

TETRA-AANVRAAG

Synopsis TETRA-project 2017: PHOSPHATE RECOVERY 2.0

Doelstellingen

Enerzijds, het opschalen van een modificatie van elektrodialyse die bruikbaar is voor het opconcentreren van fosfaat en anderzijds het opschalen van een goedkope en duurzame technologie voor het recupereren van fosfaat uit afvalwater onder de vorm van calciumfosfaat.

Maatschappelijke achtergrond

Met het vooruitzicht op een toenemend gebruik (op wereldschaal) van fosfaat als meststof en geconfronteerd met het feit dat fosfaaterts-voorraden beperkt zijn wijzigt de technologie met betrekking tot fosfor/fosfaat in de waterzuivering zich langzaam van een fosfaatverwijdering naar een fosfaat-herwinning. Verschillende bedrijven hebben inmiddels een technologie geïmplementeerd waarin fosfaat teruggewonnen wordt als struviet ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), een 'slow release' fosforhoudende meststof. In de Vlaamse context zorgt de beperking die opgelegd wordt aan het gebruik van fosforhoudende meststoffen in het kader van het MAP 5 er evenwel voor dat er nauwelijks een afzetmarkt is voor het struviet. Dit hypothekeert de verdere invoering van deze technologie en verantwoordt de ontwikkeling van varianten waarin bv het fosfaat geprecipiteerd wordt onder de vorm van calciumfosfaten ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ & $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$). Het voordeel van calciumfosfaten over struviet is dat de eerste de hoofdcomponent zijn van het erts dat gebruikt wordt in fosforindustrie en aldus ook daar kan verwerkt worden als secundaire grondstof.

Chemische achtergrond

In de verschillende bedrijven die fosfaatrecuperatie reeds toepassen gebeurt dit op het effluent van de anaerobe voorzuivering. Dit mineralisatieproces leidt o.a. tot het vrijstellen van ammonium en fosfaat, maar ook tot grote hoeveelheden koolstofdioxide die – afhankelijk van de initiële alkaliniteit – ook deels als bicarbonaat achterblijven in het effluent. Deze ammonium- en bicarbonaationen zijn verantwoordelijk voor het bufferend vermogen van het effluent en bepalen in sterke mate de hoeveelheid base die nodig is om de optimale pH in te stellen om fosfaat neer te slaan, zowel onder de vorm van struviet als onder de vorm van calciumfosfaat.

Uit ons onderzoek blijkt dat een voorafgaande nitrificatie niet alleen het ammonium verwijdert maar ook - dankzij de gevormde protonen – dat dit resulteert in een dubbelevenredige vermindering van de bicarbonaationen; het geheel leidt tot een sterke afname van het bufferend vermogen. In die omstandigheden wordt de natuurlijke competitie die er is tussen de struvietvorming en de calciumfosfaatvorming omzeild wegens afwezigheid van het ammonium en wordt tegelijk de competitie tussen carbonaat-ionen en fosfaationen voor het beschikbare calcium ook omzeild wegens de afwezigheid van (bi)carbonaat-ionen.

Om fosfaat neer te slaan als calciumfosfaat zijn calciumionen nodig. Deze ionen zijn vaak in voldoende mate aanwezig in het afvalwater; de ionen zijn o. a. afkomstig van de ontharding van proceswaters. In onze laboratoriumexperimenten waarbij het initieel aanwezig ammonium eerst werd genitriciseerd vormde zich spontaan, dit is zonder extra toegevoegde calciumionen, hydroxyapatiet.

Om fosfaat neer te kunnen slaan als struviet of als calciumfosfaat moet de concentratie hoog genoeg zijn. Met anionen-Selectrodialyse is het mogelijk het fosfaat selectief op te concentreren. Bij anionen-Selectrodialyse migreren de anionen (negatief geladen) naar de anode (positief) doorheen twee opeenvolgende anionen-selectieve membranen. Het eerste anionen-selectieve membraan laat alle anionen (mono- en bivalente ionen) door en het tweede membraan laat alleen de monovalente anionen door. Als gevolg van deze opstelling accumuleren de tweewaardige anionen - o.a. het HPO_4^{2-} - tussen de twee membranen. In onze proefopzet willen we het fosfaat uit deze vloeistofstroom dan neerslaan onder de vorm van calciumfosfaat. De behandelde waterstroom is onthard en (eventueel) eveneens bruikbaar. De industriële haalbaarheid van Selectrodialyse voor het produceren van een fosfaatrijke waterstroom wordt dus medebepaald door de inzetbaarheid van de behandelde waterstroom.

Projectuitvoering

Het basisidee van het project is dat we zoveel als mogelijk van het project willen laten doorgaan bij de geïnteresseerde partners.

Fosfaatherwinning onder de vorm van calciumfosfaat ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$)

Voor het gedeelte waarin we de eerder op laboratoriumschaal ontwikkelde methode voor fosfaat-precipitatie willen opschalen bouwen we een pilootinstallatie bij een van de bedrijven. Conform het uitgangspunt gaat onze voorkeur uit naar een bedrijf met een gescheiden nitrificatie en denitrificatie. We vergelijken de resultaten van een opstelling waarbij de pilootinstallatie geplaatst wordt tussen de nitrificatie en de denitrificatie met deze van een opstelling waarbij de pilootinstallatie geplaatst wordt na de denitrificatie. Voor bedrijven met een unitank systeem voor nitrificatie en denitrificatie gaan we na welke aanpassingen er moeten gebeuren om de techniek te kunnen implementeren; we denken hierbij aan een supplementaire beluchting om het bicarbonaat uit te drijven en de pH te verhogen.

Selectrodialyse voor het concentreren van fosfaat.

Voor de selectrodialyse-experimenten zoeken we een bedrijf waar we onze pilootinstallatie kunnen opstellen; indien dit bedrijf niet gevonden wordt testen we dit uit in Oostende en wordt de pilootinstallatie voor selectrodialyse gevoed uit cubitainers gevuld met industrieel afvalwater en gebruiken we de met fosfaat aangerijkte vloeistofstroom voor de precipitatie van calciumfosfaat op semi-pilootschaal (20L).

Doelbedrijven

Enerzijds alle bedrijven met een afvalwater dat rijk is aan fosfaat met een focus op de diepvriesgroenten bedrijven en de aardappelverwerkers en anderzijds de technologieleveranciers die op de hoogte willen blijven van nieuwe ontwikkelingen in de technologie voor het concentreren/verwijderen/recupereren van fosfaat uit afvalwater.

Uitvoerders en Praktische informatie

Het voorstel zal ingediend bij het IWT ter subsidiëring als TETRA-project; de indieningsdatum is **20 januari 2017**; 7,5 % van de projectbegroting (7,5 % van max 480'000 euro of max 36'000 euro) moet ingebracht worden door de partners uit het bedrijfsleven. Verdere informatie bij:

- Prof. Boudewijn Meesschaert, KU Leuven, Dept. Microbiële en Moleculaire Systemen, lab. voor Microbiële en Bio-Chemische Technologie, Zeedijk 101, 8400 Oostende (boudewijn.meesschaert@biw.kuleuven.be),
- Prof. Luc Pinoy, KU Leuven, Dept. Chemische Ingenieurstechnieken, Laboratorium voor chemische Procesttechnologie, Gebroeders De Smet straat 1, 9000 Gent (Luc.pinoy@cit.kuleuven.be)