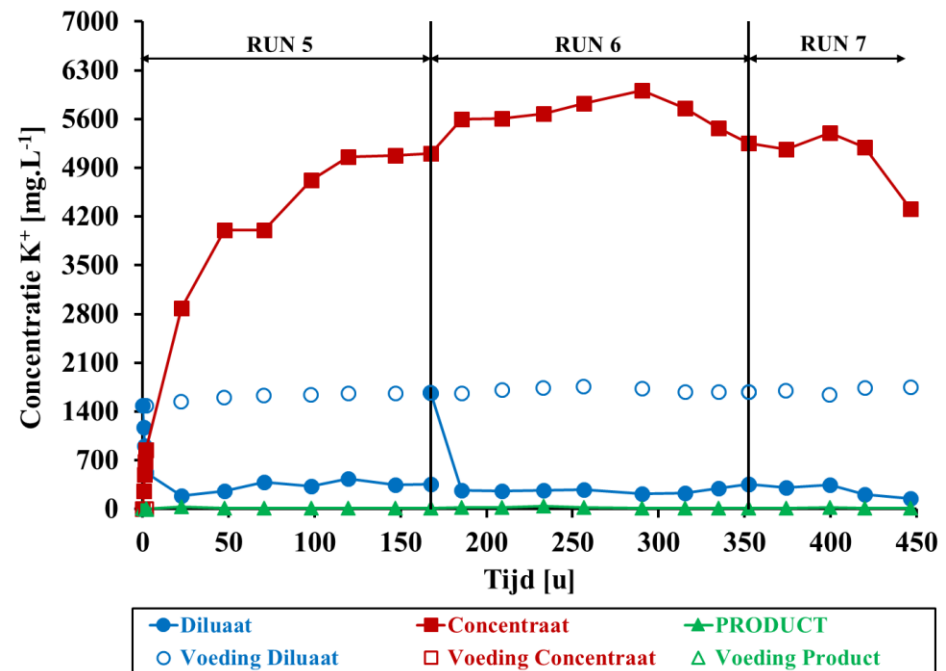
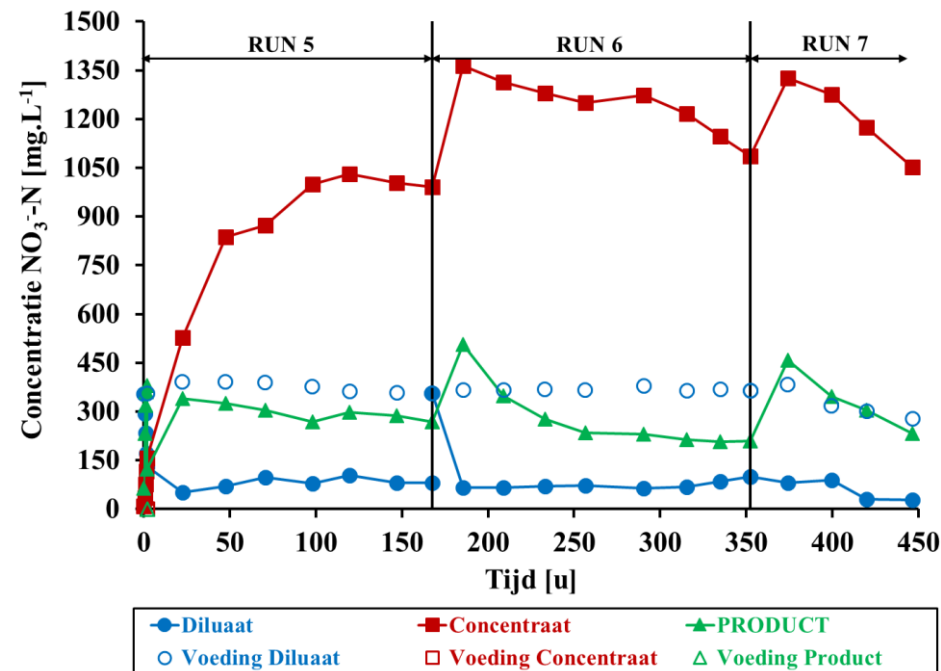
→ Na ± 20 dagen: max. haalbaar diluaatdebiet = 130 L.u<sup>-1</sup>

