

**TNO-rapport****TNO-060-UT-2012-01396****Valorisatie van concentraatstromen****Fase 2 – Laboratoriumonderzoek****Werkpakket 6: Valorisatie reststromen**

|                 |  |
|-----------------|--|
| Datum           | 16 november 2012   |
| Auteur(s)       | Lourens Feenstra<br>Martijn Nijhuis<br>Roel Bisselink<br>Norbert Kuipers<br>René Jurgens |
| Exemplaarnummer |  |
| Oplage          |  |
| Aantal pagina's | 80 (incl. bijlagen)  |
| Aantal bijlagen |  |
| Opdrachtgever   | Productschap Tuinbouw<br>Zoetermeer  |
| Projectnaam     | Glastuinbouw Waterproof  |
| Projectnummer   | 034.21876  |

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden vermenigvuldigd en/of openbaar gemaakt door middel van druk, foto-kopie, microfilm of op welke andere wijze dan ook, zonder voorafgaande toestemming van TNO.

Indien dit rapport in opdracht werd uitgebracht, wordt voor de rechten en verplichtingen van opdrachtgever en opdrachtnemer verwezen naar de Algemene Voorwaarden voor opdrachten aan TNO, dan wel de betreffende terzake tussen de partijen gesloten overeenkomst.

Het ter inzage geven van het TNO-rapport aan direct belang-hebbenden is toegestaan.

© 2012 TNO



*Subsidieregeling KRW*  
Ministerie van Infrastructuur en Milieu



**Overige financiers / partners:**



**Overige uitvoerenden:**



## Voorwoord

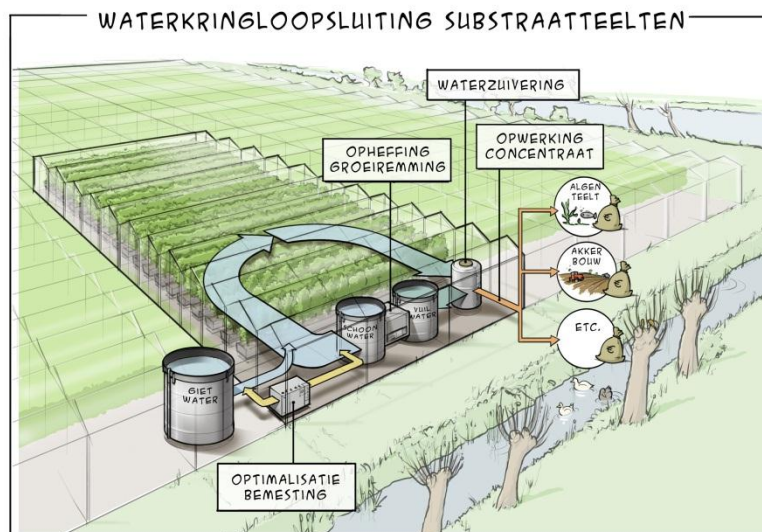
Deze studie (fase 1 en fase 2) is uitgevoerd als Werkpakket 6 (Valorisatie) in het kader van het KRW-project “Glastuinbouw Waterproof – substraatteelten”, in opdracht van AgentschapNL, en onder verantwoordelijkheid van het Productschap Tuinbouw (Zoetermeer). De overall projectleiding was in handen van Joke Klap (Productschap Tuinbouw). Voor de technisch inhoudelijke kant van het algehele project was Ellen Beerling van Wageningen-UR Glastuinbouw verantwoordelijk. Het werkpakket 6 (Valorisatie) werd geleid door TNO-Earth and Environmental Sciences (Apeldoorn), in de persoon van Raymond Creusen. Binnen dit werkpakket was Lourens Feenstra (TNO) inhoudelijk uitvoerder voor de verkenning van fase 1 en de water-technische onderdelen uit het laboratorium onderzoek van fase 2. Jos Balendonck (Wageningen-UR Glastuinbouw) was verantwoordelijk voor de uitvoering van de desktopstudie naar de haalbaarheid van valorisatie in andere teelten (fase 1 en 2).

Het laboratoriumonderzoek van fase 2 is uitgevoerd door de researchgroep WaterTreatment van TNO.

Bij het algehele onderzoek “Glastuinbouw Waterproof-substraatteelten” zijn een groot aantal partijen betrokken. Deze zijn: Wageningen UR Glastuinbouw, TNO, Groen Agro Control, Fytagoras, LTO Groeiservice, Bruine de Bruin BV, Priva BV, Stolze BV, Hellebrekers Technieken, Waterschap Peel en Maasvallei, Hoogheemraadschap van Delfland, Hoogheemraadschap Schieland en de Krimpenerwaard, Bayer CS, Syngenta, BASF.

Aan het onderzoek hebben financieel bijgedragen de subsidieregeling KRW van het Ministerie van Infrastructuur en Milieu, de verzekeringsmaatschappij Interpolis en het Productschap Tuinbouw.

Lourens Feenstra  
TNO-WaterTreatment  
Apeldoorn, 20 november 2012



De partners in het project Glastuinbouw Waterproof Substraat hebben in de periode mei 2010 – oktober 2012 oplossingen (door)ontwikkeld voor het voorkomen van emissies van nutriënten en gewasbeschermingsmiddelen naar het oppervlaktewater of riool. Dit heeft zijn beslag gekregen in 6 werkpakketten rond de thema's: maximaliseren van het hergebruik door opheffen van groeiremming (WP 1 en 2) en de optimalisatie van bemesting (WP 3 en 4), het zuiveren en valoriseren van het restant te lozen water (WP 5 en 6). Communicatie van resultaten naar de sector liep als rode draad door alle werkpakketten heen.

De resultaten zijn weergegeven in de volgende rapporten:

- Maas, B van der; Os, E van; Blok, C; Beerling, E & Enthoven, N (2012). Zuivering recirculatiewater in de rozenteelt, duurzaam. Werkpakket 1. Wageningen UR Rapport GTB-1198
- Maas, B van der; Raaphorst, M & Beerling, E (2012). Monitoren bedrijven met toepassing van geavanceerde oxidatie als waterzuiveringsmethode. Werkpakket 1. Wageningen UR Rapport GTB-1199
- Maas, B van der; Meijer, R; Driever, S; Warmenhoven, M; Boer, P de; Blok, C; Marrewijk, I; Holtman W; Oppedijk B (2012). Opsporen en meten van groeiremming vanuit het recirculatiewater. Werkpakket 2. Wageningen UR Rapport GTB-1200
- Gieling, T; Blok, C; Maas, B van der; Os, E van & Lagas, P (2012). Literatuurstudie ion-specifieke meetmethoden. Werkpakket 3. Wageningen UR Rapport GTB-1195
- Boer-Tersteeg, P de; Winkel, A van; Steenhuizen, J; IJdo, M; Eveleens, B & Blok, C (2012). Een blauwdruk voor optimaal hergebruik van drainwater getoetst op 5 bedrijven. Werkpakket 4. Wageningen UR Rapport GTB-1196
- Jurgens, R; Appelman, W; Kuipers, N; Feenstra, L; Creusen, R; Os, E van; Bruins, M & Balendonck, J (2010). Haalbaarheidsstudie zuiveringstechnieken restant-water substraatteelt. Werkpakket 5. TNO rapport TNO-034-UT-2010-02389
- Jurgens, R; Appelman, W; Zijlstra, M; Creusen, R; Os, E van. Glastuinbouw Waterproof WP5-onderzoek, fase 2 (laboratorium onderzoek); TNO rapport: TNO-060-UT-2012-01532

- Appelman, W; Creusen, R; Jurgens, R; Medevoort, J. van; Zijlstra, M.; Os, E. van. Glastuinbouw, Waterproof, Substraatteelt – WP5, Fase 3: Pilotonderzoek membraandestillatie. TNO rapport: TNO-060-UT-2012-01534
- Feenstra, L; Balendonck, J & Kuipers, N (2011). Haalbaarheidsstudie valorisatie van concentraatstromen. Fase 1 - Desktop studie "Scenario's". Werkpakket 6. Wageningen UR Rapport GTB-1203
- Feenstra, L; Nijhuis, M; Bisselink, R; Kuipers, N; Jurgens, R (2012). Valorisatie van concentraatstromen. Fase 2 – Laboratoriumonderzoek. TNO-rapport | TNO-060-UT-2012-01396
- Balendonck, J; Feenstra, L.; Os, E van; Lans D van der (2012). Haalbaarheidsstudie valorisatie van concentraatstromen. Fase 2 - Desktop studie afzetmogelijkheden van concentraat als meststof voor andere teelten. Werkpakket 6. Wageningen UR Rapport GTB-1204
- Os, E van; Jurgens, R; Appelman, W; Enthoven, N; Bruins, M; Creusen, R; Feenstra, L; Santos Cardoso, D; Meeuwse, B & Beerling, E. (2012). Technische en economische mogelijkheden voor het zuiveren van spuiwater. Wageningen UR Rapport GTB-1205

## Samenvatting en Conclusies

Hoofddoel van het project Glastuinbouw Waterproof is om de emissie van gewasbeschermingsmiddelen en nutriënten te beperken/voorkomen door middel van waterkringsluiting. Om dit doel te bereiken wordt watertechnologie ingezet om het spuiwater te behandelen. Bij deze zuivering ontstaat (doorgaans) een concentraatstroom waarvoor een afvoer/afzet-route gevonden moet worden. Werkpakket 6 richt zich op de valorisatie van de concentraatstromen.

In fase 1 is in een haalbaarheidsstudie vastgesteld dat het aan te bevelen is om de volgende technieken experimenteel te onderzoeken in fase 2 ten behoeve van waterkringsluiting/concentraat valorisatie:

- Nanofiltratie en elektrodialyse voor nutriëntenterugwinning
- Fosfaatprecipitatie voor hergebruik van fosfaat

Daarnaast is aanbevolen om in een deskstudie nader aandacht te besteden aan de afzetmogelijkheden van het concentraat als meststof voor andere teelten.

In dit rapport worden de resultaten van het experimentele onderzoek op laboratoriumschaal gepresenteerd. De bevindingen van de desktop studie worden beschreven in een afzonderlijke rapportage<sup>1</sup>.

In fase 2 van WP 6 valorisatie van concentraatstromen is experimenteel onderzoek op labschaal uitgevoerd om vast te stellen in welke mate nanofiltratie (NF) en elektrodialyse (ED) geschikt zijn om nutriënten terug te winnen uit de afvalwater- of concentraatstroom. Daarnaast is ook onderzocht of het aanwezige fosfaat als struviet is af te scheiden uit de concentraatstroom.

Uit de onderzoeksresultaten blijkt dat NF met name geschikt is voor toepassing op de huidige spui, voorafgaand aan de waterterugwinningsstap. Toepassing van NF op de concentraatstroom (na de waterterugwinning) is minder geschikt omdat bij verdere concentrering van de concentraatstroom door neerslagvorming vervuiling van het NF-membraan zal optreden (analoog aan de vervuiling die optreedt bij waterterugwinning met RO).

Uit de resultaten blijkt dat het mogelijk is om >70% van de tweewaardige ionen  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  en  $HPO_4^{2-}$  en circa 55-70% van het  $SO_4^{2-}$  terug te winnen, waarbij circa 70% van de zouten in het water ( $Na^+$ ,  $Cl^-$ ) wordt doorgelaten. De eenwaardige ionen  $K^+$  (40-50%) en  $NO_3^-$  (50%) kunnen met NF in beperktere mate worden teruggewonnen.

Door de voorschakeling van NF verloopt de waterterugwinstap gemakkelijker (minder kans op neerslag/vervuiling waardoor een hogere concentreringsfactor mogelijk is), echter het effect van vervuiling op de flux van NF is sterk vergelijkbaar met het waargenomen effect bij RO.

---

<sup>1</sup> Rapport Glastuinbouw Waterproof- WP6 Fase 2 –Desktop studie afzetmogelijkheden van concentraat als meststof voor andere teelten.

Het vervuilingprobleem verplaatst zich dus naar de NF. Bij voorschakeling van NF resteert na de waterterugwinningstap met RO of MD een concentraat met hogere concentraties aan  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  en  $\text{NO}_3^-$ . Dit concentraat lijkt bij uitstek geschikt voor de toepassing als N-meststof in de landbouw.

In hoeverre de toepassing van NF kostentechnisch aantrekkelijk is, zal moeten blijken uit de bevindingen van de businesscases, die worden doorgerekend (zie hiervoor de eindrapportage).

Elektrodialyse kan worden ingezet zowel voor de verwijdering/concentrerend van nitraat (uit het concentraat van de waterterugwinning al dan niet voorafgegaan door NF) als voor de scheiding van eenwaardige en tweewaardige ionen (uit de concentraatstroom). De uitgevoerde experimenten met concentraat laten verschillen zien in fluxen van ieder specifiek ion. Deze verschillen kunnen teruggeleid worden naar de selectiviteit van het membraan en de mobiliteit van ieder ion.

Op basis van de uitgevoerde experimenten is het niet mogelijk om een uitspraak te doen of de verschillen in selectiviteit voldoende groot zijn om een effectieve scheiding te bewerkstelligen. Hiervoor is het nodig dat aanvullende experimenten met monovalente selectieve membranen worden uitgevoerd. Deze experimenten zijn opgenomen in het onderzoekprogramma van het project "Goed Gietwater", wat samen met Plantum door WUR en TNO wordt uitgevoerd. Daarnaast dient het huidige ED model verder ontwikkeld te worden, zodat het mogelijk wordt om de ion fluxen (selectiviteit) te voorspellen en zodoende inzicht te krijgen in de mogelijke selectiviteit.

De experimenten met als doel om het opgeloste fosfaat in het concentraat te laten precipiteren door stapsgewijze pH-verhoging, laten zien dat alle opgeloste fosfaat precipiteert. Het geprecipiteerde materiaal bestaat voornamelijk uit calciumsulfaat en calciumfosfaat. Er wordt niet of nauwelijks struviet gevormd, wat eigenlijk het beoogd doel was van de precipitatie. Ook de berekeningen met OLI tonen aan dat er met name calcium- en magnesiumfosfaten neerslaan alsook calciumsulfaat.

Voor eventueel hergebruik binnen de kas is het gevormde precipitaat bruikbaar. De kosten van precipitatie, filtratie en daarna weer oplossen worden geschat op minimaal  $0,40 \text{ €/m}^3$ . Hiermee lijkt intern hergebruik van fosfaat een mogelijk alternatief te zijn voor reguliere fosfaatverwijderingstechnieken zoals het gebruik van Al-zouten of biologische fosfaatverwijdering. Extern hergebruik van het precipitaat (mengsel) of precipitatie tot struviet is vanwege de aanwezigheid van storende componenten zoals calcium technisch gezien lastig en ook economisch beschouwd waarschijnlijk niet aantrekkelijk.

# Inhoudsopgave

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
|          | <b>Voorwoord</b> .....  | <b>3</b>  |
|          | <b>Samenvatting en Conclusies</b> .....   | <b>6</b>  |
| <b>1</b> | <b>Inleiding</b> .....  | <b>9</b>  |
| 1.1      | Doel onderzoek in fase 2.....   | 10        |
| 1.2      | Leeswijzer.....   | 10        |
| <b>2</b> | <b>Nanofiltratie</b> .....  | <b>12</b> |
| 2.1      | Inleiding.....  | 12        |
| 2.2      | Toegepaste watertypes.....  | 13        |
| 2.3      | Gebruikte opstellingen.....   | 14        |
| 2.4      | Gebruikte NF-membranen.....   | 15        |
| 2.5      | Gemeten parameters, monsternamen en analyses.....   | 17        |
| 2.6      | Betrouwbaarheid resultaten.....   | 17        |
| 2.7      | Concentreringsproeven.....  | 18        |
| 2.8      | RO proeven met NF permeaat (obv praktijk drainwater).....   | 28        |
| 2.9      | MD proeven met NF permeaat (obv synthetisch drainwater).....  | 32        |
| 2.10     | Samenstelling concentraat na direct MD of RO en na voorbehandeling met NF ...                                 | 35        |
| 2.11     | Conclusies NF-experimenten.....   | 35        |
| <b>3</b> | <b>Electrodialyse</b> .....   | <b>37</b> |
| 3.1      | Inleiding.....  | 37        |
| 3.2      | Literatuurverkenning Electrodialyse.....  | 37        |
| 3.3      | Opzet en doel van de uitgevoerde experimenten.....  | 42        |
| 3.4      | Resultaten.....   | 44        |
| 3.5      | Samenvatting en aanbevelingen.....  | 47        |
| <b>4</b> | <b>Fosfaatprecipitatie</b> .....  | <b>48</b> |
| 4.1      | Inleiding.....  | 48        |
| 4.2      | Opzet en doel van de werkzaamheden.....   | 48        |
| 4.3      | Materialen, apparatuur en werkwijze.....  | 49        |
| 4.4      | Resultaten.....   | 50        |
| 4.5      | Mogelijke toepassingen van het precipitaat.....   | 59        |
| 4.6      | Economische evaluatie fosfaatprecipitatie.....  | 59        |
| 4.7      | Conclusies.....   | 61        |
| <b>5</b> | <b>Stand van zaken onderzoek verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen uit afvalwater glastuinbouw</b> ..... | <b>62</b> |
| 5.1      | Inleiding.....  | 62        |
| 5.2      | Verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen uit afvalwater glastuinbouw.....                                   | 62        |
| <b>6</b> | <b>Ondertekening</b> .....  | <b>65</b> |

Bijlagen 1 t/m 7



# 1 Inleiding

In fase 1 van het onderzoek is in de haalbaarheidsstudie “Valorisatie van concentraatstromen” een overzicht opgesteld van de meest perspectiefvolle technieken die in aanmerking komen voor doorontwikkeling in fase 2. Daarnaast zijn een aantal technieken en onderwerpen benoemd die in aanmerking komen voor een nadere verkenning middels een desktop studie.

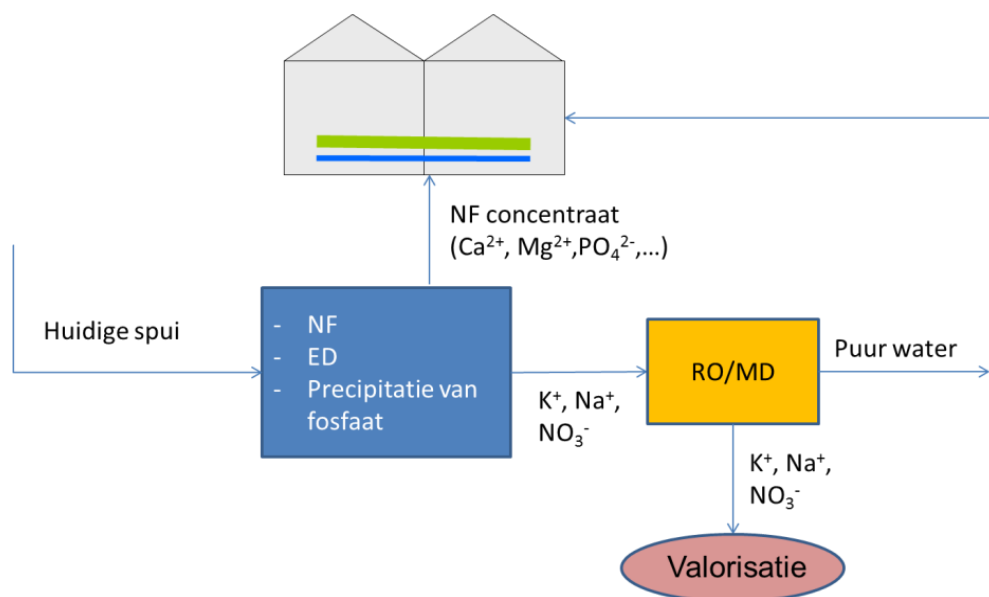
Op basis van de bevindingen in fase 1 van het onderzoek is door het projectteam besloten om in het laboratoriumonderzoek van fase 2 aandacht te besteden aan de volgende onderwerpen:

- Nutriëntenterugwinning door toepassing van nanofiltratie (NF) en elektrolyse (ED)
- Fosfaatmeststof, precipitatie van fosfaat als struviet

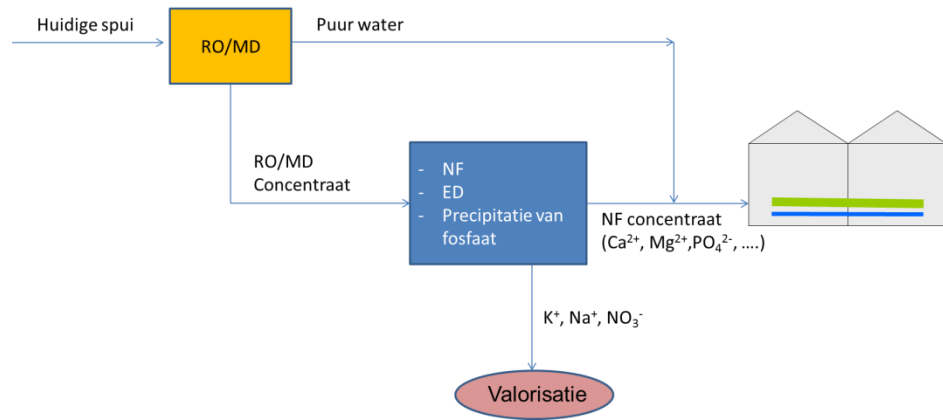
Verder is besloten om in een desktop studie aandacht te besteden aan de afzetmogelijkheden van het concentraat als meststof voor andere teelten.

Met betrekking tot de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen uit het afvalwater of het concentraat is besloten om in WP6 geen experimenteel onderzoek uit te voeren. In WP1 wordt geavanceerde oxidatie in de vorm  $H_2O_2 + UV$  reeds getest als methode voor het opheffen van groeiremming en in diverse afgeronde, nog lopende of binnenkort op te starten projecten wordt onderzoek uitgevoerd naar de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen uit tuinbouwafvalwater. Wel is een overzicht opgesteld van de huidige stand van zaken van onderzoek gericht op de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen uit afvalwater van de glastuinbouw.

De onderstaande figuren geven de beoogde opzet van het watersysteem weer:



Figuur 1: Nutriëntenterugwinning voorgeschakeld voor waterterugwinning



Figuur 2: Waterterugwinning gevolgd door nutriëntenterugwinning

## 1.1 Doel onderzoek in fase 2

Het doel van het laboratoriumonderzoek in fase 2 is om vast te stellen in welke mate de technieken nanofiltratie en elektrolyse geschikt zijn om nutriënten te kunnen terugwinnen uit de afvalwaterstroom/concentraatstroom. Daarnaast wordt vastgesteld of fosfaat als struviet kan worden afgescheiden uit de concentraatstroom. Hierbij zal zowel naar de technische als economische haalbaarheid van de struvietprecipitatie worden gekeken.

## 1.2 Leeswijzer

Het onderhavige rapport betreft de vastlegging van het uitgevoerde laboratoriumonderzoek en het opgestelde overzicht van de stand van zaken van onderzoek naar de verwijdering van GBM. Voor de bevindingen van de desktop studie wordt verwezen naar Rapport Glastuinbouw Waterproof WP6; Desktop studie afzetmogelijkheden van concentraat als meststof voor andere teelten.

Het rapport start in hoofdstuk 1 met een inleiding waarin de aanleiding en doelstelling van het laboratoriumonderzoek worden beschreven.

Hoofdstuk 2 omvat de resultaten van onderzoek met NF gericht op nutriëntenterugwinning en hoofdstuk 3 de onderzoeksresultaten van ED. In hoofdstuk 4 worden de resultaten gepresenteerd van de experimenten van fosfaatprecipitatie en wordt ingegaan op de afzetmogelijkheden van het precipitaat en de economische haalbaarheid van fosfaatprecipitatie. Hoofdstuk 5 omvat een overzicht van de stand van zaken van onderzoek gericht op de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen uit afvalwater van de glastuinbouw. Hoofdstuk 6 tenslotte omvat de conclusies en aanbevelingen van het rapport.



## 2 Nanofiltratie

### 2.1 Inleiding

Nanofiltratie (NF) is een van de technieken die kan worden ingezet om nutriënten ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{2-}$ ) terug te winnen. Hierbij wordt nutriëntenterugwinning uit het spuiwater en de overige afvalwaterstromen als meest haalbaar gezien. Terugwinning uit de concentraatstroom (na waterterugwinning) is lastiger omdat naar verwachting bij verdere concentrering van de concentraatstroom door neerslagvorming vrij snel vervuiling van het NF-membraan zal optreden (analoog aan de vervuiling die optreedt bij waterterugwinning met RO).

Voorschakeling van NF aan de waterterugwinning zorgt ook voor lagere concentraties aan nutriënten in de voeding van RO/MD, waardoor neerslag van deze componenten pas veel later op zal treden en in principe een hogere concentreringsfactor mogelijk is bij de waterterugwinningsstap. Als NF minder gevoelig is voor vervuiling dan RO/MD kan NF ook gebruikt worden als een soort voorfilter om zo problemen met vervuiling te voorkomen.

NF-membranen kunnen multivalente ionen van opgeloste zouten ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{2-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) beter tegenhouden dan monovalente ionen ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ). Doel van de NF-stap is om zoveel mogelijk nutriënten te concentreren in het NF-concentraat en zoveel mogelijk storende componenten door te laten naar het permeaat voor verdere opwerking met RO/MD. Het NF-membraan heeft dus bij voorkeur een hoge retentie voor de nutriënten en een lage retentie voor natrium en chloride.

Eerdere, door TNO uitgevoerde, proeven met nanofiltratie op het ingangswater voor de glastuinbouw hebben laten zien dat een aantal typen membranen goede prestaties kennen met betrekking tot natrium verwijdering en/of nutriënten terugwinning. Op basis van deze eerder uitgevoerde proeven en de beschikbaarheid van de membranen zijn zes verschillende NF-membranen geselecteerd.

De proevenserie is gestart met een karakterisering van de NF membranen onder de beoogde condities om een beeld te krijgen van de prestatie bij laboratoriumcondities. Hierna zijn proeven uitgevoerd waarbij synthetisch drainwater is geconcentreerd met verschillende NF membranen om de retentie voor de verschillende componenten te bepalen. Op basis van de uitkomsten van deze proeven is vastgesteld welke natriumverwijdering en nutriënten terugwinning de membranen kennen. Hieruit zijn een aantal membranen geselecteerd die de beste overall prestatie laten zien. Deze geselecteerde membranen zijn vervolgens onderzocht op hun prestatie (flux, retentie) en vervuiligingsgedrag bij behandeling van praktijk drainwater.

Daarna zijn proeven uitgevoerd waarbij NF-permeaat op basis van het synthetische/praktijk drainwater is getest met respectievelijk MD en RO. Doel van deze proeven was om vast te stellen in welke mate NF neerslag tijdens concentreren met MD kan voor komen en in welke mate NF de vervuiling bij RO kan beperken.

Tijdens de proeven is gebleken dat concentraties van  $\text{NH}_4^+$  en  $\text{HCO}_3^-$  in veel gevallen onder de detectiegrens liggen. Naar verwachting wordt dit veroorzaakt door de difussie van  $\text{H}^+$  door het membraan. Als gevolg van deze diffusie zullen  $\text{NH}_4^+$  en  $\text{HCO}_3^-$  ook door het membraan migreren. Hierdoor is geen betrouwbare indicatie te geven voor de retentie van deze componenten. De in de grafieken weergegeven waarden voor deze componenten kunnen daarom het beste genegeerd worden.

In dit hoofdstuk wordt met concentratiefactor (CF) bedoeld op de verhouding tussen de elektrische geleidbaarheid van de voeding op een specifiek moment en de geleidbaarheid van de voeding bij de start van het experiment. Bij afwijkingen van deze definitie wordt dit duidelijk benoemd.

## 2.2 Toegepaste watertypes

In het laboratoriumonderzoek is zowel met drainwater uit een praktijksituatie gewerkt als ook met een referentiemodel, synthetisch drainwater. Het praktijk drainwater is verkregen uit de testfaciliteiten van de WUR Glastuinbouw. Hiervan zijn in de tijd een negental batches ontvangen die varieerden qua samenstelling. Het synthetische drainwater is kunstmatig gemaakt en is gebaseerd op een worst case samenstelling van het drainwater (zie ook tabel 2.1) en bevat enkel water en nutriënten. Het synthetische drainwater is vrij van overige componenten zoals vervuiling en gewasbeschermingsmiddelen.

Het praktijk drainwater bevat een breed scala aan componenten, waaronder onder andere nutriënten, gewasbeschermingsmiddelen, groeiremmende stoffen, zouten, vervuilende componenten en pathogenen. In bijlage 1 is een beschrijving van de batches gegeven.

De samenstellingen van het praktijk- en synthetische drainwater zijn weergegeven in 2.1

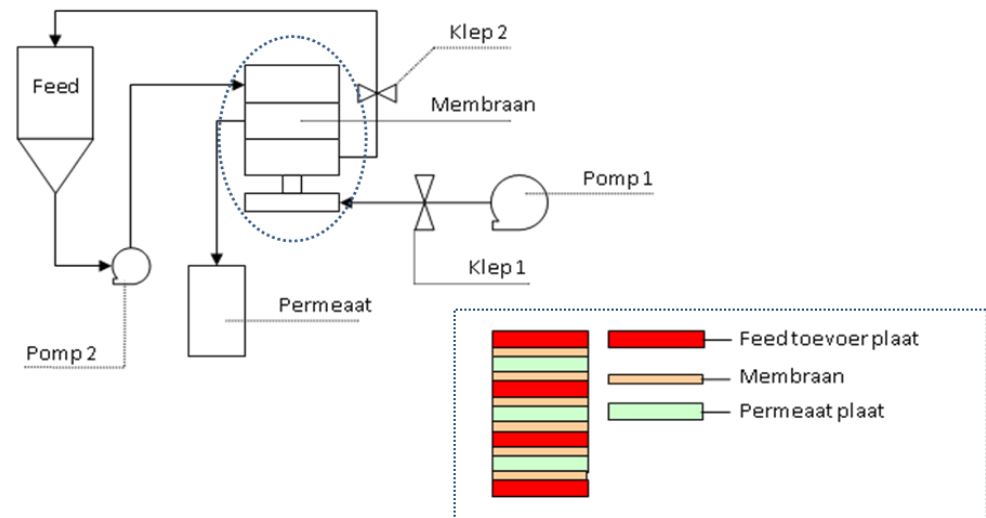
Tabel 2.1 Samenstelling van praktijk drainwater en synthetische drainwater

| Component/<br>type water   | Electrische<br>geleidbaar-<br>heid (EC) | pH   | $\text{NH}_4^+$ | $\text{K}^+$ | $\text{Na}^+$ | $\text{Ca}^{2+}$ | $\text{Mg}^{2+}$ | Si   | $\text{NO}_3^-$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{SO}_4^{2-}$ | $\text{HCO}_3^-$ | $\text{PO}_4^{2-}$ |
|----------------------------|---|------|-----------------|--------------|---------------|------------------|------------------|------|-----------------|---------------|--------------------|------------------|--------------------|
|                            | [mS/cm]                                 | [-]  | [mmol/l]        |              |               |                  |                  |      |                 |               |                    |                  |                    |
| Praktijk<br>drainwater     | 2.11                                    | 6.16 | 0.45            | 5.94         | 0.76          | 3.05             | 2.28             | 1.12 | 10.32           | 0.85          | 1.85               | 0.98             | 1.11               |
| Synthetische<br>drainwater | 3.2                                     | 5.6  | 0.5             | 5.5          | 5.5           | 7                | 3                | 0.5  | 15.5            | 5.5           | 4.5                | 0.5              | 1.15               |

Uit Tabel 2.1 blijkt dat de concentraties van  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  en  $\text{Cl}^-$  in het synthetische drainwater significant hoger liggen dan in het praktijk drainwater. Hierdoor zal neerslag van onder andere calcium-zouten sneller plaatsvinden bij het concentreren van synthetisch drainwater.

## 2.3 Gebruikte opstellingen

### 2.3.1 Vlakke membraan opstelling (o.a. voor RO/NF)

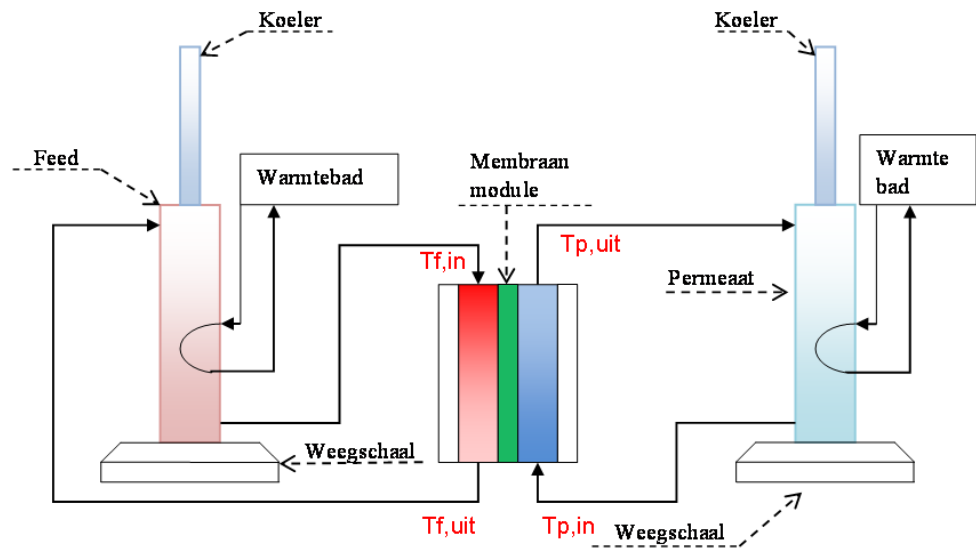


Figuur 2.1: Schematische weergave van gebruikte opstelling voor proeven met RO, NF en UF membranen

In de gebruikte opstelling wordt gebruik gemaakt van vlakke membranen waarvan het permeaat per membraan afzonderlijk kan worden afgevangen.

De voeding wordt aangevoerd vanuit een voorraadvat. Door middel van keuze om het permeaat wel of niet terug te voeren naar het voorraadvat kan de wijze van bedrijfsvoering (steady state of concentrering) worden ingesteld. De systeemdruk en het debiet door het systeem zijn regelbaar.

### 2.3.2 Membraandestillatie opstelling



Figuur 2.2: Membraan destillatie opstelling (Verhouding temperaturen aan ingaande en uitgaande zijnde -> gemiddelde  $\Delta T$ )

De membraandestillatie opstelling bestaat uit een membraanmodule waarin een vlak membraan aan twee zijden wordt langs gestroomd.

Het gemiddelde temperatuurverschil ( $\Delta T$ ) volgt uit de verhouding van de temperaturen aan de ingaand en uitgaande zijde.

Op beide opslagvaten zijn koelers geplaatst om eventuele waterdamp te condenseren. Hierdoor wordt verlies van water uit het systeem door verdamping voorkomen. Beide opslagvaten zijn dubbelwandig. Door de dubbele wand wordt water uit warmtebaden geleid om zo de temperatuur te regelen. Het water permeaat warmtebad wordt ondersteund door een koelmachine ("chiller") om zo voldoende koeling beschikbaar te hebben. Door weegschalen wordt de verandering van massa in de voorraadvaten als functie van de tijd bepaald. Hieruit kan vervolgens de flux worden bepaald.

## 2.4 Gebruikte NF-membranen

De onderstaande NF membranen zijn gebruikt:

- Woongjin CSM NE 70
- Dow Filmtec NF 270
- Nadir N30F
- Somicon S7410
- Somicon S7450
- Koch TFC-HP

De keuze voor de NF membranen is op twee factoren gebaseerd:

- Beschikbaarheid van membranen
- Verwachte scheidingsfactor (obv opgegeven retentie voor enkel- en meerwaardige componenten)

In de onderstaande tabel zijn de belangrijkste kenmerken van de gebruikte membranen weergegeven. Meer informatie over de karakterisering is te vinden in bijlage 2.

Tabel 2.2: Overzicht kenmerken gebruikte NF membranen gemeten tijdens karakterisering.

| Membraan           | Materiaal                     | Gemeten schoon water flux (l/m <sup>2</sup> /h) |
|--------------------|-------------------------------|---|
| WoongjinCSM NE 70  | Polyamide Thin-Film composite | >30   |
| Dow Filmtec NF 270 | Polyamide Thin-Film composite | 62.5 (*)  |
| Nadir N30F         | PES                           | >40   |
| Somicon S7410      | Gemodificeerd PES             | 133-260   |
| Somicon S7450      | Gemodificeerd PES             | >75   |
| Koch TFC-HP (**)   | Thin Film                     | >48   |

(\*) obv 24 uren operatie

(\*\*) Lage druk RO membranen voor brak water

In tabel 2-3 zijn de resultaten van de karakterisering met betrekking tot overall nutriëntenterugwinning en de natrium/chloride retentie weergegeven.

Tabel 2.3: Terugwinning van nutriënten, natrium en chloride voor de geteste NF membranen

| Membraan | Nutriënten naar concentraat (overall, obv vracht) | Natrium naar concentraat (overall, obv vracht) | Chloride naar concentraat (overall, obv vracht) |
|----------|---|--|---|
| NE70     | 77%   | 60%  | 74%   |
| 7450     | 41%   | 60%  | 29%   |
| 7410     | 10%   | 40%  | <0%   |
| Koch     | 97%   | 80%  | 98%   |
| NF270    | 64%   | 40%  | 69%   |
| N30F     | 31%   | 40%  | 6%  |

Uit de tabel blijkt dat het Koch membraan 97% van de nutriënten tegenhoudt, maar ook meer dan 80% van het natrium en chloride. Dit membraan lijkt veel weg te hebben van een RO-membraan (volledige ontzouting) en is derhalve minder geschikt voor de beoogde selectieve nutriëntenterugwinning. Van de overige membranen scoren de membranen NE70 en NF270 het beste.



Gemiddeld worden 65-80% van de massa aan nutriënten tegengehouden en 40-60% van het natrium (60%-40% van het natrium wordt doorgelaten naar het permeaat).

Tijdens de experimenten kwam naar voren dat de NE40 en NE70 membranen de beste mix van flux en nutriëntenterugwinning boden. In de onderstaande paragrafen zullen daarom enkel de resultaten van deze twee types worden behandeld. De uitkomsten van de proeven met de overige type membranen zijn te vinden in de bijlagen 3 en 4.

## **2.5 Gemeten parameters, monstername en analyses**

Gedurende de experimenten zijn de volgende parameters gemeten:

- Elektrische geleidbaarheid voeding + permeaat/destillaat
- Druk (voor RO/NF)
- pH
- Temperaturen voeding en permeaat zijde voor RO
- Temperaturen voeding + destillaat aan ingaande en uitgaande zijde
- Flux (aan de hand van het nemen van monsters gedurende 30-60 sec)

De retentie van de componenten is bepaald door het laten analyseren van monsters aan voedings- en permeaat/destillaat-zijde.

## **2.6 Betrouwbaarheid resultaten**

De NF proeven zijn standaard in duplo uitgevoerd. Hierbij werden per proef steeds dezelfde resultaten gevonden.

Voor de praktijkwater proeven geldt dat de vergelijkingen tussen proeven en membranen steeds per batch praktijk drainwater zijn uitgevoerd. De vergeleken proeven zijn dus op een zelfde voedings-samenstelling gebaseerd.

De hierboven beschreven aanpak garandeert een hoge betrouwbaarheid van de resultaten.

## 2.7 Concentreringsproeven

### 2.7.1 Aanpak

Tabel 2.4: Beschrijving gebruikte operatiecondities voor concentrerings-proeven met NF-membranen

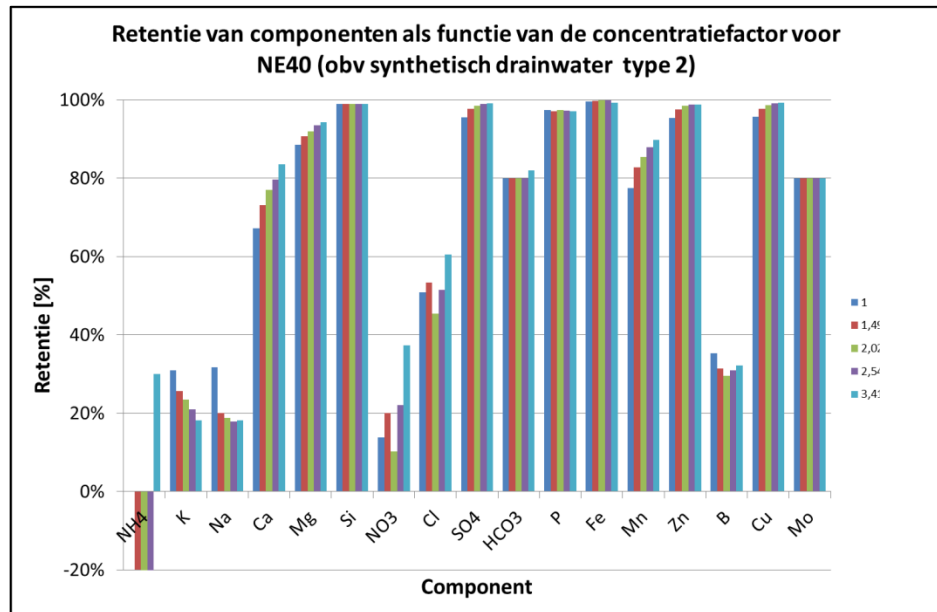
| Parameter           | Waarden   | Onderbouwing keuze  |
|---------------------|---|---|
| Operatiedruk        | 20 bar  | Maximale druk voor NF membranen (geeft hoogste flux)  |
| Gebruikte membranen | NF270 (enkel voor NF2)<br>NE70<br>NE40  | Resultaten karakterisatie<br>Resultaten karakterisatie<br>Suggestie van leverancier         |
| Temperatuur         | 25 °C   | Koeling tot kamer temperatuur   |
| Frequentie pomp     | 44 Hz   | Bepaalt debiet en daarmee stroomsnelheid langs membraan<br><br>Standaard waarde is gebruikt |
| Wijze van bedrijven | concentreren  |   |
| Gebruikte water     | Synthetisch drainwater met extra NaNO <sub>3</sub> (NF 4 en NF5) en zonder extra NaNO <sub>3</sub> (NF2)<br><br><u>Praktijkwater (*)</u><br>Batch 4 (NF3) ,<br>Batch 5 (NF6 en NF7) en Batch 9 (NF8 en NF9) |   |
| Algemene aanpak     | Monsternamen bij verschillende concentratiefactoren   | Ten behoeve van flux en retentie bepaling als functie van CF                                |

(\*) Beschrijvingen van de praktijkwater batches zijn te vinden in bijlage 1.

## 2.7.2 Resultaten met synthetisch water

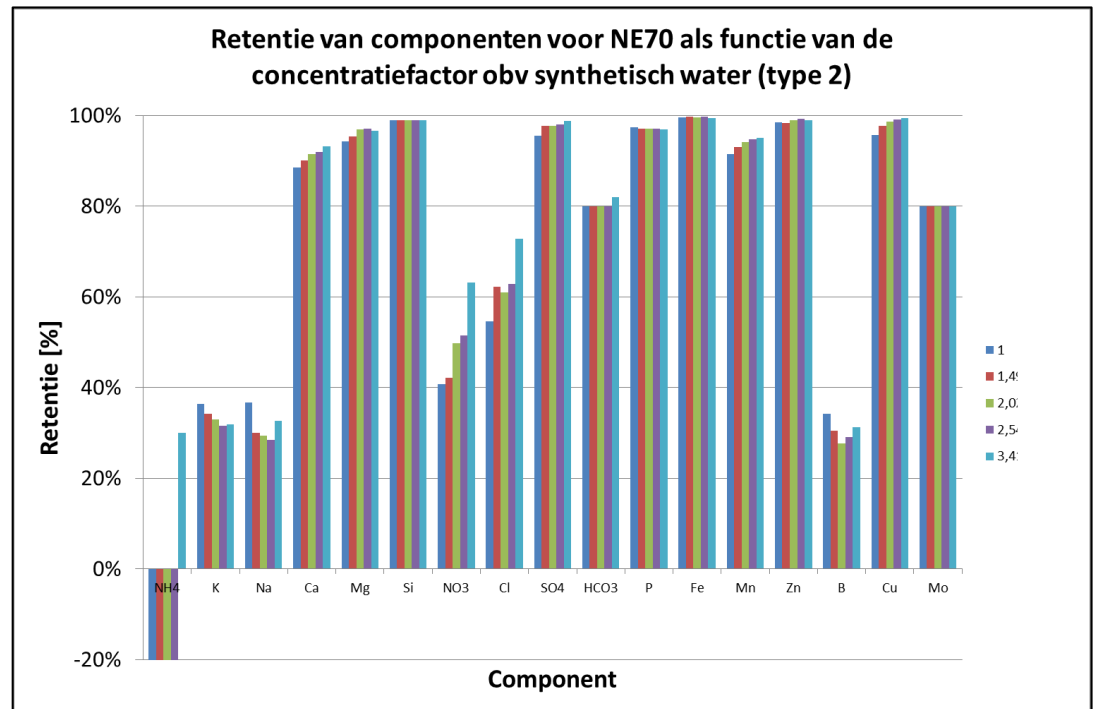
### 2.7.2.1 Retentie componenten

In de onderstaande figuren is de retentie van de componenten en het verloop van de retentie weergegeven voor de NE40 en NE70 membranen bij behandeling van synthetisch drainwater type 2.



Figuur 2.3: Retentie van componenten voor NE40 obv synthetisch drainwater (type 2) als functie van de concentratiefactor

Figuur 2.3 laat zien dat bij het NE 40 membraan de retentie van de meest relevante componenten ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) oploopt tijdens het concentreren. De resultaten lijken te suggereren dat de retentie van deze componenten toeneemt als hun aandeel in het mengsel afneemt.



Figuur 2.4: Retentie van componenten voor NE70 obv synthetisch drainwater (type 2) als functie van de concentratiefactor

Figuur 2.4 laat zien dat er bij het NE70 geen significante veranderingen in retentie van de componenten optreedt met een toenemende concentratiefactor.