→ Toename van hydraulische weerstand ~ *fouling*

# Experimenten op pilotschaal

- Continue experimenten in *feed & bleed* modus  
→ **Runs 5-6-7 van case 3 (Agristo)**

→ Profielen van nitraat en kalium



- $\text{NO}_3^-$  migreert uit diluaat richting product waar het samen met  $\text{Cl}^-$  instaat voor elektroneutraliteit
- Komt finaal in concentraat terecht

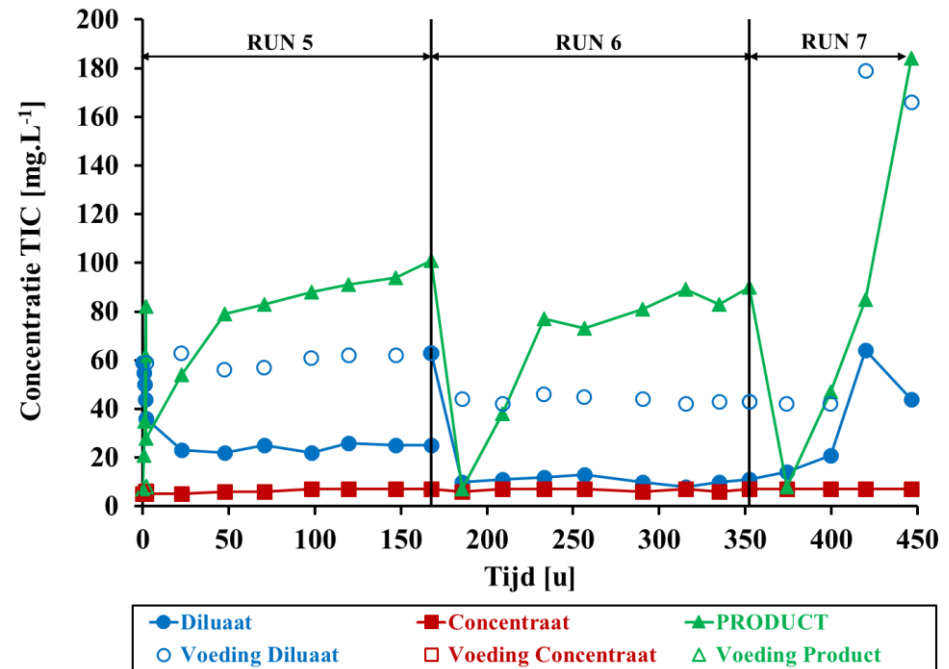
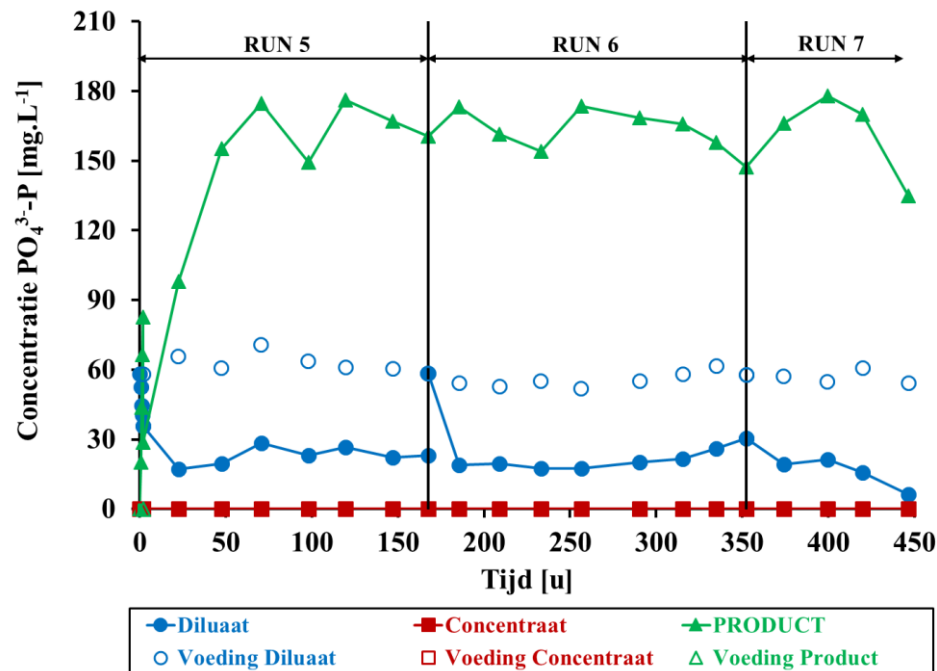
- $\text{K}^+$  migreert uit het diluaat richting concentraat (geen detectie in product)