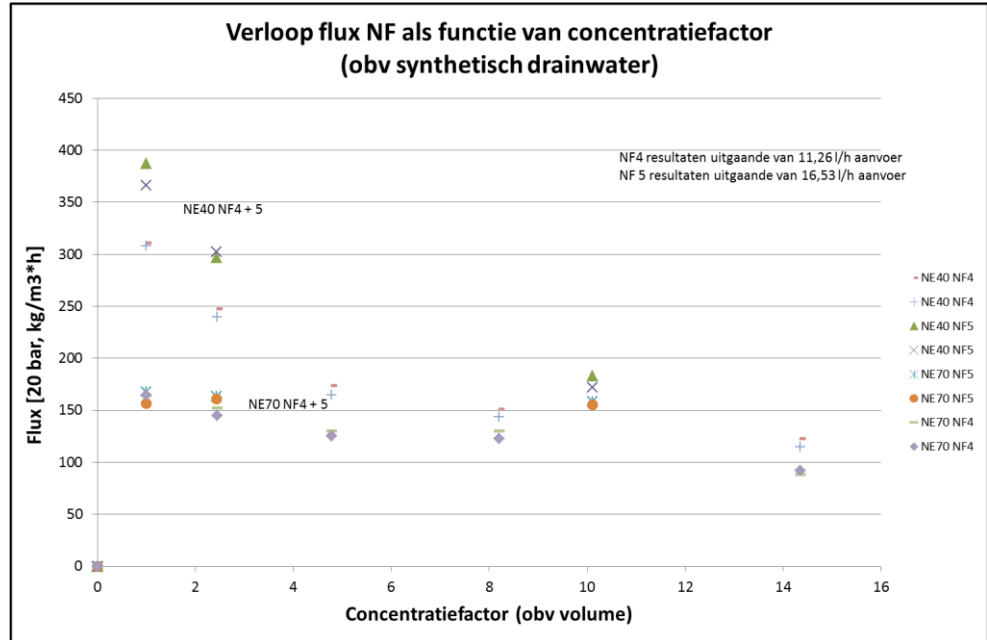
Uit de bovenstaande figuren blijkt dat het NE70 een hogere retentie voor de nutriënten kent in vergelijking met het NE40 membraan. Echter ligt de zout retentie bij het NE40 membraan weer iets lager.

Als we voor ogen houden dat het membraan zoveel mogelijk nutriënten moet tegenhouden en gelijktijdig natrium zoveel mogelijk moet doorlaten verschillen de membranen onderling niet zoveel. Over het geheel lijkt het NE70 membraan de beste mix van nutriënten-terugwinning en zoutdoorlating te bieden. Het NE40 membraan lijkt interessant vanuit het oogpunt van zoveel mogelijk zout door laten en het doorlaten van  $K^+$ ,  $Na^+$  en  $NO_3^-$  (voor het verkrijgen van een mineralenconcentraat bij RO/MD).

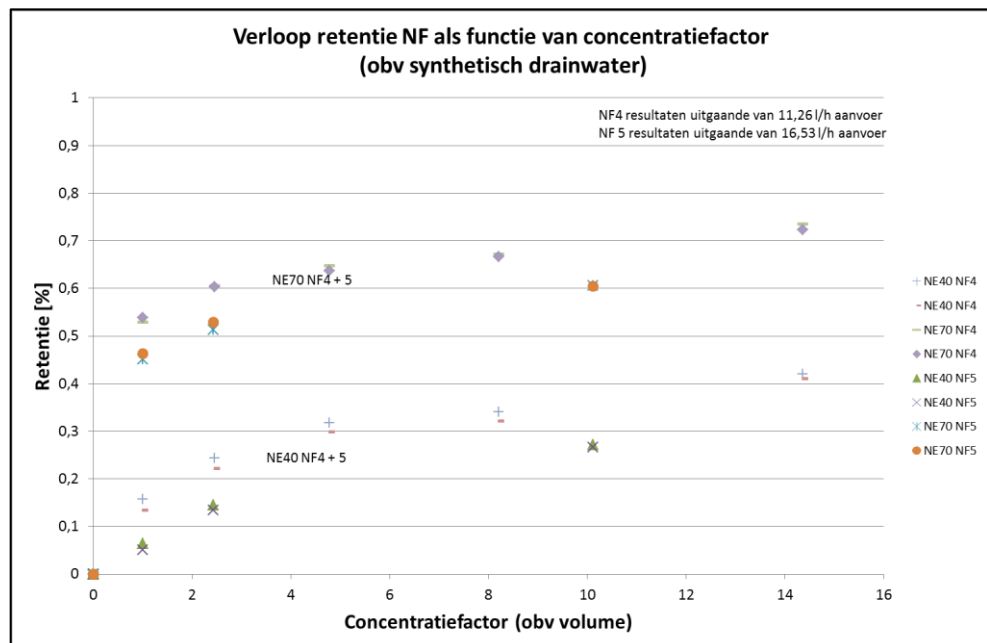
Bij de bovenstaande experimenten is gebleken dat met name de retentie voor nitraat lager ligt na toevoeging van  $NaNO_3$ .

2.7.2.2 Verloop flux en overall retentie

In de onderstaande figuren zijn het verloop van de flux en de overall retentie tijdens de proeven met synthetisch drainwater (type 2) weergegeven. De resultaten zijn samengevat in tabel 2.5.



Figuur 2.5: Verloop flux voor de NE40 en NE70 membranen obv synthetisch drainwater type 2 als functie van concentractiefactor



Figuur 2.6: Verloop overall retentie voor NE40 en NE70 membranen obv synthetische drainwater (type 2) als functie van de concentratiefactor.

Tabel 2.5: Flux en overall retentie voor de NE40 en NE70 membranen obv synthetisch drainwater type 2

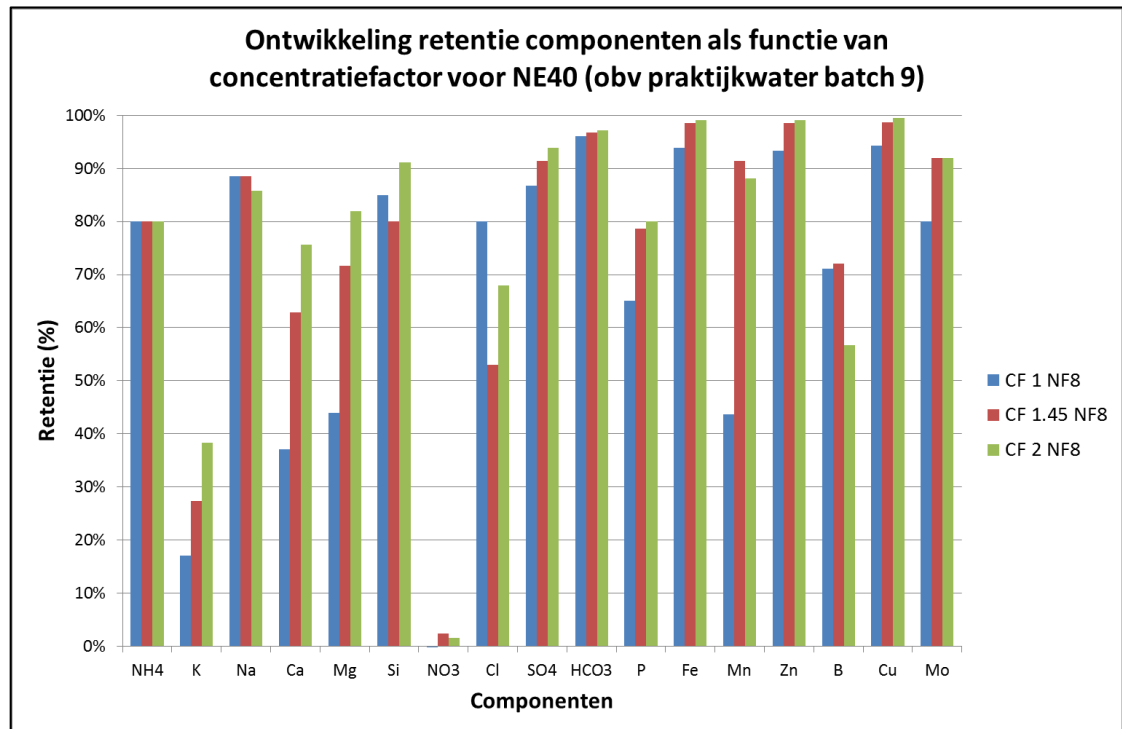
| Water                                 | Membraan | Flux                                | Retentie (overall, obv EC) | Toegepaste recovery (1-(1/CF)) |
|---------------------------------------|----------|-------------------------------------|----------------------------|--------------------------------|
| Synthetisch + extra NaNO <sub>3</sub> | NE70     | 150, zakkend naar 100 (na 10x conc) | Gem. 60%                   | 90%                            |
|                                       | NE40     | 350 -> 100 (na 8-10x conc)          | Gem. 30%                   | 90%                            |

Uit de resultaten komt duidelijk de hogere retentie van het NE70 membraan voor de verschillende componenten naar voren, aangezien de overall retentie significant hoger ligt dan voor het NE40 membraan. Het NE40 membraan kent een hogere startflux die echter na verloop van tijd afneemt naar de zelfde waarde als voor het NE70 membraan.

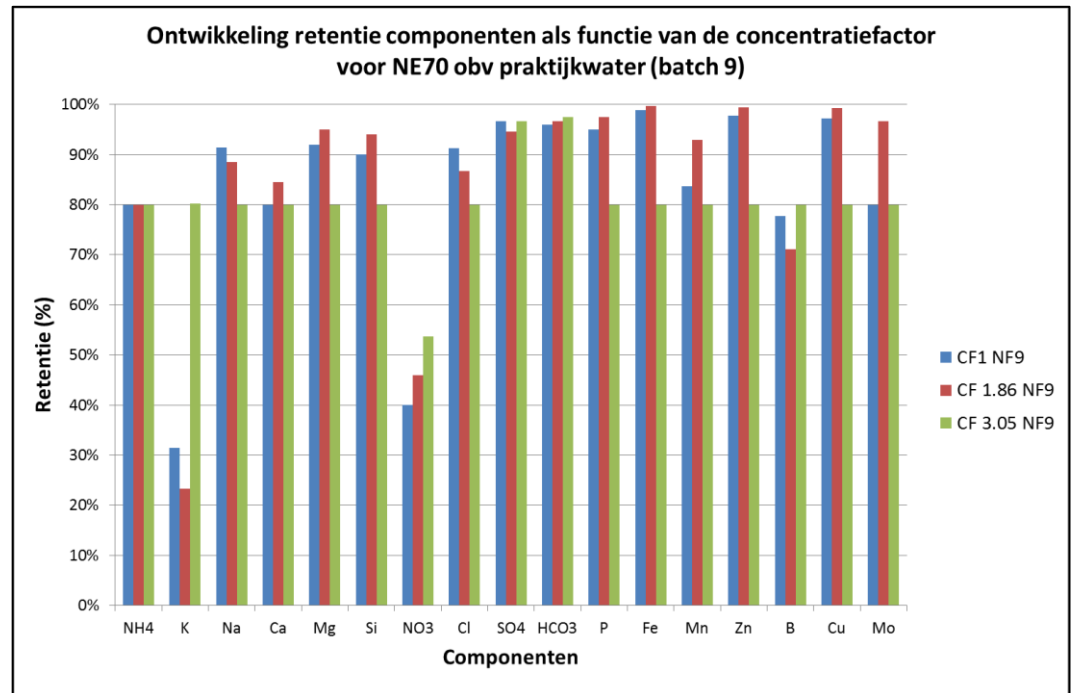
### 2.7.3 Resultaten met praktijkwater

#### 2.7.3.1 Ontwikkeling retentie componenten

De onderstaande figuren geven de retentie en de ontwikkeling van de retentie weer voor de componenten voor de NE40 en NE70 membranen bij behandeling van praktijkwater.



Figuur 2.7 Ontwikkeling retentie componenten voor NE40 membraan als functie van de concentratiefactor



Figuur 2.8 Ontwikkeling retentie componenten voor NE40 membraan als functie van de concentratiefactor

De figuren laten zien dat de retentie van  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  en  $\text{K}^+$  sterk oploopt tijdens concentreren met het NE40 membraan. Voor de overige componenten is het effect geringer of niet significant. Deze koppeling tussen een hogere concentratie en een lagere retentie werd ook waargenomen bij de proeven met synthetisch drainwater.

Bij het NE70 membraan is geen sterke verandering in retentie van de componenten tijdens het concentreren waar te nemen.

### 2.7.3.2 Verloop flux en overall retentie

In de onderstaande figuren zijn het verloop van de flux en de overall retentie weergegeven voor de NE40 en NE70 membranen bij toepassing op praktijk drainwater. De resultaten zijn samengevat in tabel 2-6.

Uit de grafieken blijkt dat de retentie van het NE70 membraan vrijwel gelijk is voor alle praktijk water batches. De variaties in de samenstelling van de batches heeft dus geen significante invloed op de retentie van dit membraan. De retentie van de componenten door het NE70 membraan liet een zelfde beeld zien.

Het NE40 membraan laat een duidelijk verschil zijn qua retentie voor de verschillende praktijkwater batches. Dit lijkt gelinkt te zijn aan de resultaten van de retentie van de componenten. Deze was sterk afhankelijk van de gebruikte batch water. De variaties in retentie van de componenten zal ook doorwerken op de overall retentie aangezien de componenten allen bijdragen aan de geleidbaarheid.

De resultaten voor de flux laten voor beide membranen dezelfde resultaten zien per batch. Het NE40 is opener en start daarom hoger maar vervuilt hierdoor ook sneller. Het netto resultaat is dat beide membranen bij een zelfde concentratiefactor onder een waarde van 50 l/m<sup>2</sup>/h uitkomen.

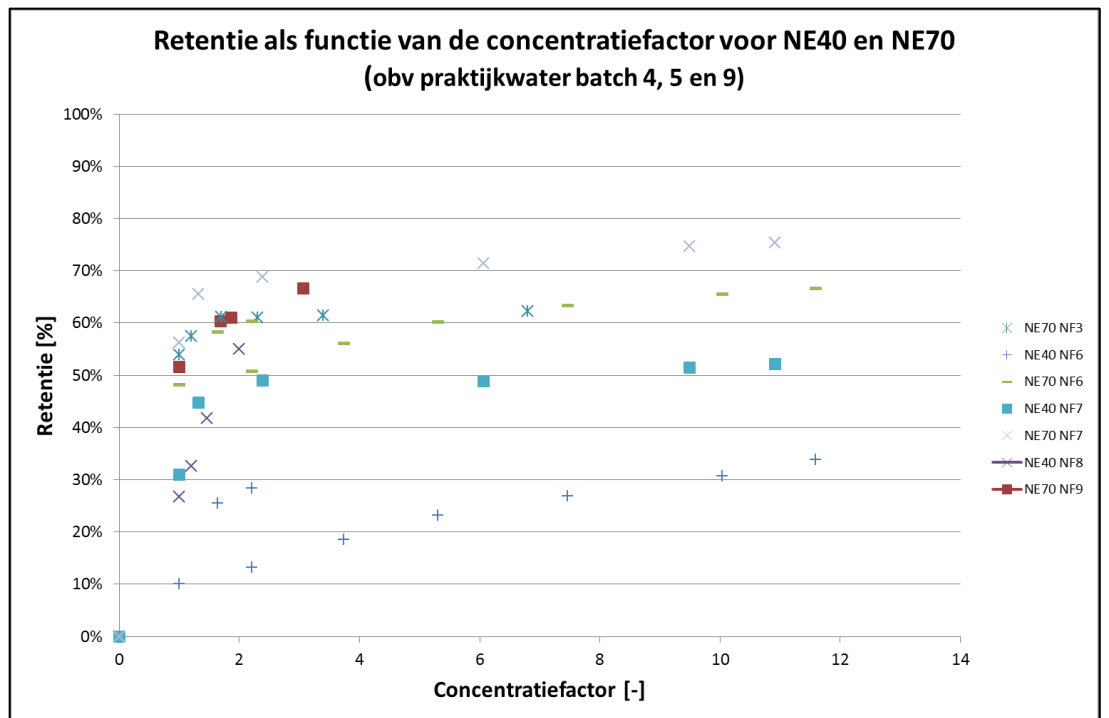
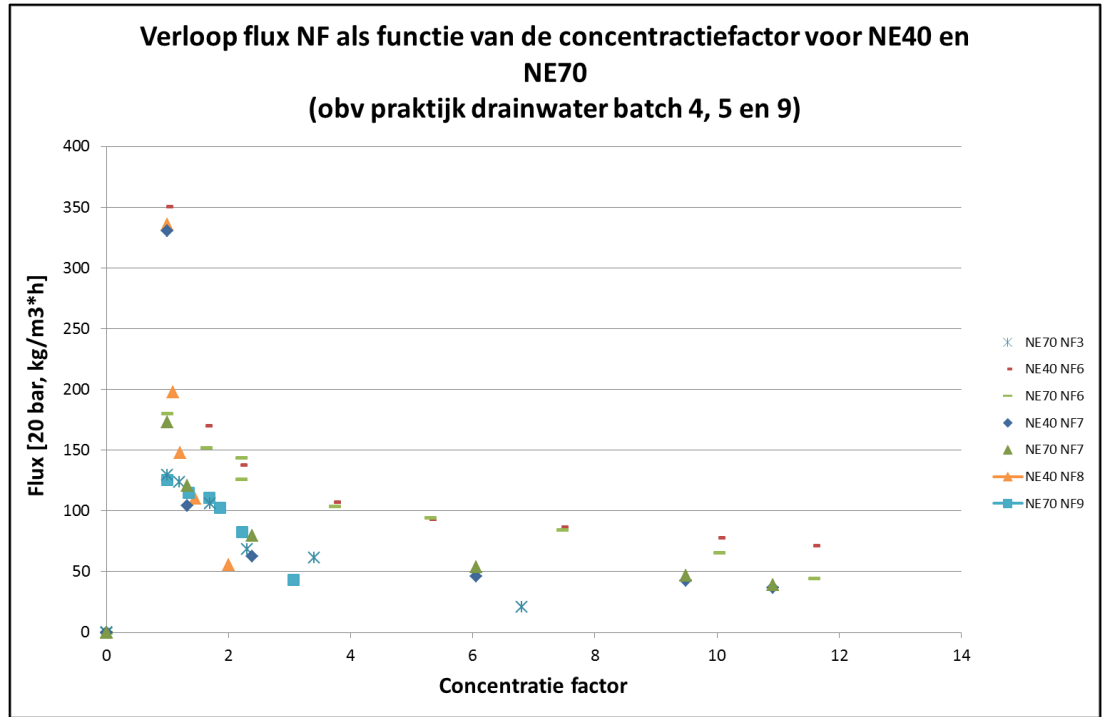


Fig. 2.9 Verloop flux NF-membranen NE70 en NE40 met praktijkwater



Tabel 2.6: Overzicht verloop flux, overall retentie en toegepaste recovery voor de NE40 en NE70 membranen obv praktijkwater

| Water         | Membraan | Flux   | Retentie (overall, obv EC)                                       | Toegepaste recovery (1-(1/CF)) |
|---------------|----------|--|--|--------------------------------|
| Praktijkwater | NE70     | <u>Batch 4</u><br>150 -> 60 (3x conc)<br><br><u>Batch 5</u><br>NF6 -> 150 ->50 (11,5x conc)<br><br>NF7 -> 150 -> 50 (6x conc)<br><br><u>Batch 9</u><br>150 -> 60 (3x conc) | 60-70%   | 90%+                           |
|               | NE40     | <u>Batch 5</u><br>NF 6 -> 350 -> 50 (11,5x conc)<br><br>NF7 -> 350 -> 50 (6x conc)<br><br><u>Batch 9:</u><br>300->50 (2x conc)   | Batch 5: 50%<br><br><br><br><br><br><br><br><br><br>Batch 9: 60% | 90%+                           |

#### 2.7.4 Nutriëntenterugwinning en zoutdoorlaatbaarheid voor NE40 en NE70 obv praktijkwater

Op basis van de resultaten van de proeven met batch 9 (NF8 en NF9) is vastgesteld welke nutriëntenterugwinning en zoutdoorlaatbaarheid de NE40 en NE70 membranen kennen. De berekening is uitgevoerd voor een concentratiefactor van 3,5 (obv volume reductie voeding), dit komt over een met een recovery van circa 70%. Dit wordt als een haalbare waarde voor de praktijk gezien.

Tabel 2.7: Overzicht nutriëntenterugwinning en retentie van natrium en chloride voor de NE40 en NE70 membranen obv praktijkwater batch 9 (bij een concentratie factor van 3,5 obv volume)

| Item/membraan   | NE40 (*) | NE70 |
|---|----------|------|
| Nutriëntenterugwinning<br>(alle componenten behalve<br>natrium en chloride) | 43%      | 55%  |
| Retentie van natrium  | 31%      | 29%  |
| Retentie van chloride   | 22%      | 29%  |

(\*) Resultaten zijn verkregen uit interpolatie tussen twee CF punten (2,4 en 4,3). De resultaten lieten in dit bereik allen een sterk vergelijkbare afname zien.

In tabel 2.8 en figuur 2.10 is de terugwinning per nutriënt weergegeven. De resultaten geven het % dat bij de genoemde concentratiefactor nog aanwezig is in de voeding.

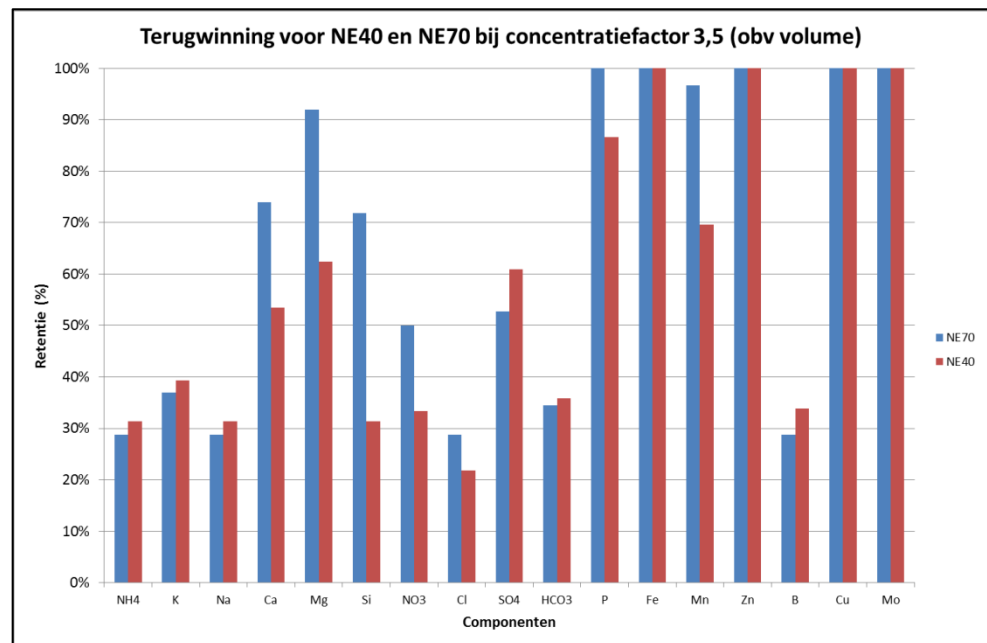
Tabel 2.8 Overzicht terugwinning per nutriënt voor beide NF membranen (CF 3,5 obv volume)

#### NE70

| Component | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Si  | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|-----------|------------------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|-----|------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Retentie  | 29%                          | 37%            | 29%             | 74%              | 92%              | 72% | 50%                          | 29%             | 53%                           | 35%                           | 115%                          |

#### NE40

| Component | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Si  | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|-----------|------------------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|-----|------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| Retentie  | 31%                          | 39%            | 31%             | 54%              | 62%              | 31% | 33%                          | 22%             | 61%                           | 36%                           | 87%                           |



Figuur 2.10: Terugwinning componenten voor NE40 en NE70 bij concentratiefactor 3,5 (obv volume)

## 2.8 RO proeven met NF permeaat (obv praktijk drainwater)

Een bijkomend voordeel van de voorschakeling van NF aan de waterterugwinning, is dat met NF-permeaat een hogere recovery met RO of MD mogelijk is, omdat een aantal storende componenten in lagere concentraties aanwezig zullen zijn in de voeding.