→ **Concentraat: recuperatie nutriënten**

# Experimenten op pilotschaal

- Continue experimenten in *feed & bleed* modus  
→ **Runs 5-6-7 van case 3 (Agristo)**

→ Profielen van fosfaat en TIC



- Ontzouting: 63% (R5), 60% (R6) en 67% (R7)
- Producteffluent bevat  $162 \pm 11 \text{ mg.L}^{-1} \text{ P}$
- Geen detectie in conc: goede werking PC-MVA

- [TIC] in product runs 5-6 < run 4 ( $186 \pm 19$ )
- Einde run 7: onvolledige nitrificatie
- pH product =  $\pm 11$

# Experimenten op pilotschaal

- Continue experimenten in *feed & bleed* modus

## → Runs 5-6-7 van case 3 (Agristo)

- Tijdens runs 5 en 6 werd de *bleed* van het product opnieuw gevoed aan de lamellenseparator waaraan  $\text{CaCl}_2$  werd gedoseerd ( $\text{Ca/P} = 1,93$ )
- Quasi volledige P-verwijdering, maar opnieuw TIC-reductie
- Ionanalyse van de gevormde precipitaten

### RUN 5

Precipitaat (molaire verhouding)			
Ca	Mg	P	K
1,95	-	1,00	-

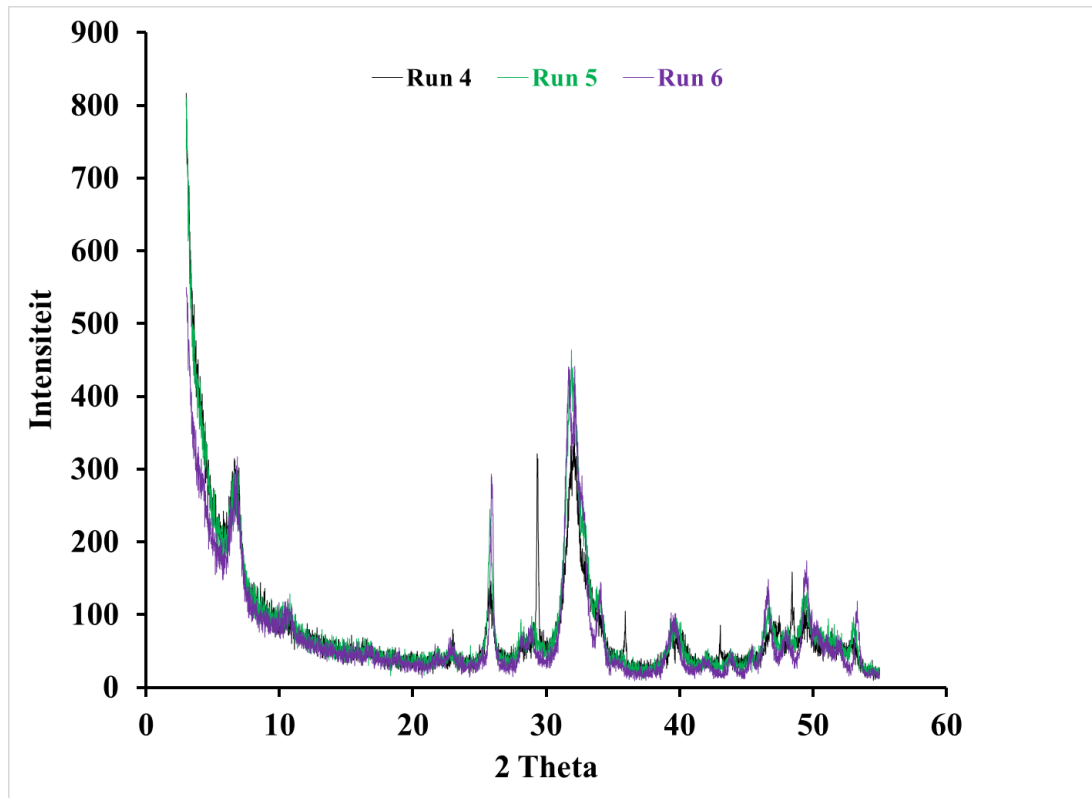
### RUN 6

Precipitaat (molaire verhouding)			
Ca	Mg	P	K
1,84	-	1,00	-

- Nog steeds co-precipitatie van  $\text{CaCO}_3$ , maar beduidend beter dan run 4
- Hoe co-precipitatie van  $\text{CaCO}_3$  uitsluiten?
  - TIC volledig verwijderen uit UF-filtraat via beluchten + aanzuren
  - Aanzuren pH product tot pH 8 à 8,5

# Experimenten op pilotschaal

- Continue experimenten in *feed & bleed* modus  
→ **XRD van runs 4, 5 en 6 van case 3 (Agristo)**



- **Run 4:**
  - Kristallijn Hydroxyapatiet
  - Zeer sterke aanwezigheid van  $\text{CaCO}_3$
- **Runs 5 – 6:**
  - Duidelijk Hydroxyapatiet
  - Kristalliniteit  $6 > 5$

# Experimenten op pilotschaal

- Continue experimenten in *feed & bleed* modus

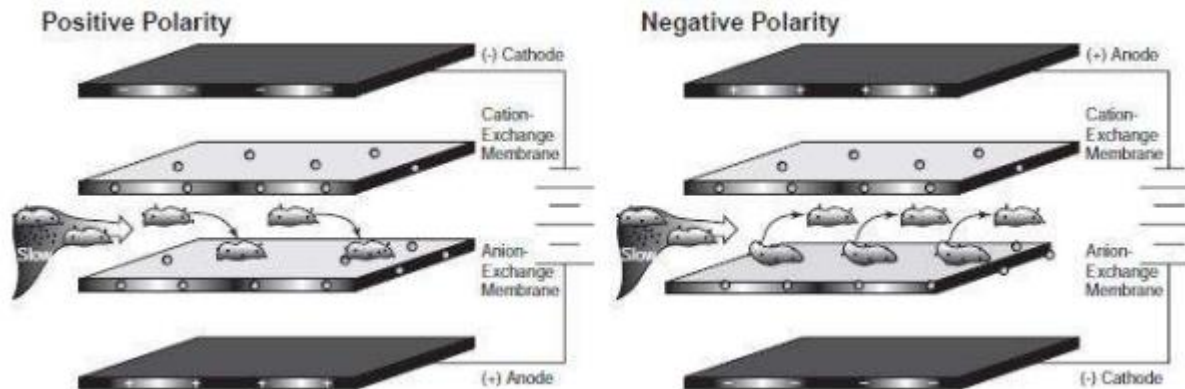
## → Runs 5-6-7 van case 3 (Agristo)

→ Na run 7 bleek de CIP-reiniging (12% HNO<sub>3</sub> [1] ; 1% NaOH [1u]) niet meer in staat om 400 L.u<sup>-1</sup> te halen aan diluatzijde. Ook overnacht spoelen met zowel HNO<sub>3</sub> en NaOH bracht onvoldoende beterschap.

→ Te wijten aan **fouling** ~ (negatief) geladen organica

→ Mogelijke oplossing?

→ *Electrodialysis reversal*: periodiek omkeren van de polariteit van de stack + omwisselen van diluaat- en concentraatcompartiment (klassieke ED = 2-compartiment-configuratie)



→ Niet zo evident bij anionSED (3-compartiment-configuratie)