Om dit te verifiëren is een RO- en MD-proef met NF-permeaat uitgevoerd. Doel van de proeven was om na te gaan of het NF permeaat zorgt voor een vermindering van de neerslag en/of vervuiling tijdens het concentreren met resp. RO en MD.

### 2.8.1 Aanpak

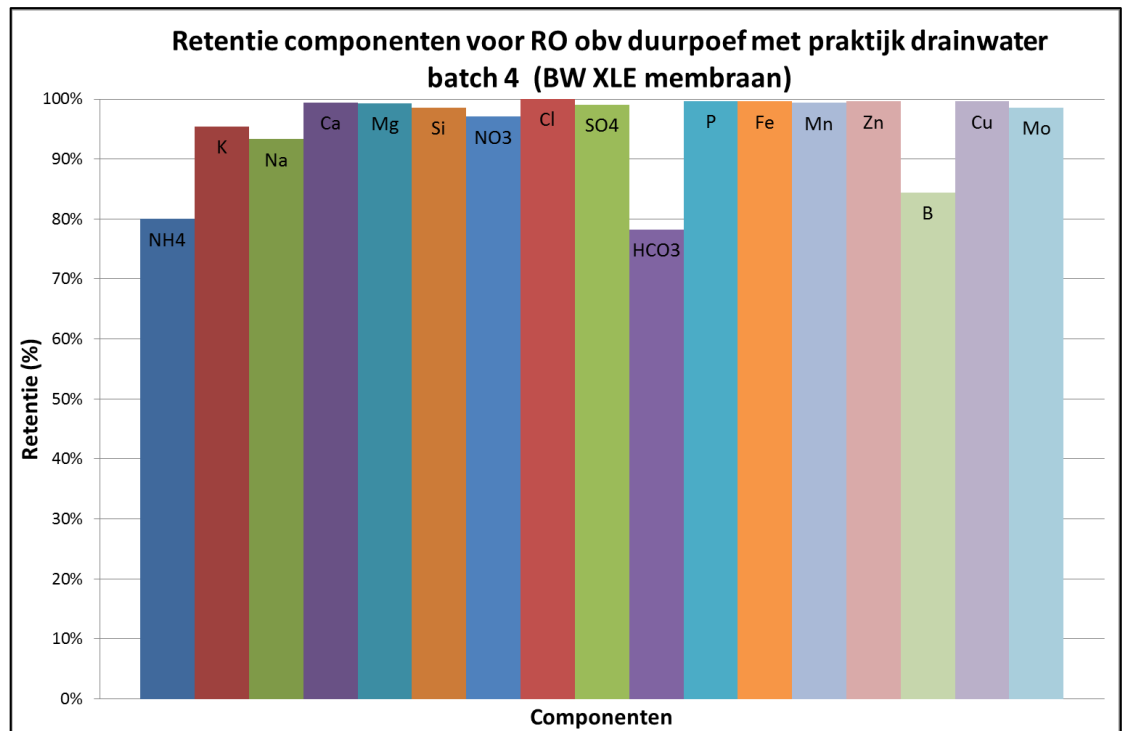
Tabel 2-9: Beschrijving gebruikte operatiecondities voor RO proeven obv NF-permeaat

| Parameter           | Waarden                        | Onderbouwing keuze  |
|---------------------|--------------------------------|---|
| Operatiedruk        | 30 bar                         | Maximale druk voor BW membranen (geeft hoogste flux)  |
| Gebruikte membranen | BW 30<br>XLE                   |   |
| Temperatuur         | 25 °C                          | Koeling tot kamer temperatuur   |
| Frequentie pomp     | 44 Hz                          | Bepaald debiet en daarmee stroomsnelheid langs membraan<br><br>Standaard waarde is gebruikt |
| Wijze van bedrijven | Concentreren                   |   |
| Gebruikte water     | NF voorbehandeld praktijkwater |   |

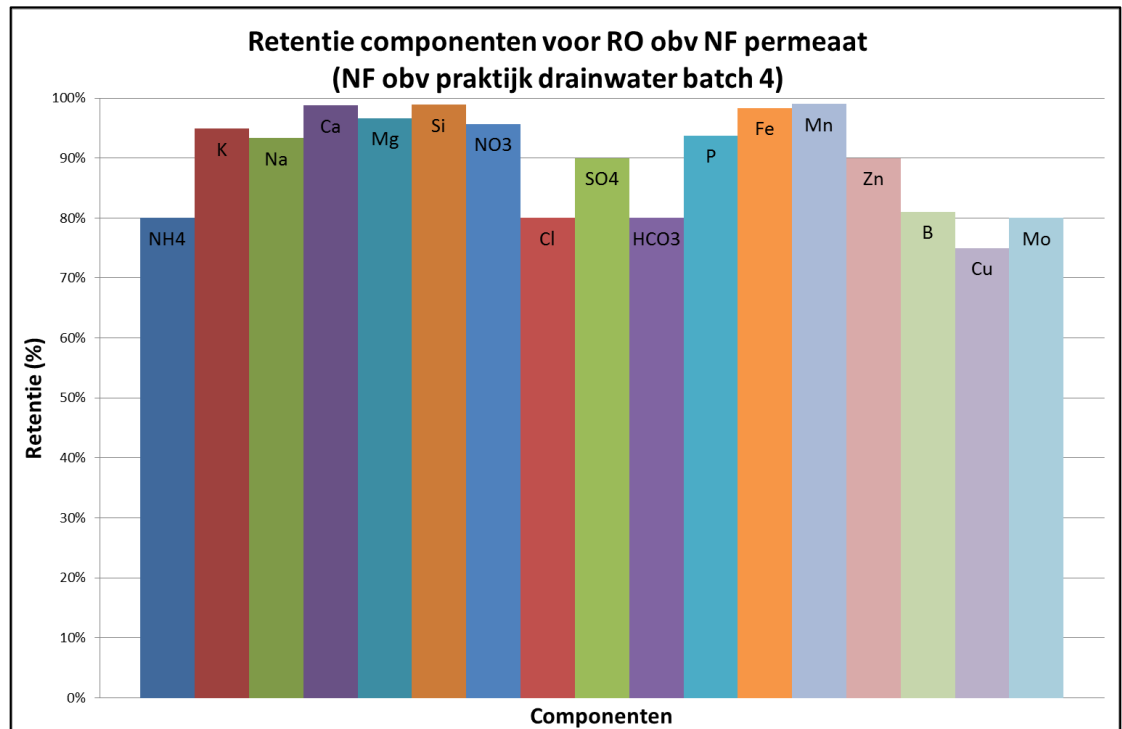
### 2.8.2 Resultaten

#### 2.8.2.1 Retentie componenten

In de onderstaande figuren zijn de retentie van de componenten weergegeven voor RO met en zonder NF behandeling. In beide gevallen zijn de resultaten gebaseerd op praktijkwater batch 4.



Figuur 2.11 Retentie componenten voor RO bij direct toepassing op praktisch drainwater (batch 4)



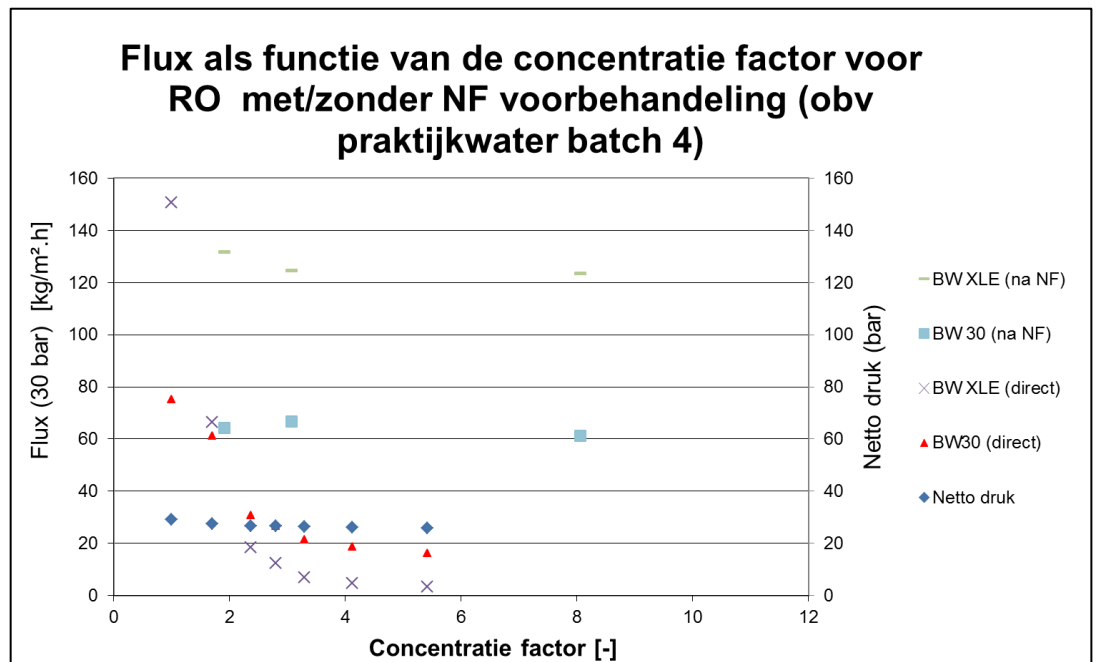
Figuur 2.12 Retentie componenten voor RO bij toepassing op NF-permeaat verkregen uit praktisch drainwater (batch 4)

De resultaten laten zien dat de retentie van de componenten door het RO membraan niet wezenlijk zijn veranderd als gevolg van de NF voorbehandeling.

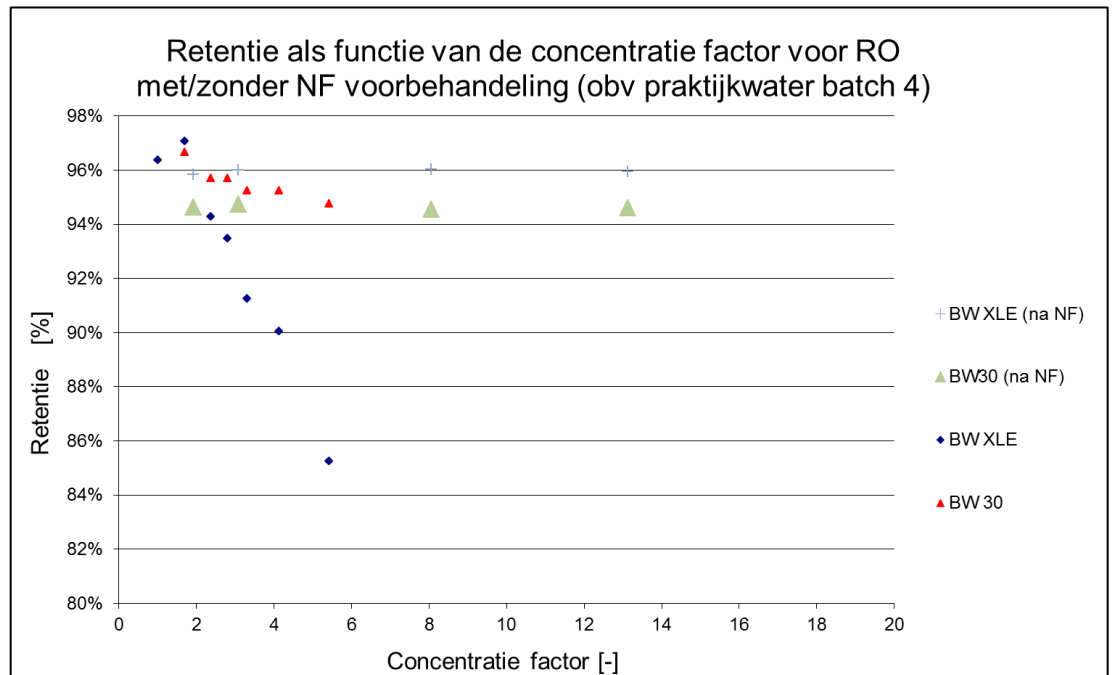
De ontwikkeling van de retentie van de componenten wordt hier niet besproken aangezien bij RO en MD de retentie onafhankelijk is van de concentratiefactor.

### 2.8.2.2 Verloop flux en overall retentie

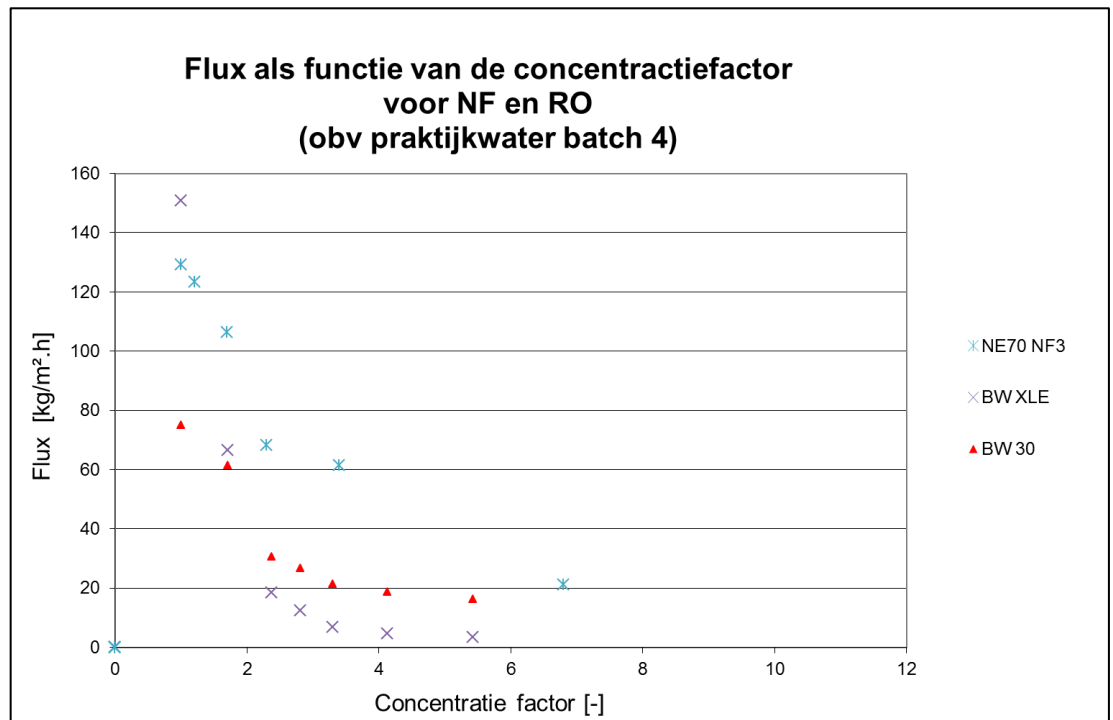
In Figuur 2.13 is het verloop van de flux bij RO met/zonder voorbehandeling met NF weergegeven. Uit de resultaten blijkt dat de flux ook bij vergaand concentreren van het NF-permeaat met RO nauwelijks afneemt en respectievelijk 60 en 100 l/m<sup>2</sup>.h bedraagt voor de BW30 en BW XLE RO membranen. De NF voorbehandeling voorkomt duidelijk de fluxafname die normaal optreedt bij het concentreren van praktijkwater met RO.



Figuur 2.13 Verloop flux van RO tijdens concentreren NF permeaat met verschillende membranen



Figuur 2.14 Verloop overall retentie van RO tijdens concentreren NF permeaat met verschillende membranen



Figuur 2.15 Vergelijking fluxverloop voor RO (zonder NF voorbehandeling) en NF

Figuur 2.14 laat zien dat het fluxverloop voor RO en NF sterk vergelijkbaar is. Dit betekent dat bij NF-voorschakeling de fluxafname die normaal bij RO optreedt nu bij de NF optreedt, het probleem is dus verplaatst.

## 2.9 MD proeven met NF permeaat (obv synthetisch drainwater)

### 2.9.1 Aanpak

Tabel 2.10: Beschrijving gebruikte operatiecondities voor MD proeven obv NF-permeaat

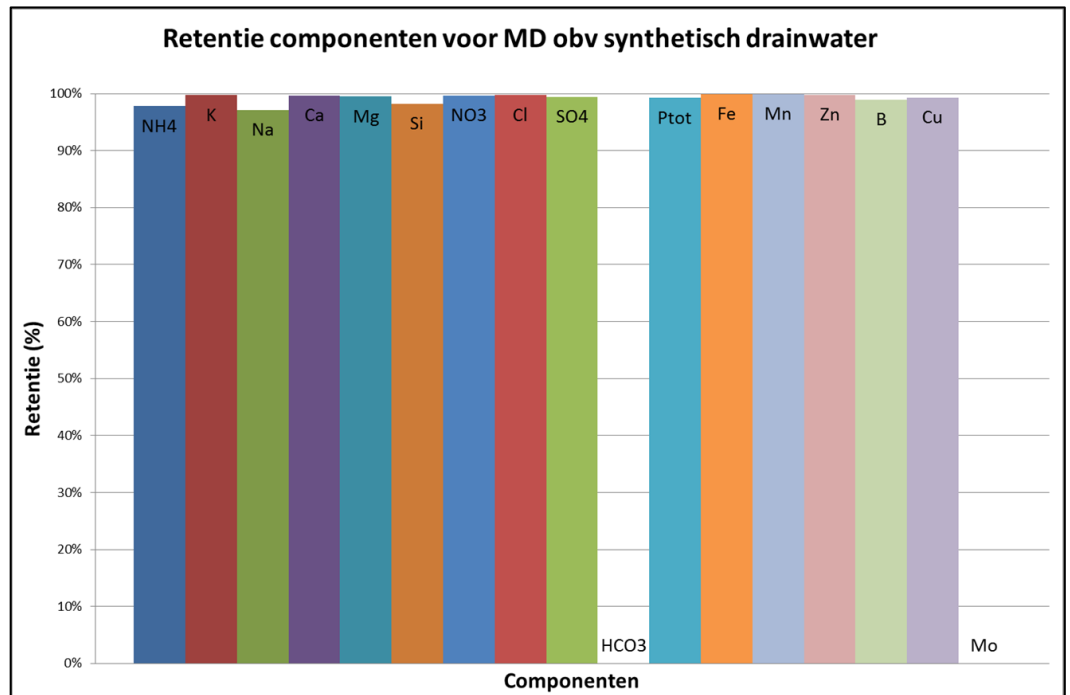
| Parameter             | Waarden                                | Onderbouwing keuze  |
|-----------------------|--|---|
| Operatiedruk          | 1 bar                                  | Atmosferisch  |
| Voedings-temperatuur  | 75 °C                                  |   |
| Temperatuurs-verschil | 7-8 °C                                 |   |
| Gebruikte water       | Permeaat NF obv synthetisch drainwater | Er is voor synthetisch drainwater gekozen omdat neerslag een belangrijk issue is voor MD, terwijl vervuiling geen rol van belang speelt |
| Gebruikt NF membraan  | NE70                                   | Dit membraan was het meest belovend mbt nutriententerugwinning en natrium afscheiding   |
| Wijze van bedrijven   | Concentreren                           |   |

### 2.9.2 Resultaten

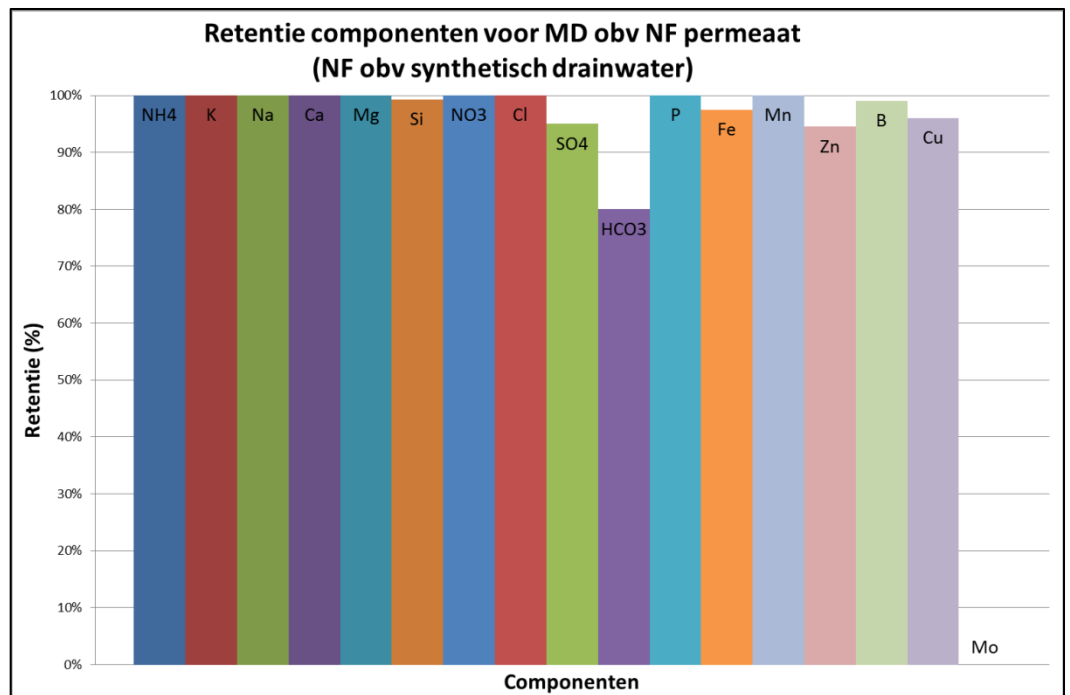
#### 2.9.2.1 Retentie componenten

De onderstaande figuren laten de retentie van de componenten in het synthetische drainwater zien voor MD met en zonder NF voorbehandeling. De resultaten laten zien dat de retentie voor alle componenten (behalve HCO<sub>3</sub>) nagenoeg gelijk is. Het verschil voor HCO<sub>3</sub> komt zeer waarschijnlijk voort uit een waarde in de voeding die onder de detectiegrens ligt. De werkelijke retentie kan hierdoor niet precies berekend worden.





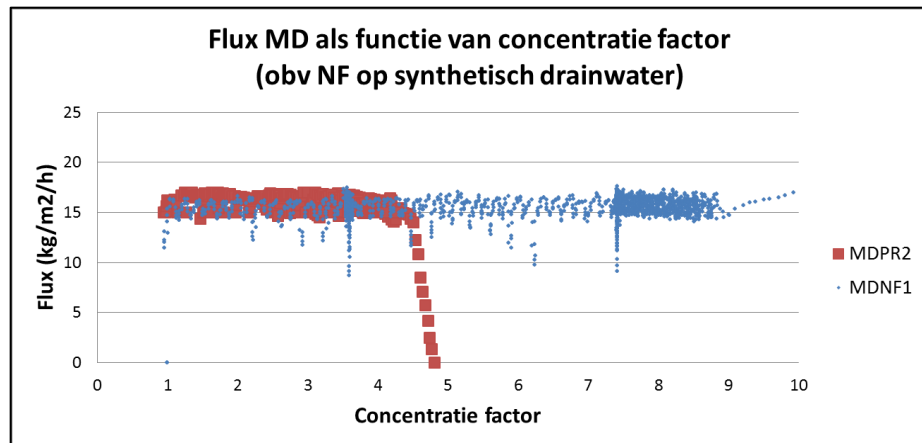
Figuur 2.15 Retentie componenten voor MD bij direct toepassing op synthetisch drainwater (type 2)



Figuur 2.16: Retentie componenten voor MD bij toepassing op NF-permeaat verkregen uit synthetisch drainwater (type 2)

### 2.9.2.2 Verloop flux en overall retentie

Uit deze proef blijkt dat het behandelen van het synthetisch drainwater met NF bij MD de flux constant blijft tot minimaal 12x concentreren. Het MD-experiment met synthetisch drainwater zonder NF voorbehandeling liet zien dat de flux lager werd bij 4-5x concentreren. Er kan geconcludeerd worden dat bij toepassing van NF voorafgaand aan RO of MD wordt vervuiling bij RO en neerslagvorming bij MD effectief voorkomen.