→ Kortstondig ompolen niet mogelijk vanwege RVS kathode

# Experimenten op pilotschaal

- Tussentijds besluit

- Genitrificeerd effluent als uitgangspunt vanwege TIC- en TOC-reductie.
- Aangroei biofilmlaag op diluaatcircuit tijdens behandeling van zowel anaeroob effluent als genitrificeerd effluent.
  - Succesvol opgelost via implementatie UF en UV-C.
  - Geconfronteerd met *fouling* omwille van (negatief) geladen organica.
    - Kortstondig ompolen? (niet uitgetest vanwege RVS kathode).
- Via preventieve CIP-reinigingen (12% HNO<sub>3</sub> gevolgd door 1% NaOH) was een run mogelijk van ca 20 dagen.
  - Met die 'settings': ± 60% P-ontzouting (56 → 22 ppm P) en *bleed* product bevatte ± 170 ppm P. Geen fosfaat in concentraat dus uitstekende werking van MVA membranen.
- Koppeling *bleed* product met lamellenseparator voor Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-precipitatie.
  - Aanwezigheid TIC in product leidt tot (significante) co-precipitatie van CaCO<sub>3</sub>.
  - Beluchten van UF-filtraat bracht duidelijke verbetering.

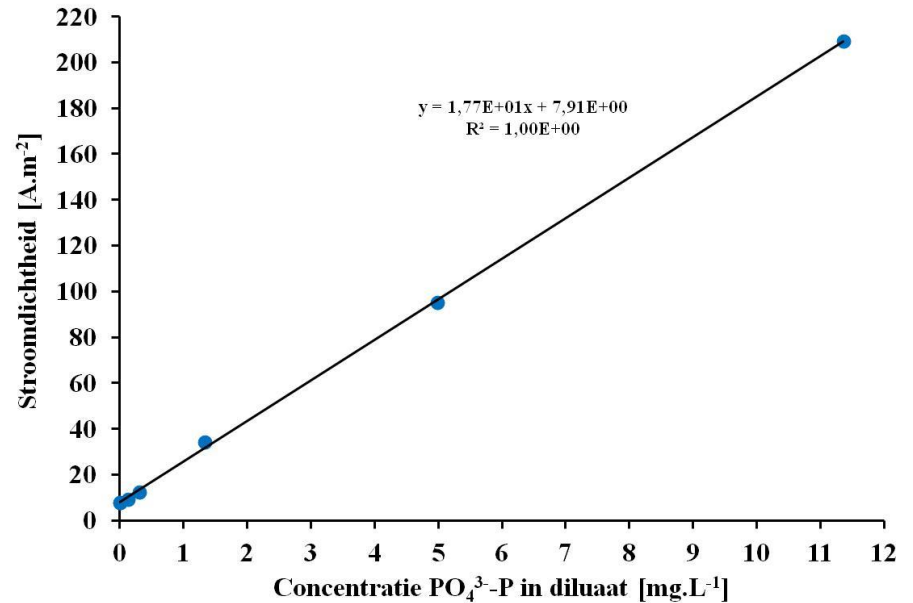
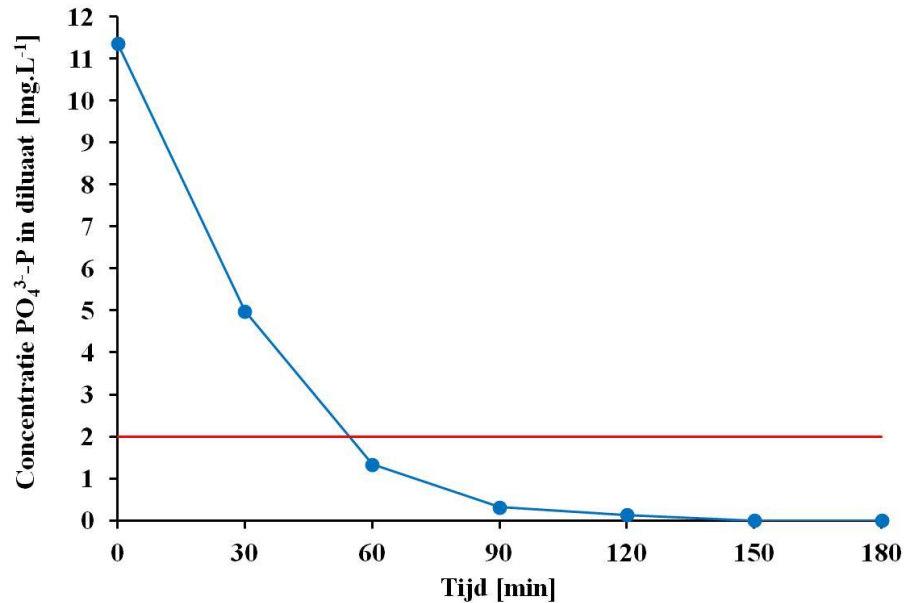
# Economische evaluatie