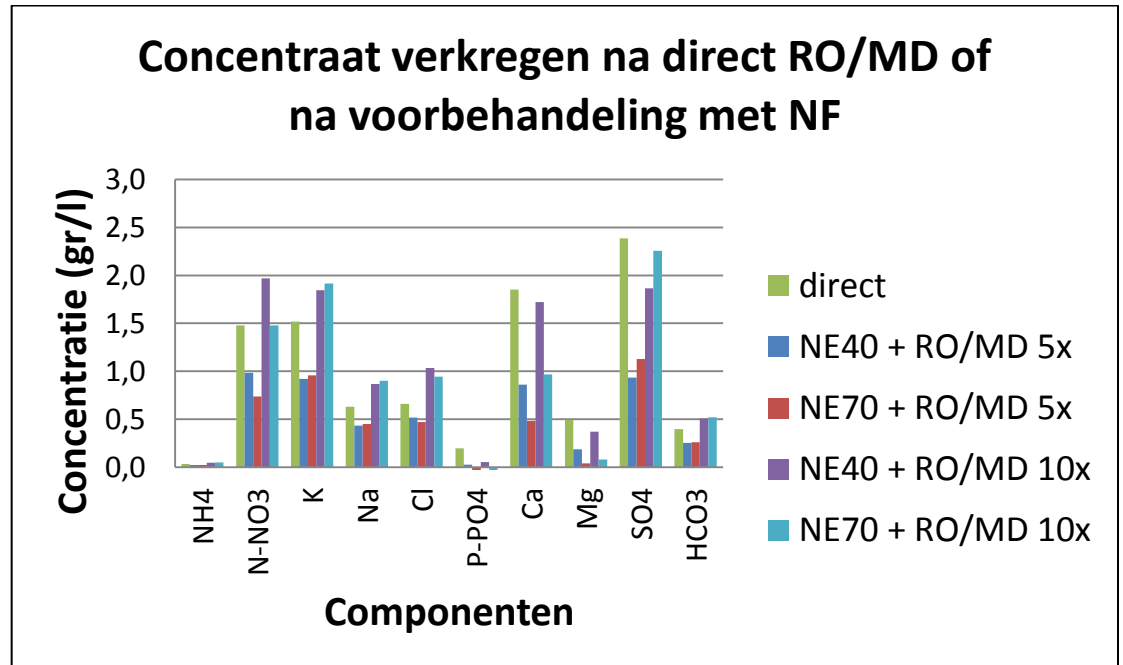
Figuur 2.17 Flux verloop voor MD op basis van synthetisch drainwater (type 1) met en zonder NF voorbehandeling (resp. MDP2 en MDP1)

De overall retentie kan bij MD niet bepaald worden op basis van analyses van voeding en permeaat, aangezien de concentraties in het permeaat te laag zijn om te meten. Er kan wel gekeken worden naar het verloop van de geleidbaarheid. Aangezien aan de permeaat zijde gestart wordt met RO-water (obv drinkwater) zal een dalende EC aangeven dat het geproduceerde water schoner is dan RO-permeaat (aangezien de aanwezige componenten de geleidbaarheid bepalen). Dit betekent dat de retentie dus ook boven de RO-waarden ligt.

De resultaten voor MD zonder en met NF voorbehandeling lieten zien dat in beide gevallen de overall retentie zeer hoog is. De geleidbaarheid is in beide gevallen na 6x concentreren lager dan 15  $\mu\text{S}/\text{cm}$  terwijl de voeding dan reeds boven de 12 mS/cm (12.000  $\mu\text{S}/\text{cm}$ ) ligt. Dit betekent dat ca 1/1000<sup>e</sup> van de geleidende componenten nog in het permeaat aanwezig is.

## 2.10 Samenstelling concentraat na direct MD of RO en na voorbehandeling met NF

In figuur 2.18 wordt de samenstelling gegeven van het concentraat na directe toepassing van MO of RO en na voorbehandeling met NF, waarna verder indikking met een factor 5 of 10 plaatsvindt<sup>2</sup>.



Figuur 2.18 samenstelling van het concentraat na directe toepassing van RO/MD en na voorbehandeling met NF

Na de waterterugwinningstap met RO of MD resteert een concentraat met hoge concentraties aan Na, K, N-NO<sub>3</sub>, CL, Ca en SO<sub>4</sub>. Voorschakeling van NF leidt tot hogere concentraties N-NO<sub>3</sub>, K, Na en Cl in het resterende concentraat en tot een lagere PO<sub>4</sub>-concentratie. Dit maakt het concentraat bij uitstek geschikt voor toepassing als N-meststof in de landbouw.

## 2.11 Conclusies NF-experimenten

N.B. De onderstaande conclusies gelden voor de NE40 en NE70 membranen.

- Door toepassing van NF voorafgaand aan waterterugwinning is het mogelijk om >70% van de tweewaardige ionen Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup> en PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> en circa 55-70% van het SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> terug te winnen, waarbij circa 70% van de zouten in het water (Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>) wordt doorgelaten;

<sup>2</sup> Uitgaande van de volgende samenstelling van het drainwater:

| Component | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Si  | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|-----------|------------------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|-----|------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
|           | [mmol/l]                     |                |                 |                  |                  |     |                              |                 |                               |                               |                               |
| Waarde    | 0,5                          | 7              | 0,5             | 8                | 6                | 5,9 | 21,5                         | 1               | 3                             | 0,5                           | 2,85                          |

- De eenwaardige ionen  $K^+$  (40-50%) en  $NO_3^-$  (50%) kunnen met NF in beperktere mate worden teruggewonnen;
- Op basis van praktijk water kan een flux gehaald worden van ca.  $50 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{h}$  (bij 20 bar) en een recovery van 80-90%;
- De retentie van de componenten wordt bij het NE70 membraan vrijwel niet beïnvloed door de samenstelling van het water. Het NE40 membraan laat een afhankelijkheid van de concentraties zien; mogelijk neemt de retentie van  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$  en  $NO_3^-$  toe als hun concentratie vermindert;
- Het NE70 kent de hoogste retentie voor de componenten, terwijl het NE40 meer selectief is. Het NE70 membraan geeft de beste compromis van nutriëntenterugwinning en het doorlaten van  $Na^+$  en  $Cl^-$ ;
- Door voorschakeling van NF verloopt de waterterugwinning gemakkelijker (minder kans op neerslag/vervuiling waardoor een hogere concentratiefactor mogelijk is);
- Het effect van vervuiling op de flux van NF is sterk vergelijkbaar met het waargenomen effect bij RO. Het vervuilingsprobleem verplaatst zich dus naar de NF.
- Neerslag bij MD wordt succesvol voorkomen door NF-voorbehandeling. Echter zal de vervuiling (die geen effect had op MD) nu wel effect hebben op de NF.
- Bij voorschakeling van NF resteert na de waterterugwinningstap met RO of MD een concentraat met hoge concentraties aan  $Na^+$ ,  $K^+$  en  $NO_3^-$ . Dit concentraat lijkt bij uitstek geschikt voor de toepassing als N-meststof in de landbouw.

## 3 Electrolyse

### 3.1 Inleiding

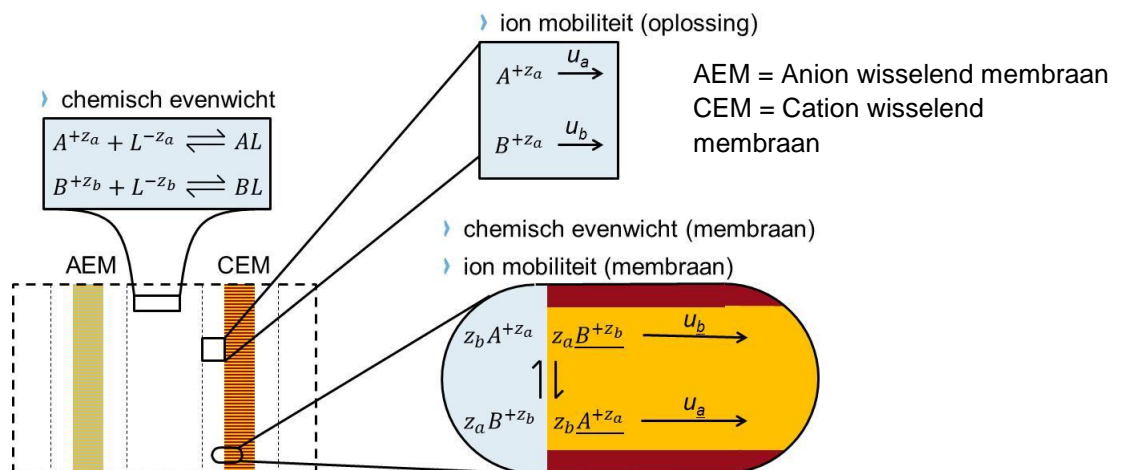
Electrodialyse is een alternatieve techniek voor NF om nutriënten terug te winnen uit de spuiroom. Paragraaf 3.2 omvat een korte literatuurverkenning van electrolyse (ED) waarin het principe van ED wordt uitgelegd, enkele toepassingen worden genoemd, wordt ingegaan op de benodigde voorbehandeling en wordt toegelicht met welk beoogd doel ED kan worden inzet, namelijk de terugwinning van nitraat of de selectieve scheiding van eenwaardige en tweewaardige ionen.

Paragraaf 3.3. gaat in op de opzet en het doel van de uitgevoerde experimenten en paragraaf 3.4 omvat de resultaten van de experimenten. In paragraaf 3.5 tenslotte, zijn de conclusies en aanbevelingen opgenomen.

### 3.2 Literatuurverkenning Electrolyse

#### Principe van ED

Electrodialyse (ED) is een ontzoutingstechniek welke ionen verwijderd uit een waterige oplossing door middel van een elektrisch veld (het opleggen van een potentiaal verschil). In een elektrisch veld migreren kationen naar de kathode en anionen naar de anode. Door het plaatsen van selectieve membranen (selectief voor kationen dan wel anionen) resulteert dit in een stroom met een hogere concentratie aan ionen (concentraat) en een stroom met een lagere concentratie aan ionen (diluaat). De verwijdering van elk type ion hangt af van zijn evenwichtsverdeling in de oplossing (speciatie), ion mobiliteit, evenwichtsverdeling van het ion met het membraan en de mobiliteit in het ionwisselend-membraan. Deze processen worden weergegeven in onderstaand figuur.



Figuur 3.1 schematische weergave van de diverse processen binnen electrolyse

De verschillen in fysische en chemische eigenschappen tussen de ionen resulteren in een overall selectiviteit.

### **Toepassingen**

Huidige toepassingen zijn met name de ontzouting van brak water, zoutwinning uit zeewater en ontzouting van kaaswei. Voor de selectieve verwijdering van nitraat zijn diverse praktijkinstallaties operationeel. Het betreft hierbij met name de productie van drinkwater uit nitraathoudend grondwater.

### **Voorbehandeling**

De ionwisselende membranen zijn gevoelig voor biofouling en scaling. Door ompolen (EDR) wordt dit deels tegengegaan. Corrosie en precipitatie van zouten wordt tegengegaan door de electroderuimtes regelmatig te spoelen met een electrolytoplossing. De aanwezigheid van vaste deeltjes met afmetingen groter dan 10 µm moeten worden verwijderd omdat ze tot verstopping van membraan poriën kunnen leiden. Ook substanties die de selectiviteit van het membraan negatief kunnen beïnvloeden, zoals grote organische anionen, colloïds, ijzeroxides en mangaanoxide, zijn minder gewenst. Mogelijk in te zetten pre-treatment technieken zijn actief koolfiltratie, flocculatie en filtratietechnieken. Een voorbehandeling met minimaal een zandfilter lijkt gewenst.

### **Nitraatterugwinning**

Het doel van de inzet van ED is om uit het drainwater of het concentraat hiervan, selectief nitraat te verwijderen en wel zodanig dat de nitraatrijke stroom vervolgens kan worden ingezet in de kas. De nitraatrijke stroom moet dus bij voorkeur weinig Na en Cl bevatten.

De selectiviteit van elektrodialyse wordt bepaald door de concentratie, type membraan en de ion mobiliteit (Deze laatste in mindere mate want deze zijn allemaal van dezelfde orde-grootte).

Door het toepassen van een monovalent anion selectief membraan wordt nitraat selectief verwijderd. Vooral de selectiviteit t.o.v. grotere ionen, zoals sulfaat ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), fosfaat ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) en in iets mindere mate bicarbonaat ( $\text{HCO}_3^-$ ), is hoog. De meeste anionselectieve membranen laten de volgende affiniteit zien:  $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{HCO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$  [Pickhardt, 2007].

Uit resultaten van pilotplant tests blijkt dat verwijderingspercentages voor  $\text{NO}_3^-$  van 60-70% haalbaar zijn [Pickhardt, 2007].

### **Selectieve afscheiding van Na, K en $\text{NH}_4$**

Electrodialyse kan ook worden ingezet voor de selectieve scheiding van eenwaardige en tweewaardige ionen. ED kan dan als een alternatieve techniek voor NF worden beschouwd. Bij gebruik van een monovalent kation selectief membraan zullen voornamelijk natrium ( $\text{Na}^+$ ), kalium ( $\text{K}^+$ ) en ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) van de kationen worden afgevangen. In [Van der Bruggen, 2003] wordt ingegaan op de scheiding van monovalente en divalente ionen door ED en NF. Selectieve ED membranen laten voor kationen vergelijkbare scheidingsprestaties zien als de NF membranen, met een scheidingsefficiency van ca. 60%. Voor anionen is de scheidingsefficiency van de NF-membranen hoger dan met ED.

**Scheiding nitraat/chloride of natrium/kalium:**

Verschillende maatregelen kunnen worden getroffen om de selectiviteit van het proces te verhogen en het mogelijk te maken om eenwaardige ionen te scheiden. Dit kan worden bereikt door:

- ↳ Het modificeren van membranen. Membranen kunnen chemisch gemodificeerd worden met functionele groepen die nitraat of kalium selectief kunnen complexeren. Dit is het geval met crown ethers voor kalium en sommige amines voor nitraat.
- ↳ De mobiliteit van de ionen te veranderen. Door diezelfde selectieve moleculen aan de ionen te koppelen in de oplossing kan de mobiliteit van kalium veel lager worden gemaakt dan die van natrium.
- ↳ Innovatieve uitvoeringen van electrodiaalyse. Een [voorbeeld](#) hiervan is Multistage Electrodialysis [Katsuroku Takahashi et al., 2005]. Het kan zorgen voor een goede scheiding van soortgelijke ionen door het terugpompen van de concentraat van de verschillende stappen naar de vorige stap.

Aangezien sommige van deze membranen en moleculen commercieel beschikbaar zijn, zijn deze technologieën op het lab uit te proberen. Afhankelijk van de aanwezigheid van de juiste opstelling.

**Toepassing van ED voor afvalwater of concentraat in de glastuinbouw**

Het drainwater bevat ca. 1300 mg/l nitraat en als bij waterterugwinning de drainstroom 5x wordt geconcentreerd, bevat het concentraat 6500 mg/l nitraat. Naast nitraat bevat het drainwater hoge concentraties aan sulfaat, calcium, kalium, magnesium, natrium, chloride en bicarbonaat. Uit de haalbaarheidsstudie van fase 1 van WP6 1 blijkt dat de meststoffen in het drainwater een waarde vertegenwoordigen van in totaal ca. 7,50 euro/m<sup>3</sup>. Het aanwezige nitraat vertegenwoordigd naar schatting een waarde van ca. 1,50 euro/m<sup>3</sup>.

Met ED kan nitraat selectief worden verwijderd uit drainwater of uit een residu-stroom van drainwater. Het is hierbij de bedoeling dat het concentraat van ED als mesthoudende stroom weer wordt toegepast in de kas. Nadeel is echter dat ook chloride wordt mee verwijderd. Met andere woorden het chloridegehalte van het ED-concentraat is hoger dan dat van het onbehandelde water. Natrium, sulfaat, magnesium en kalium worden niet selectief verwijderd. De gehalten in de concentraatstroom zijn vergelijkbaar met die van de onbehandelde stroom. De aanwezigheid van natrium en een verhoogde concentratie aan chloride in het concentraat maakt het hergebruik van deze nitraatrijke stroom in de kas lastig. Dit geldt voor het drainwater maar in nog sterkere mate voor een residu-stroom van het drainwater. Immers in een residu-stroom van het drainwater zijn de gehalten aan natrium en chloride hoger dan die in het drainwater.

Door gebruik te maken van een monovalent kation selectief membraan kunnen Na, K en NH<sub>4</sub> gescheiden worden van de divalente kationen zoals Ca en Mg. Hierdoor is het mogelijk om met ED de drainwaterstroom of de concentraatstroom te scheiden in een natriumrijke stroom en een natriumarme stroom.

De natriumarme stroom met de hierin aanwezige nutriënten kan mogelijk opnieuw als gietwater/meststoffenstroom in de kas worden gebruikt, terwijl de natriumrijke stroom ontwaterd kan worden met een volledige ontzoutingstechniek (ingeval het drainwater betreft) of worden opgewerkt als zoute residuustroom (ingeval het de concentraatstroom betreft).

### **Resumé**

ED kan als technologie worden ingezet zowel voor de verwijdering/concentrerings van nitraat als voor de scheiding van eenwaardige en tweewaardige ionen. Omdat bij de nitraatconcentrerings ook chloride wordt verwijderd en natrium aanwezig blijft in de nitraatrijke stroom, lijkt deze toepassing minder geschikt te zijn. Het afscheiden van Na, K en NH<sub>4</sub> van de overige tweewaardige ionen, als alternatief voor NF lijkt een aantrekkelijker optie. Op basis van deze literatuurverkenning is besloten om in het labonderzoek van WP6 enkele oriënterende experimenten met ED uit te voeren.



## Referenties

P.W. Pickhardt, 2007, Design of a closed water system for the greenhouse horticulture, Witteveen+Bos, STOWA, 31 January 2007.

Hell F. a.o, 1998, Experience with full-scale electro dialysis for nitrate and hardness removal

E. Selmane Bel Hadj Hmida, a.o., 2010, A novel anionic electro dialysis membrane can be used to remove nitrate and nitrite from wastewater, Desalination and Water Treatment, 23 (2010) 13-19, [www.deswater.com](http://www.deswater.com).

GE Water & Process Technologies, Advances in Nitrate Removal, Technical paper, 2005

K. Kesore, a.o, 1996, Highly effective electro dialysis for selective elimination of nitrates from drinking water, Journal of Membrane Science, Elsevier, 1996

Electro dialysis for nitrate removal in drinking water, Eurodia.  
<http://www.eurodia.com>

Electro dialysis of Deep Sea Water for the Production of Value Added Vegetables – Engineering Essay (<http://www.freeonlineresearchpapers.com>)

<http://www.lenntech.com/electrodialysis.htm#ixzz1LBqYhVqk>

B. Van der Bruggen, 2002, et al., Separation of monovalent and divalent ions from aqueous solutions by electro dialysis and nanofiltration, Water Research 38 (2004) 1347-1353, Elsevier, 2003

N. Kabay, a.o., Removal of calcium and magnesium hardness by electro dialysis, Desalination 149 (2002) 343-346, Elsevier, 2002

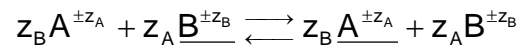
Katsuroku Takahashi et al Mutual separation of two monovalent metal ions by multistage Electro dialysis, Chem Eng Sci, 60, 2005.

### 3.3 Opzet en doel van de uitgevoerde experimenten

De focus van het onderzoek was om membranen te karakteriseren op basis van selectiviteit (chemisch evenwicht membraan en ion mobiliteit in het membraan).

#### Chemisch evenwicht membraan

Het chemisch evenwicht tussen ionen en een ion selectief membraan (vergelijkbaar met ionen wisselaar hars) kan worden weergegeven met onderstaande vergelijking.



Component A en B in de oplossing zijn in evenwicht met component A en B in het ion wisselend membraan. Dit evenwicht kan worden beschreven met een evenwichtsconstante K, zoals weergegeven is in de onderstaande vergelijking.

$$K_B^A = \left( \frac{a_A}{a_A} \right)^{z_B} \cdot \left( \frac{a_B}{a_B} \right)^{z_A}$$

Met behulp van de evenwichtsconstante is het mogelijk om de activiteiten van A en B in de oplossing en in het ion wisselend membraan te berekenen. Het berekenen van de activiteitscoëfficiënten (vooral in het ion wisselend membraan) is complex. Deze vergelijking is daarom vereenvoudigd door concentraties te nemen in plaats van activiteiten (de activiteitscoëfficiënt wordt dus gelijk gesteld aan één!).

$$K_B^A = \left( \frac{C_A}{C_A} \right)^{z_B} \cdot \left( \frac{C_B}{C_B} \right)^{z_A}$$

De evenwichtsconstante is vast gesteld voor vier ion wisselende membranen welke geleverd zijn door Eurodia SA, Frankrijk. Deze zijn:

- Een standaard kationwisselend membraan, CMX
- Een monovalent selectief kationwisselend membraan, CMS
- Een standaard anionwisselend membraan, AMX
- Een monovalent anionwisselend membraan, ACM

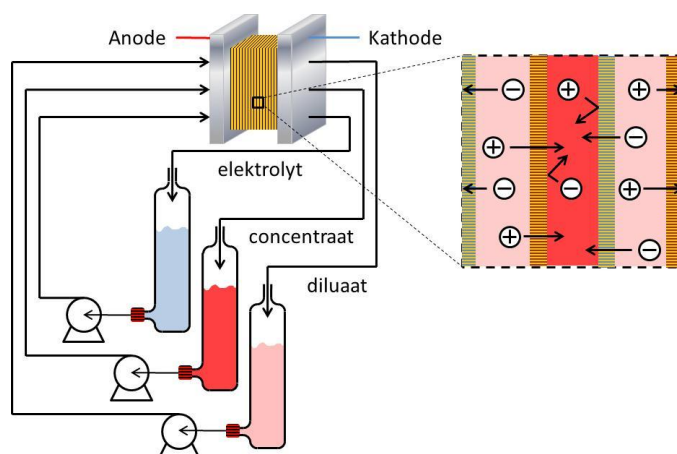
In elk geval is 400 cm<sup>2</sup> membraan oppervlak in evenwicht gebracht met een oplossing welke 0,1 M van elke component bevat. De keuze van de kationen (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup>) en anionen (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) zijn gebaseerd op diens aanwezigheid in (drain) water in de glastuinbouw. Voor elk ion is hetzelfde tegen-ion genomen om de vorming van complexe ionen te minimaliseren. Kalium (K<sup>+</sup>) is gekozen als tegen-ion voor de evenwichtsexperimenten met de anionwisselende membranen, nitraat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) is gekozen als tegen-ion voor de evenwichtsexperimenten met de kationwisselende membranen.

De volgende experimentele procedure is gevolgd:

1. Membraan spoelen met gedeïoniseerd water
2. Gedurende 4 uur in evenwicht brengen met een 200 ml oplossing welke 0,1 M van elke component bevat (in duplo uitgevoerd)
3. Gedurende 24 uur in evenwicht brengen met een 500 ml oplossing welke 0,1 M van elke componenten bevat
4. Het membraan is hierna goed gespoeld met gedeïoniseerd water
5. Regeneratie van het membraan met 100 ml 1 M KOH in het geval van het anion wisselend membraan en 100 ml 1 M HNO<sub>3</sub> is het geval van het kation wisselend membraan (contacttijd = 24 uur)

### Elektrodialyse

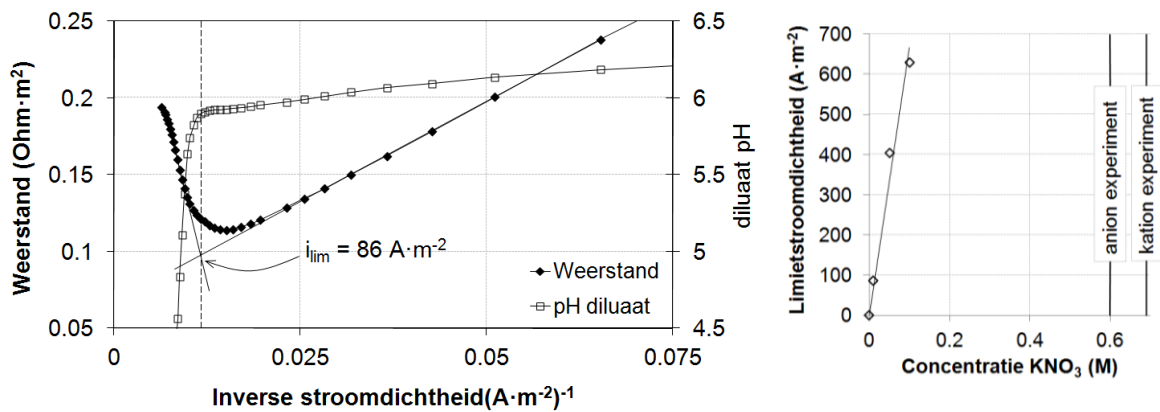
Elektrodialyse experimenten zijn uitgevoerd om na te gaan of de ionmobiliteit in het membraan invloed heeft op de overall selectiviteit. Een schematische weergave van de gebruikte opstelling is in onderstaand figuur weergegeven.



Figuur 3.2 schematische weergave van de gebruikte opstelling voor elektrodialyse experimenten

Voorafgaande aan de elektrodialyse experimenten is de elektrochemische cel gekarakteriseerd. De limietstroomdichtheid (het punt waarop de concentratie ionen aan het membraan gelijk is aan nul) is bepaald volgens de methode zoals beschreven door Cowen & Brown<sup>3</sup>. Drie concentraties, te weten 0,01 M, 0,05 M en 0,10 M KNO<sub>3</sub> zijn gebruikt voor deze experimenten.

<sup>3</sup> D.A. Cowan, J.H. Brown, Effect of turbulence on limiting current in electro dialysis cells, Ind. Eng. Chem., 51(12) (1959), 1445-1448.



Figuur 3.3 Links: limietstroomdichtheid experiment met 0,01 M KNO<sub>3</sub> als diluaat en 0,5 M KNO<sub>3</sub> als concentraat en elektrolyt. Rechts: Limietstroomdichtheid uitgezet t.o.v. de gebruikte concentratie KNO<sub>3</sub> in het diluaat

De limietstroomdichtheid kan worden verkregen door het snijpunt van de twee asymptoten, zoals is weergegeven in figuur 3.3. Daarnaast kan de limietstroomdichtheid worden vastgesteld door de pH afname in het diluaat wat veroorzaakt door watersplitsing aan het ionwisselend membraan. De limietstroomdichtheid t.o.v. de concentratie KNO<sub>3</sub> in het diluaat gedraagt zich lineair (Figuur x rechts), extrapolatie tot de concentraties die zijn gebruikt voor de elektrolyse experimenten (0,6 M en 0,7 M equivalent) leidt tot een limietstroomdichtheid van 4000 – 4700 A/m<sup>2</sup>. Er is voor de elektrolyse experimenten een stroomdichtheid van 35 A/m<sup>2</sup> aangehouden om zodoende de invloed van concentratiepolarisatie te minimaliseren.

### 3.4 Resultaten

#### **Chemisch evenwicht membraan**

De evenwichtsconstanten, te zien in onderstaande tabel, zijn berekend op basis van de behaalde experimentele resultaten.

Tabel 3.2 ion exchange equilibrium constants for ion exchange membranes, obtained at a concentration of 0.1 M for each ion

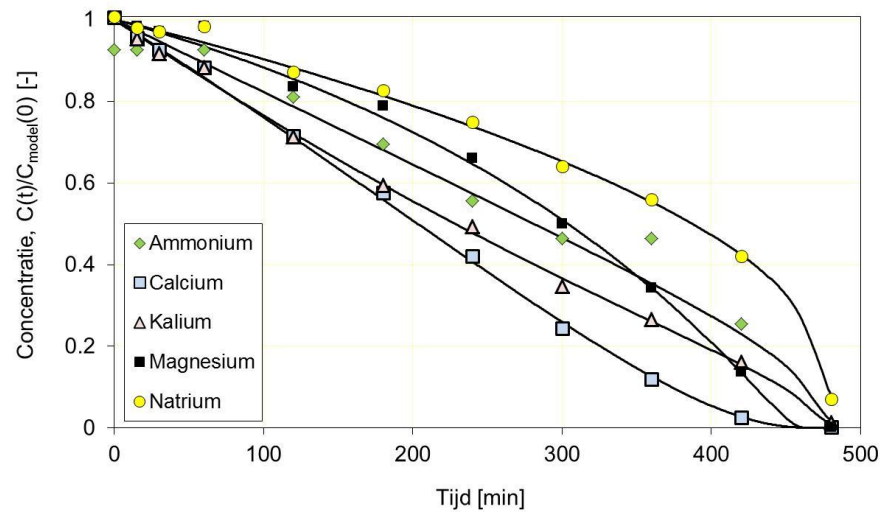
| Coefficient          | Membraan |       | Coefficient           | Membraan |      |
|----------------------|----------|-------|-----------------------|----------|------|
|                      | CMX      | CMS   |                       | AMX      | ACM  |
| $\log K_{Na}^{Na}$   | 0.00     | 0.00  | $\log K_{HPO_4}^{Cl}$ | 2.19     | 2.18 |
| $\log K_K^{Na}$      | -0.32    | -0.37 | $\log K_{NO_3}^{Cl}$  | 0.30     | 0.15 |
| $\log K_{NH_4}^{Na}$ | -0.32    | -0.38 | $\log K_{Cl}^{Cl}$    | 0.00     | 0.00 |
| $\log K_{Mg}^{Na}$   | -0.63    | -0.81 | $\log K_{SO_4}^{Cl}$  | 0.74     | 0.38 |
| $\log K_{Ca}^{Na}$   | -0.82    | -0.83 |                       |          |      |

De evenwichtsexperimenten met de ionwisselende membranen hebben een verschil in affiniteit laten zien tussen de diverse ionen.

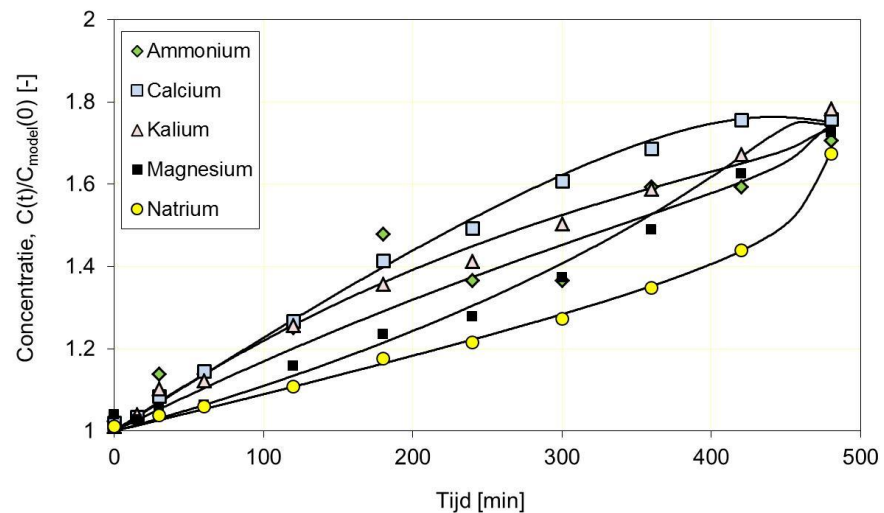
Op basis van de evenwichtsconstanten wordt de volgende volgorde van affiniteit voor het kationwisselend membraan gevonden:  $\text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{K}^+ \approx \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+$ . Voor het anionwisselend membraan is de volgorde van affiniteit:  $\text{SO}_4^{2-} \geq \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{HPO}_4^{2-}$ .

### Elektrodialyse – CMX membraan

De concentratie afname van de diverse ionen in het diluaat en concentrat compartment is te zien in de onderstaande figuren. De zwarte lijn in de figuren geven de resultaten weer van het voorlopige elektrodialyse model (dit model wordt momenteel uitgebreid / aangepast).



Figuur 3.3 concentratie van de diverse ionen in het diluaat compartiment gedurende het elektrodialyse experiment met AMX en CMX membranen en meerdere kationen, elk kation heeft initieel een concentratie van 0,1 M

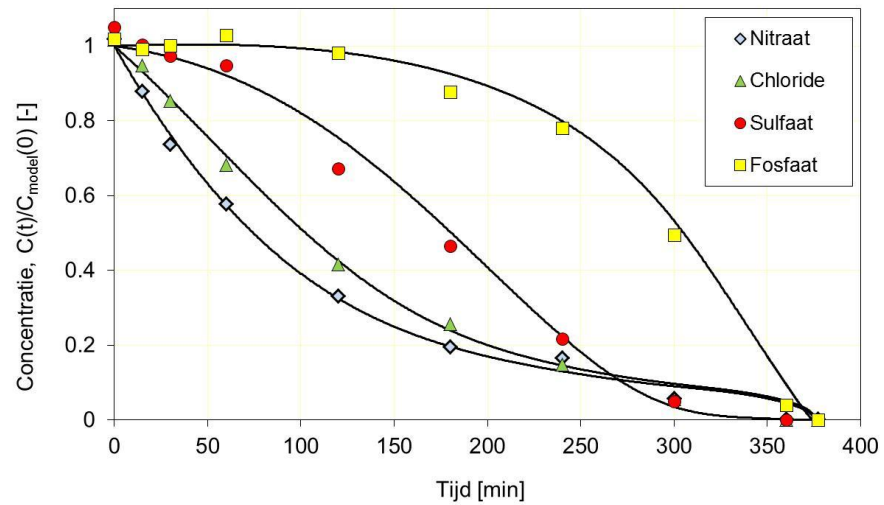


Figuur 3.4 concentratie van de diverse ionen in het concentraat compartiment gedurende het elektrodialyse experiment met AMX en CMX membranen en meerdere kationen, elk kation heeft initieel een concentratie van 0,1 M

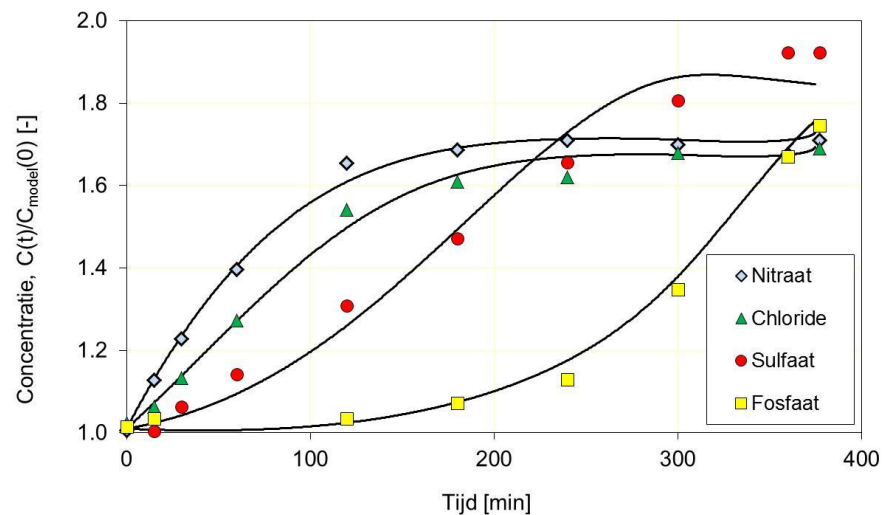
De gevonden selectiviteit voor de kationen tijdens de elektrolyse experimenten, gebruik makende van CMX membranen, is  $\text{Ca}^{2+} > \text{K}^+ > \text{Mg}^{2+} \approx \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+$ . Deze selectiviteit is iets anders dan de gevonden selectiviteit welke alleen gebaseerd is op ion mobiliteit (de selectiviteit t.o.v.  $\text{Mg}^{2+}$  is nu lager). De gehydrateerde ion radius van  $\text{Mg}^{2+}$  is groter dan  $\text{K}^+$  en  $\text{NH}_4^+$ , wat resulteert in een lagere ion mobiliteit en dus lagere verwijdering van  $\text{Mg}^{2+}$ .

### Elektrodialyse – AMX membrane

De concentratie afname in het diluaat en concentraat compartiment is weergegeven in de onderstaande figuren.



Figuur 3.5 concentratie van de diverse ionen in het diluaat compartiment gedurende het elektrolyse experiment met AMX en CMX membranen en meerdere anionen, elk anion heeft initieel een concentratie van 0,1 M



Figuur 3.6 concentratie van de diverse ionen in het concentraat compartiment gedurende het elektrolyse experiment met AMX en CMX membranen en meerdere anionen, elk anion heeft initieel een concentratie van 0,1 M

De gevonden selectiviteit voor de anionen tijdens de elektrolyse experimenten, gebruik makende van AMX membranen, is  $\text{Cl}^- \approx \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-}$ . Deze selectiviteit is iets anders dan de gevonden selectiviteit welke alleen gebaseerd is op ion mobiliteit (de selectiviteit t.o.v.  $\text{Mg}^{2+}$  is nu lager). De gehydrateerde ion radius van  $\text{SO}_4^{2-}$  is groter dan  $\text{Cl}^-$  en  $\text{NO}_3^-$ , wat resulteert in een lagere ion mobiliteit en dus lagere verwijdering van  $\text{SO}_4^{2-}$ .

### 3.5 Samenvatting en aanbevelingen

#### ***Samenvatting***

Ontzoutingsexperimenten gebruikmakend van elektrolyse technologie hebben verschillen laten zien in fluxen van ieder specifiek ion. Deze verschillen kunnen teruggeleid worden naar de selectiviteit van het membraan en de mobiliteit van ieder ion. Door waterige stromen gedeeltelijk te ontzouten is het mogelijk om waterstromen te verkrijgen welke verrijkt zijn met  $\text{Ca}^{2+}$  en  $\text{Mg}^{2+}$  (concentraatstroom van elektrolyse). De diluaat stroom, waarin  $\text{Na}^+$  wordt verrijkt, kan mogelijk behandeld worden met nanofiltratie (NF) om de resterende divalente ionen te verwijderen.

In hoeverre ED een concurrerende techniek is ten opzichte van bijv. NF zal moeten blijken uit aanvullende experimenten met monovalente selectieve membranen, zie aanbevelingen. In het project "Goed Gietwater", wat in opdracht van Plantum wordt uitgevoerd<sup>4</sup>, is voorzien in de uitvoering van ED-experimenten met dit type membranen.

#### ***Aanbeveling***

Monovalent selectieve membranen, zoals de CMS en ACM, zijn niet getest en hebben wellicht een betere selectiviteit. Het wordt aanbevolen om deze membranen te testen in een elektrolyse opstelling, om zo de volgorde van selectiviteit vast te stellen.

---

<sup>4</sup> Goed gietwater uit afvalwater, gericht op opkweek (biologische en gangbaar) van plantmateriaal en start teelt d.m.v. hoogselectieve scheidingstechnologie, kort: - **Goed Gietwater, innoWater innovatieproject.**

## 4 Fosfaatprecipitatie

### 4.1 Inleiding

Een alternatief voor de selectieve afscheiding van een nutriëntrijke stroom is de afscheiding van fosfaat door middel van precipitatie. Bijvoorbeeld precipitatie van struviet ( $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  of  $\text{MgKPO}_4$ ) of van calciumfosfaat. Struviet kan als langzaam werkende meststof worden vermarkt en calciumfosfaat als grondstof/halffabricaat voor de fosforindustrie.

De belangrijkste onderzoeksvragen met betrekking tot struvietprecipitatie zijn:

- is struvietprecipitatie (technisch en qua kosten) haalbaar voor de concentraatstroom en zo ja welke vorm van struviet verdient de voorkeur (kalium of ammonium) en
- welk percentage terugwinning van P is haalbaar?

In bijlage 5 wordt nader ingegaan op de achtergronden van het mineraal struviet en van precipitatie.

### 4.2 Opzet en doel van de werkzaamheden

Een oriënterend labexperiment is uitgevoerd om de effectiviteit en efficiëntie van nutriëntenverwijdering met behulp van struvietprecipitatie te beoordelen voor een geconcentreerde stroom uit de glastuinbouw. Het water dat gebruikt werd is verkregen uit een reverse osmosis experiment waarbij het drainwater 4 tot 5 keer is geconcentreerd (zoals beoogd in WP5).

Voor nutriënten terugwinning uit geconcentreerd glastuinbouw effluent werd gekeken naar precipitatie, waarbij de pH verhoogd wordt om zo opgeloste componenten neer te laten slaan. Het gaat hierbij met name om de vorming van struviet, een hoogwaardige meststof. Struviet heeft twee mogelijke vormen:  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  (magnesiumammoniumfosfaat oftewel MAP) en  $\text{MgKPO}_4$  (magnesiumkaliumfosfaat oftewel MKP).

Het doel is om te bepalen welke precipitaten er (kunnen) worden gevormd, hoe efficiënt de precipitatie van componenten is en op welke wijze het precipitaat kan worden benut.

De te ondernemen acties zijn:

- Met OLI modeleringssoftware de te verwachten reacties en precipitaties modeleren
- De kinetiek van precipitatie bepalen
- De chemische samenstelling van het precipitaat bepalen
- De gevormde kristallen op structuur en vorm te analyseren met behulp van microscopische analyse



### 4.3 Materialen, apparatuur en werkwijze

#### *Materialen*

- Bovenroerder type RW20 van Janke Kunkel
- Autoburet/pH meter type ABU901 van Radiometer Copenhagen/ type PHM290 pH-stat controller van Meterlab
- 0,22  $\mu\text{m}$  spuitfilter/spuit type GP33 van Millex
- Bekerglas
- Spectrofotometer type DR5000 van Hach
- Microscoop type MPO-401 van Bresser

#### *Chemicaliën*

- 0,1 M NaOH
- Kuvettentesten voor fosfaat, ammonium en magnesium
- Geconcentreerd effluent water van glastuinbouw

#### *Werkwijze*

- 250 ml van het geconcentreerde effluent wordt met behulp van een autoburet gekoppeld aan een pH meter op pH 9,0 gebracht. De vloeistof wordt met een bovenroerder op laag stand 2 geroerd >250RPM.
- Door de pH stijging zullen de aanwezige componenten ( $\text{Mg}$ ,  $\text{K}^{2+}$ ,  $\text{NH}_4^+$  en  $\text{PO}_4^-$ ) neerslaan tot ammonium- dan wel kaliumstruviet.
- Er worden monsters in de tijd genomen deze monsters worden gefilterd met een 0,22  $\mu\text{m}$  spuitfilter en in een monsterpotje gedaan met 2 druppels 1M HCl om verdere reactie te voorkomen.
- De monster worden op pH 5 gebracht en de concentratie wordt gemeten met behulp van een kuvettentest .
- Na afloop is het precipitaat gefilterd met een Whatman papierfilter en gedroogd in een droogstoof. Hierna wordt het precipitaat bekeken onder de microscoop.
- Precipitaat dat niet wordt bekeken onder de microscoop, wordt opnieuw opgelost in een zuur milieu (pH tussen de 1,5 en 2,5). Nadat het precipitaat opgelost is wordt de pH gecorrigeerd naar pH 5 tot 6. Hierna wordt met behulp van kuvettentesten de concentratie van de voorgenoemde componenten bepaald.
- Het is gebleken dat een pH verhoging van 1 stap (van pH 5 naar pH 9) een grote verscheidenheid aan kristallen laat precipiteren. Om meer controle op het proces uit te oefenen en wellicht bruikbaar precipitaat van onbruikbaar precipitaat te scheiden is er tevens voor gekozen om de pH in 2 stappen te verhogen (eerst van pH 5 naar pH 7, hierna wordt het precipitaat gefilterd en daarna wordt de pH van 7 naar 9 gebracht).

N.B. Gedurende het eerste experiment (pH verhoging van pH 5 naar pH 9) stond het reactievat open naar de atmosfeer. Bij het tweede experiment (pH verhoging in 2 stappen) is getracht het reactievat gesloten te houden om te bepalen wat de  $\text{CO}_2/\text{CO}_3$  uitwisseling is. Echter gezien de resultaten verkregen met OLI lijkt het onwaarschijnlijk dat carbonaat een groot effect heeft op het precipitaat in vergelijking tot andere precipitaties, zoals hydroxyapatiet. (zie resultaten in bijlage 6).

## 4.4 Resultaten

### 4.4.1 OLI resultaten

Met de OLI modeleringssoftware is de scaling tendency bepaald bij 3 verschillende pH's (5, 7 en 9). Een scaling tendency hoger dan 1 wijst op precipitatie.

Tabel 4.1 Scaling tendencies bij pH 5, 7 en 9

| Compound                                     | pH 5 | pH 7      | pH 9      |
|--|------|-----------|-----------|
| Calcium sulfate dihydrate                    | 1,43 | 1,41      | 1,39      |
| Calcium sulfate                              | 1,05 | 1,04      | 1,03      |
| Hydroxyapatite                               | 1,00 | 6,79 E+11 | 1,51 E+18 |
| Calcium hydrogen orthophosphate              | 0,65 | 12,52     | 3,58      |
| Calcium hydrogen orthophosphate dihydrate    | 0,46 | 8,84      | 2,53      |
| Chlorapatite                                 | 0,09 |           |           |
| Magnesium hydrogen orthophosphate trihydrate | 0,04 | 0,66      | 0,19      |
| Calcium orthophosphate                       | 0,03 | 1,18 E+05 | 9,39 E+07 |
| Octacalcium phosphate                        |      | 1,40 E+05 |           |
| Magnesium orthophosphate (V) octahydrate     |      | 1,85      | 1519,35   |
| Magnesium potassium phosphate hexahydrate    |      | 0,29      | 8,40      |
| Magnesium orthophosphate docosahydrate       |      | 0,06      | 49,65     |
| Magnesium orthophosphate (V)                 |      |           | 3,08      |
| Magnesium hydroxide                          |      |           | 0,10      |

Met behulp van het OLI modeleringsprogramma zijn ook grafieken opgesteld, die de afname van de concentratie van componenten in de tijd weergeeft indien de pH verhoogd wordt van 5 naar 9. Zie hiervoor bijlage 6.

Aan de hand van de OLI berekeningen kan geconcludeerd worden dat met name hydroxyapatite ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ) alsook calcium- en magnesiumfosfaten zullen precipiteren (zie tabellen 4.1, 4.2 en 4.3). Tevens is te zien dat er geen struviet (magnesiumkaliumfosfaat) wordt gevormd.