- Economische evaluatie van haalbaarheid van **SED** op industriële schaal
- Evaluatie uitgevoerd voor D'Arta (groenteverwerkend bedrijf)
  - SED is niet nodig voor aardappelverwerkende bedrijven vanwege het hoge fosfaatgehalte. Daar kan direct gestart worden met de precipitatiestap!
- Evaluatie uitgevoerd in kader van 'end of pipe'-approach
  - *End of pipe?*: fosfaatrecuperatie als  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  uit afvalwater als allerlaatste stap voor lozing
  - Lozingseffluent van D'Arta gaan doperen tot ca 15 ppm  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  (typische conc)
    - Extra experiment uitvoeren om correlatie te bepalen tussen stroomdichtheid/elektrische efficiëntie en het fosfaatgehalte in het diluaat
    - Experimentele omstandigheden:
      - Diluaat: **4 L** gedopeerd lozingseffluent van D'Arta (11 ppm  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ )
      - Concentraat: **1 L** 0.075 M NaCl
      - Product: **1 L** 0.15 M NaCl
      - Constante spanning van 13,8 V (0,75 V/compartiment \* 15 + 2,5 V)
      - Membraancombinatie: PC-Acid 100 OT/PC-SK/PC-MVA



# Economische evaluatie

→ Extra experiment uitgevoerd op gedopeerd lozingseffluent van D'Arta



→ Correlatie tussen stroomdichtheid ( $i$ ) en P-concentratie in diluaat:

$$i = 17,7 \cdot [\text{PO}_4^{3-}\text{-P}] + 7,91$$

→ Correlatie tussen elektrische efficiëntie ( $\eta$ ) en P-concentratie in diluaat:

$$\eta = 0,02$$

# Economische evaluatie

- Variabelen

Variabelen	Eenheid	
Elektrische efficiëntie	-	0,02
Stroomdichtheid	A/m <sup>2</sup>	Correlatie
Spanningsval over stack per celtrio	V	2,25
Actief membraanoppervlak	m <sup>2</sup>	0,16
Prijs elektriciteit	€/kWh	0,075
Energieverbruik pompen	kWh/m <sup>3</sup>	0,0925
Prijs EDQ 1600 stack met 40 celtrioletten	€	34000
Prijs stroombron SM500-CP-90 (Delta Elektronika)	€/stroombron	9600
Prijs pomp	€	1500
Afschrijvingstermijn installatie	jaar	5
Levensduur membranen	jaar	5
Interest	%	7

- Te behandelen debiet met SED = **40 m<sup>3</sup>.u<sup>-1</sup>**

→ PCA GmbH: EDQ 1600 stack kan debiet van 4 m<sup>3</sup>.u<sup>-1</sup> behandelen