Dit komt waarschijnlijk doordat de oplosbaarheidsconstanten van de voornoemde calcium- en magnesiumfosfaten lager liggen, wat betekent dat deze eerder zullen precipiteren. Hierdoor zal al het fosfaat weg gereageerd zijn eer er magnesiumkaliumfosfaat gevormd kan worden.

Dit wordt bevestigd door de met Oli opgestelde grafieken (zie bijlage 2) waarin de voorspelde precipitatie (dominant solids) wordt weergegeven. Het blijkt dat magnesium kalium fosfaat hexahydraat (kalium struviet) niet gevormd wordt.

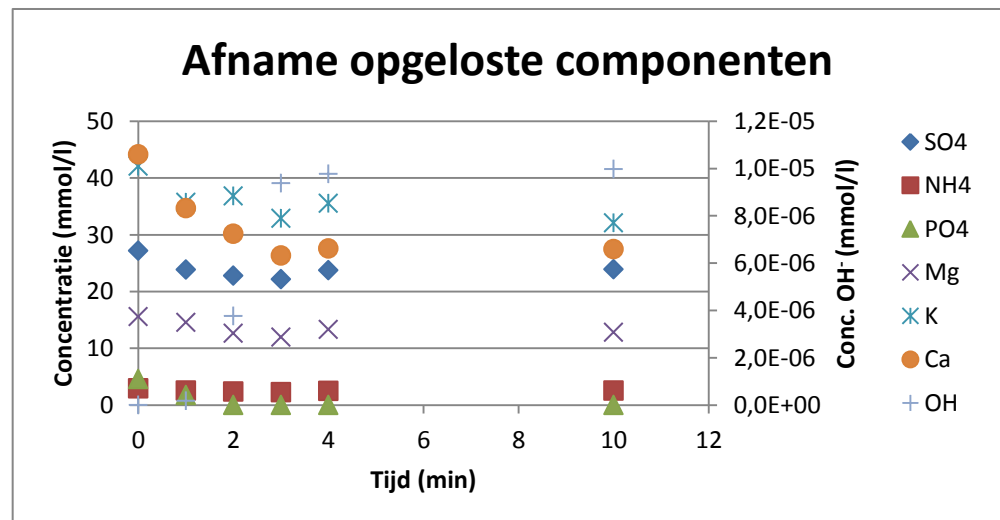
Ammonium neemt naarmate de pH stijgt af, echter te zien is dat het ammonium reageert tot ammoniak. Het is daarom onwaarschijnlijk dat er ammonium magnesium fosfaat gevormd wordt.

De eerste vorm waarin kalium precipiteert is MKP bij een pH van 9, echter er zijn 5 andere componenten waarvan de scaling tendency hoger ligt. Deze componenten zullen als gevolg eerder precipiteren. De tabel 4.1 geeft weer dat met name calcium en magnesium precipitaten vormen, tevens worden deze precipitaten gevormd bij pH waardes lager dan 9. Aangenomen wordt dat de vorming van struviet zeer gering zal zijn aangezien het meeste fosfaat zal precipiteren als een vorm van calcium/magnesiumfosfaat.

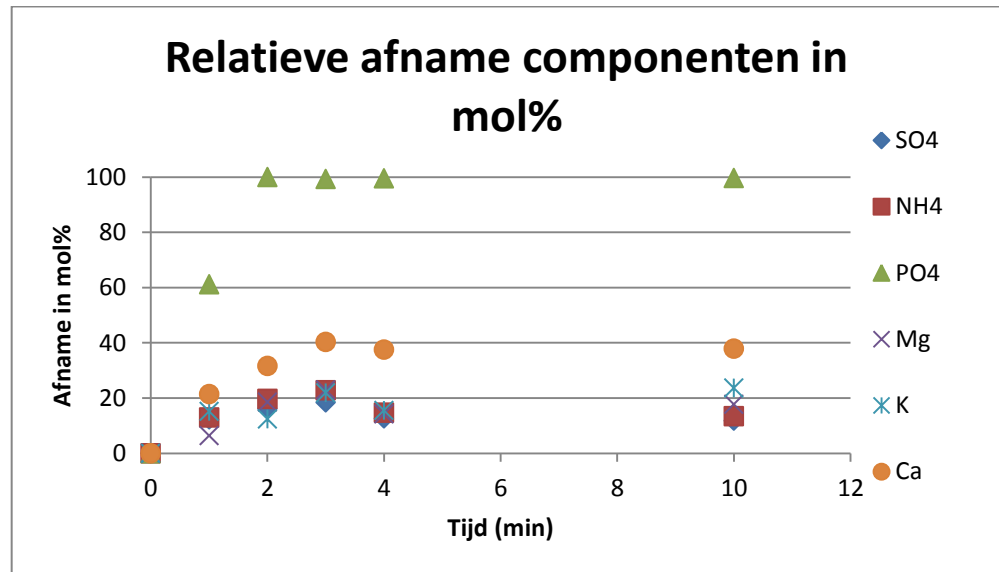
#### 4.4.2 Precipitatie-experiment 1 (pH verhoging 5 naar 9) $\Delta pH1$

Bij de precipitatie experimenten is de pH verhoogd om zo precipitatie te bewerkstelligen. Er zijn 2 experimenten uitgevoerd: een experiment met een pH verhoging in 1 stap van 5 naar 9 ( $\Delta pH1$ ) en een experiment waarbij de pH eerst werd verhoogd van 5 naar 7. Hierbij werd precipitaat gevormd. Dit precipitaat is verwijderd doormiddel van filtratie waarna de pH verhoogd werd in 2 stappen van pH 7 naar pH 9 ( $\Delta pH2$ ).

##### Afname van opgeloste componenten



Grafiek 4.1 De afname in mmol/liter voor de opgeloste componenten



Grafiek 4.2 Afname van componenten in mol%

| 1 pH stap   |                             |                            |                 |            |
|-------------|-----------------------------|----------------------------|-----------------|------------|
| Componenent | Begin concentratie [mmol/l] | Eind concentratie [mmol/l] | Afname [mmol/l] | Afname [%] |
| SO4         | 27,17                       | 23,94                      | 3,23            | 11,9       |
| NH4-N       | 2,96                        | 2,56                       | 0,40            | 13,5       |
| PO4-P       | 4,59                        | 0,02                       | 4,57            | 99,7       |
| Mg          | 15,55                       | 12,79                      | 2,76            | 17,7       |
| K           | 42,07                       | 32,10                      | 9,97            | 23,7       |
| Ca          | 44,16                       | 27,45                      | 16,71           | 37,9       |

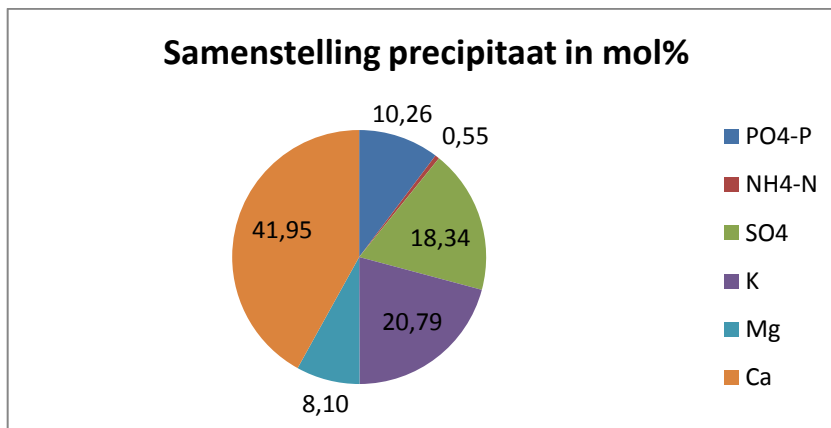
Tabel 4.2 Afname van componenten in molen en percentages

De concentratie aan opgelost fosfaat neemt af van 4,6 mmol/l tot 0,02 mmol/l (afname 99,7%) zie tabel 4.2. De reden van deze snelle en volledige afname is dat er relatief weinig fosfaat aanwezig is en dat fosfaat zowel met calcium als met magnesium kan reageren om respectievelijk als calcium- dan wel magnesiumfosfaat te precipiteren (zie OLI-berekeningen). Ammonium wordt hoogstwaarschijnlijk omgezet in ammoniak door pH verhoging, deze aanname wordt gesteund door de OLI berekeningen (zie grafiek 4.1 en grafiek B3 in bijlage 2). Er is een relatief grote afname aan kalium. Het is onwaarschijnlijk dat het kalium precipiteert als struviet, de OLI berekeningen laten zien dat fosfaat bij pH 7 al begint neer te slaan in de vorm van calciumfosfaat en magnesiumfosfaat, zie OLI berekeningen voor scaling tendencies bij pH7. Een waarschijnlijke oorzaak van de hoge concentratie is een verstoring van de meetwaarde.

De calciumconcentratie neemt af van 44 naar 28 mmol/l (afname 40%). Verwacht wordt dan ook dat het precipitaat grotendeels uit calcium zal bestaan.

### Samenstelling van het precipitaat

De samenstelling van het precipitaat is bepaald door het precipitaat op te lossen in een zuur milieu en hierna de concentraties te bepalen. De volgende resultaten zijn verkregen:



Grafiek 4.3 Samenstelling van het precipitaat in mol% voor pH verhoging in 1 stap

Zoals verwacht blijkt het grootste gedeelte van het precipitaat te bestaan uit calcium gevolgd door sulfaat en kalium zie tevens tabel 4.2 en 4.3 Fosfaat beslaat 10% van het precipitaat en magnesium beslaat 8%. Naar alle waarschijnlijkheid wordt er weinig tot geen struviet gevormd. Het is waarschijnlijk dat het grootste gedeelte van het precipitaat zal bestaan uit calciumfosfaat en magnesiumfosfaat, dit wordt tevens ondersteunt door de OLI berekeningen.

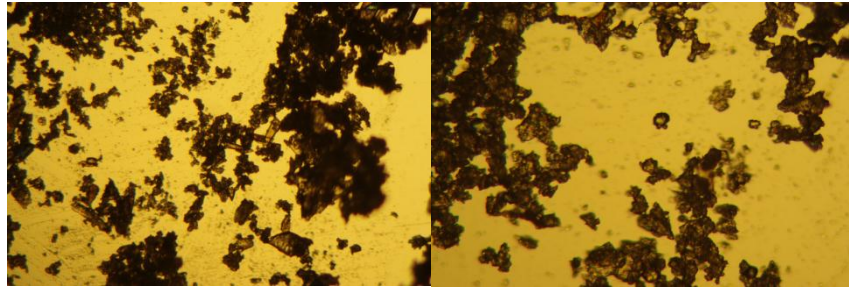
Opmerkelijk is de hoeveelheid kalium dat het precipitaat bevat<sup>5</sup>. Kalium kan met betrekking tot de gebruikte oplossing alleen neerslaan als kaliumstruviet. Echter kaliumstruviet heeft een molverhouding van 1:1:1, dit is niet het geval voor het precipitaat. Tevens hebben de OLI berekeningen aangetoond dat het onwaarschijnlijk is dat kalium zal precipiteren. Indien het fosfaat is neergeslagen als MKP zou de afname kalium 4,57 mmol zijn. De afname is echter 9,97, dit is 5,4 mmol teveel.

Een component welke niet gemeten werd maar wel van belang is, is carbonaat. Verwacht wordt dat het precipitaat voornamelijk uit calcium precipitaten bestaat. Calcium kan tevens een neerslag vormen met fosfaat en carbonaat, dit verklaart het grote aandeel aan calcium dat is neergeslagen.

### Kristalstructuur foto's

De kristalstructuur van het gevormde precipitaat is bekeken met een microscoop. Deze foto's van kristalstructuren dienen ter ondersteuning van de berekeningen en resultaten gevonden met het OLI systeem en de experimenten.

<sup>5</sup> Waarschijnlijk hebben we bij het meten van de kaliumgehalten van de oplossing te maken met een relatief grote meetfout/onnauwkeurigheid, als gevolg van interferentie van andere ionen en de meetfout van de kalium kuvettentest ( $\pm 5$  mg/l). De gemeten gehalten aan kalium moeten derhalve met enige voorzichtigheid worden geïnterpreteerd.



Figuur 4.4 Foto's precipitaat

vergroting 10x

vergroting 25x

Een pH verhoging van 5 naar 9 produceert een zeer heterogeen beeld met betrekking tot het aantal kristalvormen. De vorm is niet consequent, dat wil zeggen: indien een puur kristal gevormd zou zijn dan zouden de kristallen qua vorm homogeen overeenkomen. Dit blijkt niet het geval te zijn: er zijn ogenschijnlijk meerdere kristallen die aan elkaar vastgehecht zijn dan wel voorkomen binnen een ander kristal.

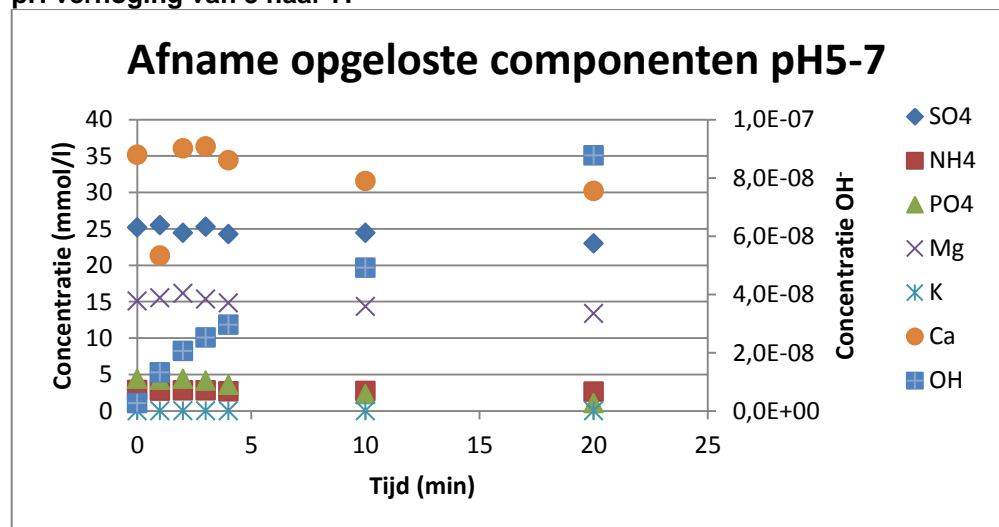
#### 4.4.3 Precipitatie-experiment 2 (pH verhoging in 2 stappen) $\Delta pH2$

N.B. bij dit experiment is de kalium concentratie niet gemeten (onvoldoende kuvetten aanwezig).

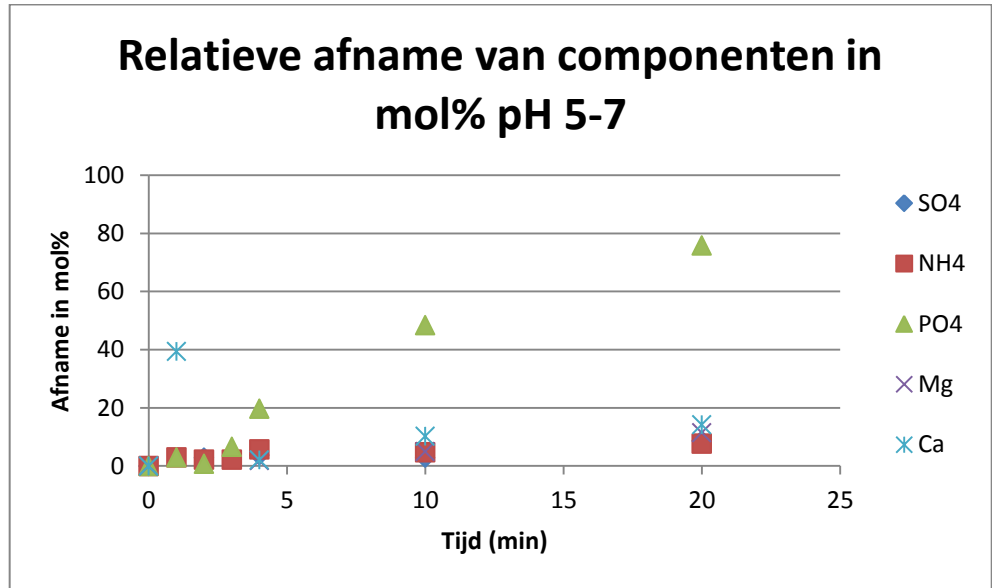
##### Afname opgeloste componenten

De resultaten zijn onderverdeeld in de afname van opgeloste componenten, de samenstelling van het precipitaat en foto's van het precipitaat gemaakt met behulp van een microscoop. Telkens wordt de eerste pH stap van pH 5 naar pH 7 vergeleken met de tweede stap van pH 7 naar pH 9.

##### pH verhoging van 5 naar 7.

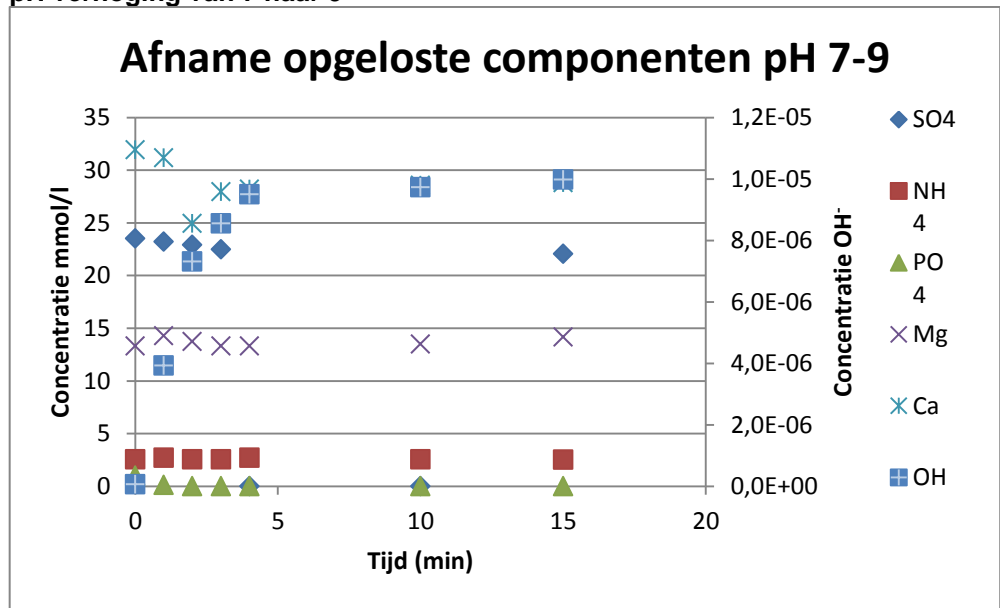


Grafiek 4.5 De afname in mmol/liter voor de opgeloste componenten voor pH stap van 5 naar 7

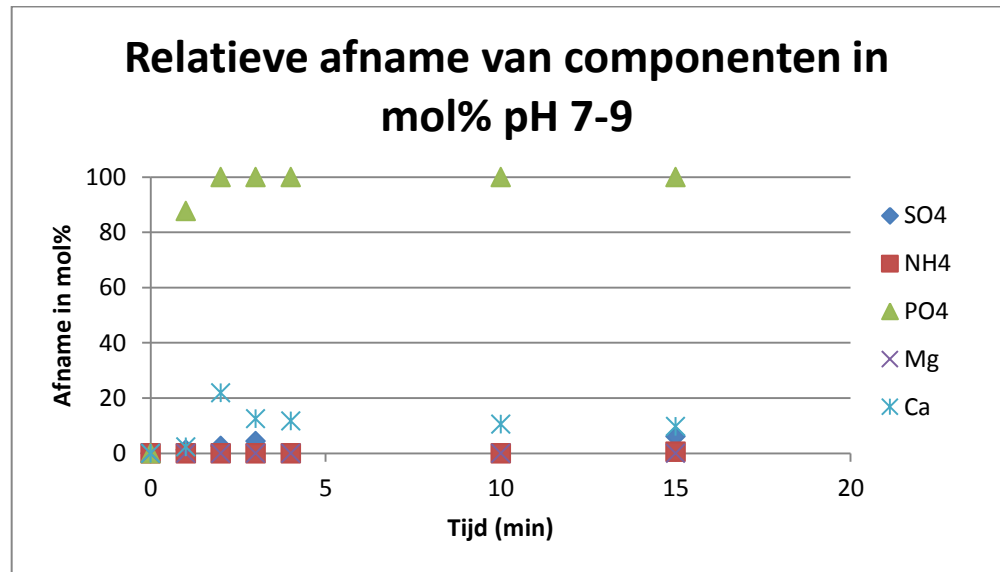


Grafiek 4.6 Afname van componenten in mol% voor pH verhoging van 5 naar 7

**pH verhoging van 7 naar 9**



Grafiek 4.7 De afname in mmol/liter voor de opgeloste componenten voor pH stap van 7 naar 9



Grafiek 4.8 Afname van componenten in mol% van pH 7 naar 9

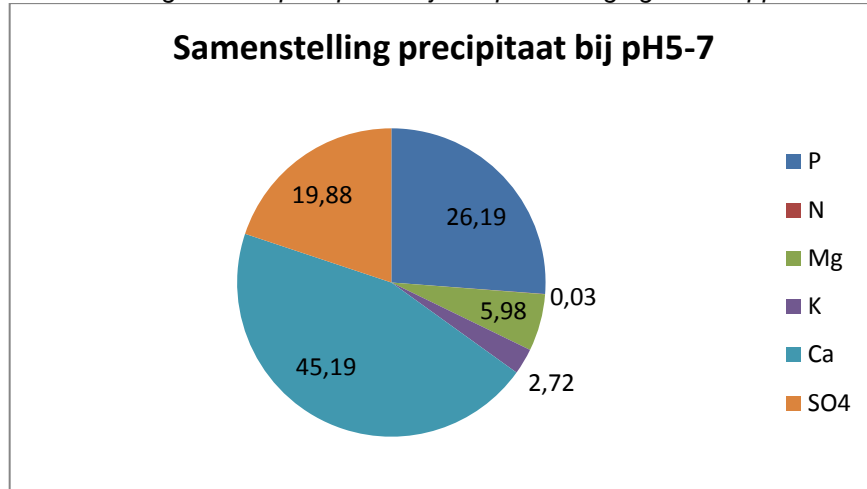
| 2 pH stappen | pH5-7           |            | pH7-9           |            |
|--------------|-----------------|------------|-----------------|------------|
|              | Afname [mmol/l] | Afname [%] | Afname [mmol/l] | Afname [%] |
| SO4          | 2,19            | 8,68       | 1,46            | 6,19       |
| NH4-N        | 0,22            | 7,71       | 0,01            | 0,56       |
| PO4-P        | 3,35            | 75,84      | *               | <100       |
| Mg           | 1,73            | 11,44      | 0               | 0          |
| K            | -               | -          | -               | -          |
| Ca           | 4,99            | 14,18      | 3,12            | 9,77       |

Tabel 4.3 Afname van componenten in molen en percentages

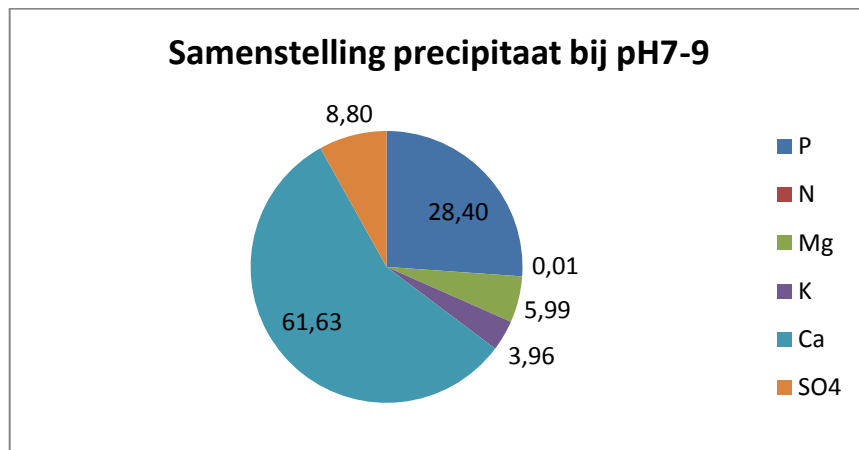
De afname van de concentratie aan opgelost fosfaat begint bij de eerste pH verhoging (afname van 4,4 mmol/l tot 1,0 mmol/l dit is een procentuele afname van 75%) en zet door tijdens de tweede pH verhoging totdat het is afgenomen tot < 0,1 mmol/l (grafiek 4.5 en 4.7). Dit betekent dat fosfaat over het gehele pH bereik afneemt. Tevens nemen calcium en sulfaat af. De daling van calcium is het sterkst tijdens de pH verhoging van 5 naar 7 en vlakt af bij de tweede pH stijging (grafiek 4.8). Verwacht wordt dat het precipitaat voornamelijk bestaat uit calcium deze neemt met 5 mmol/l het meeste af gevolgd door fosfaat (3,4 mmol/l) en sulfaat (2,2 mmol/l).