⇒ 10 stacks in parallel

- 1 EDQ 1600 stack met 40 tripletten: 34000 €

→ Eenheidsprijzen van spacer en elk type membraan zijn niet gekend, dus 0 €

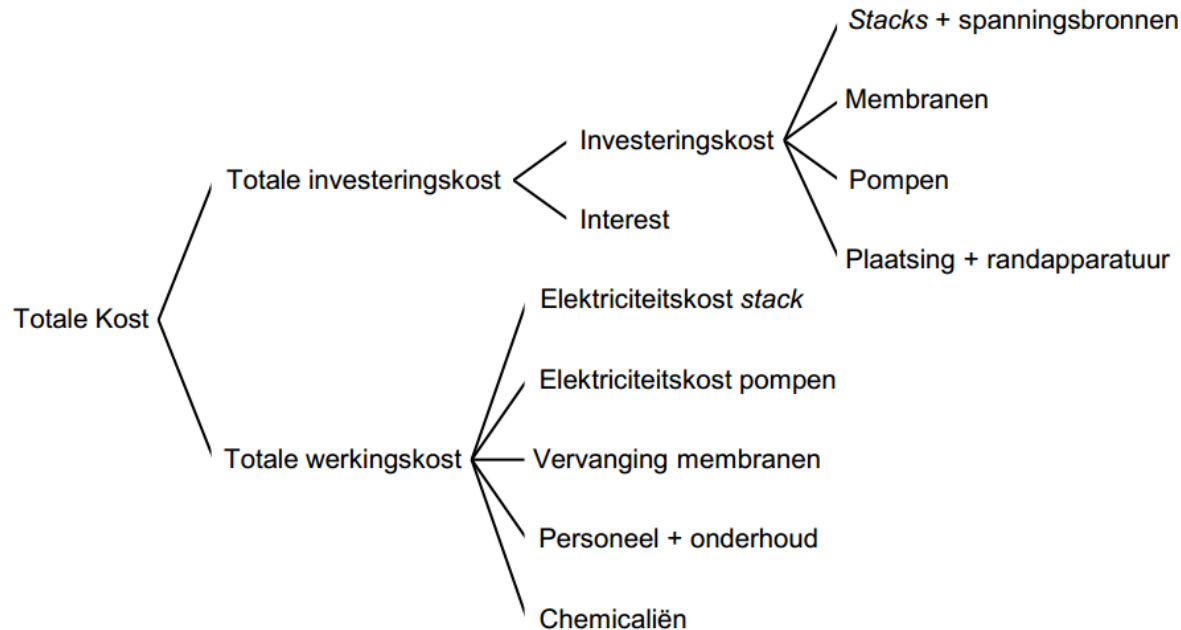
→ EDQ 1600 stack kan tot 80 tripletten bevatten

- Initiële diluaatconcentratie = 11 mg.L<sup>-1</sup> P

- Beoogde ontzoutingsgraad = 82% (11 → 2 ppm)

# Economische evaluatie

- Kostensamenstelling



- Plaatsing en randapparatuur: 50% van de kosten voor stacks + spanningsbronnen, membranen en pompen
- Jaarlijkse personeels- en onderhoudskost: 10% van de kosten voor plaatsing en randapparatuur
- Geen kosten voor chemicaliën ~ verwaarloosbaar ten opzichte van totale werkingskost
- Geen baten in rekening gebracht

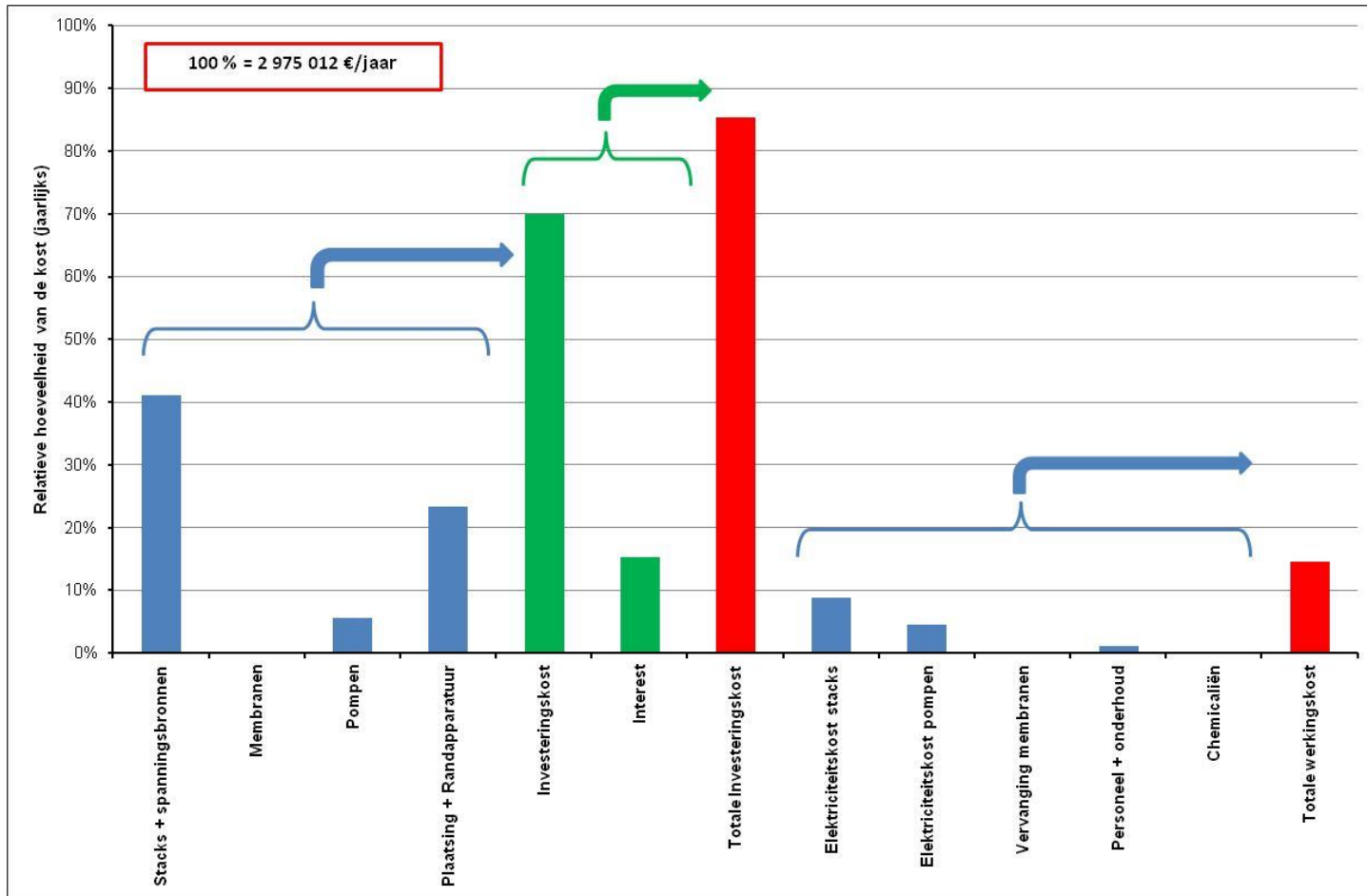
# Economische evaluatie

- Aantal benodigde EDQ 1600 stacks voor 82% P-ontzouting  
→ **140** (10 in parallel en 14 in serie)
- Overzicht:

<b>Totale jaarlijkse kost [M€]</b>	2,98
<b>Jaarlijkse investeringskost [M€]</b>	2,54
<b>Jaarlijkse werkingskost [M€]</b>	0,44
<b>Prijs per m<sup>3</sup> behandeld diluaat [€]</b>	8,5

# Economische evaluatie

- Relatieve kostenverdeling



# Algemeen besluit

- Laboschaal

→ (Simultaan) Fractioneren en opconcentreren van fosfaat (calcium) in anion(kation)product via anion(bi)SED is technologisch haalbaar.

- Pilootschaal

→ Genitrificeerd effluent als uitgangspunt vanwege TIC- en TOC-reductie.

→ Vermijden *biofouling* via implementatie ultrafiltratie en UV-C desinfectie.

→ Geconfronteerd met *fouling* omwille van (negatief) geladen organica.

→ Geen sluitende CIP-procedure gevonden. Oplossing dient wellicht gezocht te worden in het periodiek en kortstondig ompolen.

→ Via preventieve CIP-reinigingen was een run mogelijk van ca 20 dagen.

→ Diluaatzijde: ± 60% P-ontzouting (56 → 22 ppm P) ~ *water recovery* (koelwater voor condensors).

→ Productzijde: *bleed* bevat ± 170 ppm P; mogelijk om hieruit  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  te precipiteren, weliswaar met co-precipitatie van  $\text{CaCO}_3$ .

→ Concentraatzijde: bevat  $\text{K}^+$  en  $\text{NO}_3^-$  ~ *nutrient recovery*

# Algemeen besluit

- Economische evaluatie

- Haalbaarheid van **SED** op industriële schaal

- Debiet van  $40 \text{ m}^3 \cdot \text{u}^{-1}$

- Stroom bevat  $11 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ P} \rightarrow 2 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ P}$  (lozingsnorm)

- Resultaat?

- 140 EDQ 1600 stacks nodig

- Jaarlijkse kost van 2,98 M€ (investering: 2,54 M€ ; werking: 0,44 M€)

- Prijs per  $\text{m}^3$  behandeld diluaat: 8,5 €

Bedankt voor jullie aandacht!



**KU LEUVEN**