\*De concentratie fosfaat ligt onder het meetbereik van de aanwezige kuvetten. Verwacht wordt dat de eindconcentratie in de buurt ligt van 0,01 mmol/l



*Samenstelling van het precipitaat bij een pH verhoging in 2 stappen*

Grafiek 4.9 Samenstelling van het precipitaat bij een pH verhoging van 5 naar 7



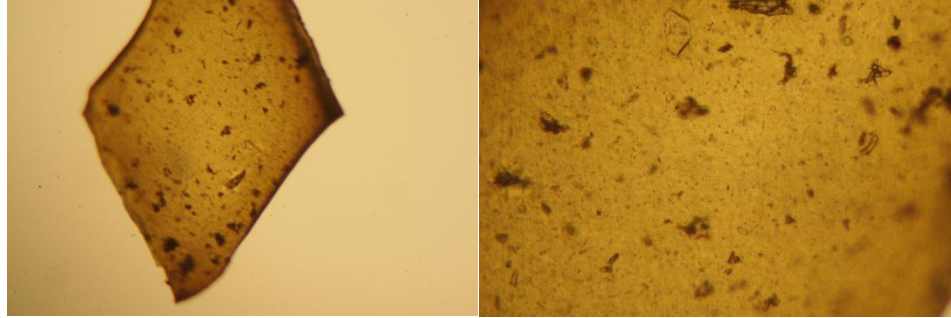
Grafiek 4.10 Samenstelling van het precipitaat bij een pH verhoging van 7-9

Calcium blijkt in hoge mate aanwezig te zijn in het precipitaat gevolgd door fosfaat en sulfaat. Magnesium en kalium nemen slechts een klein deel in beslag. Verwacht wordt dat het merendeel aan fosfaat neer is geslagen als calciumfosfaat. Struviet, indien aanwezig, beslaat slechts een klein deel van het precipitaat. Calciumfosfaat, magnesiumfosfaat en struviet slaan allen neer als gevolg van een toename in pH. Bij het experiment met een pH verhoging in 2 stappen zal eerst calciumfosfaat neerslaan (zie OLI berekeningen), dit gebeurt bij een pH van 5 naar 7. Als de pH daarna van 7 naar 9 wordt verhoogd zal het grootste gedeelte van fosfaat al neergeslagen zijn. Dit betekent dat er waarschijnlijk niet genoeg fosfaat meer is om kalium neer te slaan als struviet.

Het fosfaat blijft in hetzelfde percentage aanwezig in het precipitaat als bij de eerste pH verhoging van 5 naar 7. De samenstelling van beide precipitaten verkregen bij  $\Delta pH2$  verschilt met het precipitaat verkregen bij  $\Delta pH1$ . Met name het aandeel kalium en magnesium is minder en lijkt verdeeld over de verschillende precipitaten. Dit betekent dat kalium en magnesium over het hele pH bereik neerslaan.

*Foto's van kristalstructuur bij een pH verhoging in 2 stappen*

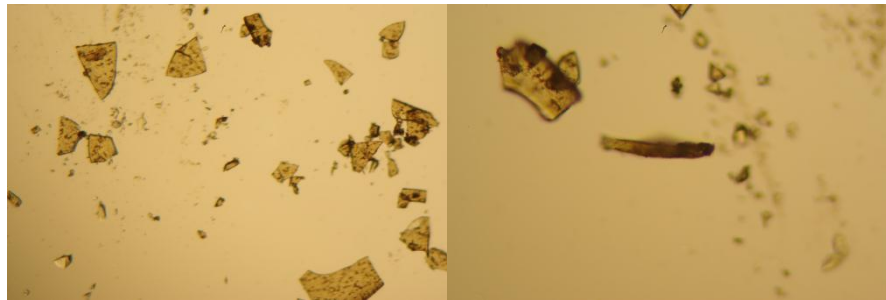
Van het experiment waarbij de pH in 2 stappen werd verhoogd zijn van beide precipitaten foto's genomen. Deze foto's worden in volgorde van de experimentele stappen (m.a.w. het precipitaat gevormd bij een pH verhoging van 5 naar 7 eerst, gevolgd door het precipitaat gevormd bij een pH verhoging van 7 naar 9).



Figuur 4.11 Foto's precipitaat pH verhoging 5-7

vergroting 10x

vergroting 25x



Figuur 4.12 Foto's precipitaat pH stap 7 -9

vergroting 25x

vergroting 100x

Een pH verhoging van 2 stappen (van 5 - 7 en van 7-9) produceert een meer homogeen beeld dan een pH verhoging in 1 stap (van 5 – 9). Echter ook hier lijkt het alsof enkele kleine kristallen in grote kristallen zijn ingebouwd. Het kristal heeft een raamachtig structuur en lijkt lichtbruin gekleurd te zijn, dit in tegenstelling tot struviet dat rechthoekige naalden vormt en kleurloos is. Het is onbekend of de kleur het kristal eigen is of dat het een kleur is die het kristal heeft geabsorbeerd.

De hoekige structuur van het kristal blijft behouden nadat de 2<sup>de</sup> pH verhoging is toegepast. Ook hier lijkt de verdeling minder heterogeen. Echter de kristalstructuur is anders dan dat van struviet. De kristallen hebben rechte hoeken en een onregelmatige structuur. Struviet kristallen daarentegen zijn rechthoekig en over het algemeen langwerpig (zie SEM foto in bijlage 1).

#### 4.5 Mogelijke toepassingen van het precipitaat

Voor het precipitaat zijn de volgende toepassingen geïdentificeerd:

Tabel 4.6 Mogelijke toepassingen fosfaatprecipitaat

| Precipitaat                                     | Toepassing                            | Opmerkingen   |
|---|---------------------------------------|---|
| mengsel   | Hergebruik in de kas                  |   |
| mengsel   | Grondstof fosforindustrie (Thermphos) | Eisen: > 18% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , > 75% ds, waarschijnlijk te hoog CaCO <sub>3</sub> gehalte (werkt storend) |
| Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | Diverse (voeding, industrie)          | Precipitaat bevat waarschijnlijk te veel storende componenten   |
| struviet  | Meststof<br>Grondstof fosforindustrie | Wettelijk nog niet mogelijk   |

Bij precipitatie wordt alle aanwezige opgeloste fosfaat in het concentraat neergeslagen. Daarnaast bevat het precipitaat sulfaat, calcium en magnesium als waardevolle nutriënten. Om het precipitaat te kunnen gebruiken in de kas moet het neerslag worden opgelost door pH verlaging tot pH 5. Rechtstreeks toevoegen in de mestbakken A of B is lastig omdat in mestbak A de calciumhoudende meststoffen worden gedoseerd en in Mestbak B de fosfaat- en sulfaathoudende meststoffen. Bij voorkeur wordt het precipitaat opgelost in een mestoplossing met een pH van 5.

Als alternatief kan het precipitaat als mengsel worden aangeboden aan de fosforindustrie. Hiervoor dient het precipitaat na filtratie te worden gedroogd (minimale eis 75% ds). Niet uitgesloten is dat het calciumcarbonaatgehalte te hoog is voor toepassing als grondstof voor de fosforindustrie. Een hoog calciumcarbonaatgehalte werkt storend in het productieproces van Thermphos (scaling?). Eventueel zou voorafgaand aan de precipitatie de aanwezige CO<sub>2</sub> moeten worden uitgedreven.

Als derde optie kan het precipitaat mogelijk dienen als vervanger voor calciumfosfaaterts bij diverse toepassingen (o.a. fosforzuurproductie). Waarschijnlijk bevat het precipitaat ook voor deze toepassingen teveel storende componenten waaronder calciumcarbonaat.

Bij precipitatie tot magnesiumammoniumfosfaat of magnesiumkaliumfosfaat kan het product als meststof worden toegepast. Als alternatief is toepassing als grondstof voor de fosforindustrie mogelijk.

#### 4.6 Economische evaluatie fosfaatprecipitatie

Het gevormde precipitaat kan als nutriëntenmengsel opnieuw worden gebruikt in de kas. Ervan uitgaande dat alle aanwezige fosfaat is neergeslagen, bedraagt de waarde van dit precipitaat op basis van het aanwezige fosfaat ca. 0,50 €/m<sup>3</sup> concentraat.

Bij verwijdering van fosfaat uit het concentraat zou bij lozing van dit concentraat op het riool ook de eventuele lagere lozingskosten kunnen worden meegerekend, in het geval de lozingsheffing is gebaseerd op de werkelijk vuillast.

De kosten gemoeid met de pH-verhoging van pH 5 tot ca. pH 9 en die van het filteren worden geraamd op resp. 0,30 en 0,10 €/m<sup>3</sup>, waarmee deze kosten in de buurt komen van de maximaal haalbare opbrengst (gebaseerd op de aanwezige hoeveelheid fosfaat).

Fosfaatterugwinning via precipitatie/kristallisatie kan leiden tot verschillende eindproducten, waaronder struviet en calciumfosfaat. De huidige drain bevat ca. 40 mg/l P-PO<sub>4</sub> en 100 mg/l Mg. Bij 5 keer concentreren wordt dit 200 mg P/l. Uitgaande van een de P-concentratie van het concentraat van 200 mg/l is uit 1 m<sup>3</sup> concentraat maximaal ca. 1,2 kg struviet en 1,0 kg calciumfosfaat te produceren. De marktwaarde van struviet en calciumfosfaat wordt geschat op resp. ca. 200 euro/ton en 250 euro/ton P<sup>6</sup>. Dit betekent voor struviet een waarde van ca. 0,24 euro/m<sup>3</sup> en voor calciumfosfaat een waarde van 0,05 euro/m<sup>3</sup> concentraat (TNO, 2011).

De totale productiekosten van calciumfosfaat en struviet worden geraamd op resp. 0,16 €/m<sup>3</sup> en 0,17 €/m<sup>3</sup> (schaalgrootte 100-200 m<sup>3</sup>/h; TNO, 2011). Rekening houdend met een maximale opbrengst van 0,05 €/m<sup>3</sup>, betekent dit voor calciumfosfaat totale kosten van 0,11 €/m<sup>3</sup>. Voor struviet zijn de maximale opbrengsten hoger dan de totale productiekosten en bedraagt de opbrengst 0,07 €/m<sup>3</sup>. Nogmaals, dit geldt voor productie-units met een capaciteit van 100-200 m<sup>3</sup>/h.

Voor wat betreft de afvoer van het fosfaatslib naar Thermphos moet worden opgemerkt dat het de verwachting is dat het precipitaat vanwege het hoge calciumcarbonaatgehalte niet aan de minimumeisen van Thermphos voldoet.

Tabel 4.7 Kosten en baten fosfaatprecipitatie

| Toepassing                                      | Baten (€/m <sup>3</sup> ) | Kosten (€/m <sup>3</sup> ) | Netto kosten/baten (€/m <sup>3</sup> ) |
|---|---------------------------|----------------------------|--|
| Hergebruik in de kas                            | 0,50                      | 0,40                       | + 0,10 (baten)                         |
| Grondstof fosforindustrie (Thermphos) of elders | 0,05                      | 0,16                       | - 0,11 (kosten)                        |
| Meststof (struviet)                             | 0,24                      | 0,17                       | + 0,07 (baten)                         |

<sup>6</sup> Inname tarief Thermphos

## 4.7 Conclusies

De verkregen experimentele resultaten komen overeen met de resultaten verkregen met de OLI-software. Het merendeel van het geprecipiteerde materiaal blijkt uit calcium precipitaat te bestaan. Dit wordt ondersteund door de scaling tendencies berekend volgens OLI. Volgens de berekeningen van OLI zullen met name calcium- en magnesiumfosfaten neerslaan alsook calciumsulfaat. Dit is met name goed terug te zien in de samenstelling van het precipitaat, waarbij geconstateerd kan worden dat het precipitaat voor een zeer groot deel uit calcium, fosfaat, magnesium en sulfaat bestaat.

Het is dus waarschijnlijk dat er weinig tot geen struviet gevormd wordt. OLI berekeningen geven aan dat er geen struviet (in de magnesium kalium fosfaat vorm) neerslaat. Dit wordt ten dele ondersteund door de experimentele resultaten waarbij te zien is dat het gevormde precipitaat weinig kalium bevat en vrijwel geen ammonium tevens klopt de molverhouding magnesium, kalium en fosfaat 1:1:1 niet. Het is onwaarschijnlijk dat kalium daadwerkelijk precipiteert als struviet..

Door precipitatie van het concentraat middels pH-verhoging van 5 naar 9 neemt de concentratie opgelost fosfaat af van 4,6 mmol/l tot <0,02 mmol/l. Hiermee is precipitatie een effectieve vorm van fosfaatverwijdering.

Voor het eventueel hergebruik binnen de kas is het gevormde precipitaat bruikbaar. Het proces vereist dan dat de pH van het drainwater of concentraat wordt verhoogd tot ca. pH 9. De gevormde suspensie kan dan gefilterd worden, en eventueel weer opnieuw worden opgelost.. De baten van hergebruik in de kas worden op basis van het P-gehalte geschat op 0,50 €/m<sup>3</sup> concentraat. De kosten van precipitatie en filtratie worden geschat op minimaal 0,40 €/m<sup>3</sup>. Hiermee lijkt intern hergebruik van fosfaat een mogelijk alternatief te zijn voor reguliere fosfaatverwijderingstechnieken zoals het gebruik van Al-zouten of biologische fosfaatverwijdering. Extern hergebruik van het precipitaat (mengsel) of precipitatie tot struviet is vanwege de aanwezigheid van storende componenten zoals calcium technisch gezien lastig en ook economisch beschouwd niet aantrekkelijk.

## 5 Stand van zaken onderzoek verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen uit afvalwater glastuinbouw

### 5.1 Inleiding

Voor diverse toepassingen van de concentraatstroom is de aanwezigheid van gewasbeschermingsmiddelen (GBM) niet gewenst. De afbraak of verwijdering van deze componenten samen met andere organische microverontreinigingen is dan ook een belangrijk onderwerp. Een geschikte techniek hiervoor, waarmee ook al enige ervaring is opgedaan in de glastuinbouwsector, is geavanceerde oxidatie en dan met name de combinatie  $H_2O_2 + UV$ . In diverse afgeronde of nog lopende projecten wordt reeds onderzoek uitgevoerd naar de verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen uit tuinbouwafvalwater. Daarnaast wordt geavanceerde oxidatie in de vorm van  $H_2O_2 + UV$  in WP1 getest als methode voor het opheffen van groeiremming. Daarom is besloten om in WP6 van het project Glastuinbouw waterproof geen experimenteel onderzoek uit te voeren en te volstaan met het geven van een overzicht van de resultaten van recent uitgevoerd onderzoek.

### 5.2 Verwijdering van gewasbeschermingsmiddelen uit afvalwater glastuinbouw

#### 5.2.1 $H_2O_2/UV$

Er is binnen de glastuinbouw ervaring opgedaan met de combinatie  $H_2O_2 + UV$  (Van Os, 2010c)<sup>7</sup>. Doel hierbij is het langer recirculeren van drainwater door de afbraak van groeiremmende componenten. In dit onderzoek is aangetoond dat  $H_2O_2 + UV$  de groeiremmende factoren afdoende kan reduceren. Naast groeiremmende stoffen kunnen ook GBM worden afgebroken door  $H_2O_2 + UV$ . Vastgesteld is dat hiervoor wel hogere UV- en peroxide-doseringen noodzakelijk zijn ( $H_2O_2$ : 0-25 mg/l, UV-C (200-280nm): 0-900 mJ/cm<sup>2</sup>) want GBM zijn moeilijker af te breken dan andere organische microverontreinigingen. Uitgevoerde pilotexperimenten met drainwater uit de rozenteelt zijn positief en bevestigen dat met  $H_2O_2 + UV$  GBM versneld kunnen worden afgebroken (Van Os et al., 2010c). Echter de afbraakpercentages blijken af te hangen van het type GBM. Zo worden alifatische GBM moeilijk afgebroken, waarschijnlijk omdat ze niet worden aangeslagen door UV. Alhoewel behandeling effect heeft, is het niet mogelijk om in 1 stap beneden het MTR-niveau te komen (bv. *imidacloprid*, *cyprodinil*, *spiroxamine*, *kresoxim-methyl*). Verder bleek dat voor de meeste GBM geldt dat de combinatie UV/ $H_2O_2$  effectiever was dan alleen UV of  $H_2O_2$ -dosering.

Uit ander onderzoek (o.a. Alterra) blijkt dat de werkzame stof *flonicamid* vrijwel ongevoelig is voor UV en  $H_2O_2$ . Recent onderzoek laat echter zien dat bij hogere UV-dosis en peroxide dosering ook Flonicamid wordt afgebroken (WUR, 2011).

<sup>7</sup> Er is zowel met LD-UV (0,01 – 1 bar; smal bandig 254 nm) als HD-UV (1 – 20 bar; breed bandig 200-315 nm) getest. Met gebruik van HD-UV zijn de bereikte afbraakpercentages hoger.

De meeste GBM worden afgebroken door hogere doseringen  $H_2O_2$  (dan gebruikelijk bij opheffing van groeiremming), sommige andere GBM door hogere UV-C doses. De meeste GBM worden het best afgebroken door combinatie van beide ( $H_2O_2 + UV$ ). Voor slechts enkele GBM bedraagt het afnamepercentage 100%, voor de meeste bedroeg de afname 70 – 100%. In het geval de concentratie van een GBM in het afvalwater hoger is dan de MTR-level, zal in de meeste gevallen door een eenstapsbehandeling van het water de concentraties niet verlaagd worden tot onder het MTR-level.

Naast GBM wordt ook Fe-chelaat afgebroken met UV. Voor nutriënten is geen afname geconstateerd bij gebruik van  $H_2O_2 + UV$ . Met MD-UV is een toename in de nitrietconcentratie geconstateerd. Nitrietconcentraties tot 2,5 mg/l zijn overigens lager dan de concentratie waarbij gewasschade is geconstateerd (10 mg/l). De zuurstofconcentratie, pH en EC blijven stabiel onder deze behandeling. Micro-organismen worden allemaal afgebroken en na de behandeling worden geen pathogenen meer gedetecteerd.

Door Bayer CropScience zijn in Leverkusen zowel laboratorium als praktijkproeven uitgevoerd naar het verwijderen van gewasbeschermingsmiddelen met  $H_2O_2+UV$  en koolfiltratie (Bayer, 2011). Met synthetisch bereid water (zonder toevoeging van spore-elementen) zijn met  $H_2O_2+UV$  wisselende resultaten bereikt, waarbij soms helemaal geen reductie werd gerealiseerd. Een Lage druk lamp lijkt beter te werken dan een hoge druk lamp. Na toevoeging van Fe als spore-element werden hogere afbraakpercentages bereikt (> 90%). Dit wordt toegeschreven aan de katalytische werking van Fe. Gebruikte doseringen 5 -25 mg/l Fe; UV-dosis en  $H_2O_2$ -dosering resp. 0-500  $mJ/cm^2$  en 0-25 mg/l. De combinatie  $H_2O_2 + Fe$  gaf zelfs betere resultaten dan de combinatie  $H_2O_2+UV$ .

Uit tests met drie praktijkinstallaties, geleverd door drie verschillende installateurs, blijkt dat sterk wisselende resultaten zijn bereikt. Een verklaring hiervoor is nog niet gevonden. Waarschijnlijk heeft dit te maken met niet optimale procescondities (Bayer, 2011).

De conclusie van Bayer is dat  $H_2O_2+UV$  voor een groot aantal stoffen effectief is (overall-verwijdering > 80%). Goed te verwijderen middelen zijn o.a. carbendazim, dimethomorph, fenamidone en methoxyfenozide. Lastig te verwijderen middelen zijn thiametoxam, clothianidin (metaboliet thiametoxam) en flonicamid. Ook na de behandeling is de concentratie van sommige GBM nog hoger dan de MTR-waarde.

### 5.2.2 *Koolfiltratie*

Bayer CropScience heeft ook op lab- en praktijkschaal onderzoek uitgevoerd naar het verwijderen van gewasbeschermingsmiddelen uit recirculatiewater met koolfiltratie (Bayer, 2011). Vastgesteld is o.a. dat een goede voorbehandeling van het water vereist is om verstopping van de koolfilters te voorkomen (door org. verbindingen (NOM)). Overall-conclusie is dat het koolstoffilter zeer effectief is voor veel stoffen (overall-rendement > 80%) gedurende de levensduur (20.000 BVT). Imidacloprid, carbendazim en methiocarb worden goed afgevangen.

Het koolstoffilter is weinig effectief voor o.a. flonicamid, methoxyfenozide, teflubenzuron (rupsenmiddelen algemeen). Ook na het filter komen nog concentraties voor die hoger zijn dan de MTR-waarde.

Verder moet voorkomen worden dat het filter vervuild door in het water aanwezige organische verbindingen (NOM).

Ook uit een deelstudie uitgevoerd door de WUR blijkt dat actief kool in staat is om de meest geselecteerde 12 werkzame stoffen (aanwezig in standaard water) te verwijderen tot onder de detectielimiet van de gehanteerde analysemethode (Jansen et al., 2012).

#### **Referenties:**

R.M.C Jansen, E.A van Os, M. van der Staaij, C. Blok, A.a. van der Maas, E.A.M. Beerling, Verkenning naar zuiveringstechnieken voor verwijderen van gewasbeschermingsmiddelen uit glastuinbouw spuiwater, concept-rapportage, WUR, in voorbereiding, 2012

Bram van de Maas, e.a., Zuivering recirculatiewater in de Rozenteelt, Rapport GTB-10101, WUR, 2010.

Tom Smit, De toekomst van water in de glastuinbouw, voortgang zuiveren afvalwaterstromen, Bayer CropScience, 26 maart 2011 (Bayer, 2011),

WUR, 2011, Project Glastuinbouw Waterproof



## 6 Ondertekening

Naam en adres van de opdrachtgever  
Productschap Tuinbouw  
T.a.v. Joke Klap  
Postbus 280  
2700 AG ZOETERMEER

Naam en functies van de medewerkers:  
Lourens Feenstra  
Roel Bisselink  
Martijn Nijhuis  
Norbert Kuipers  
René Jurgens

Datum waarop of tijdsbestek waarin het onderzoek heeft plaatsgehad:

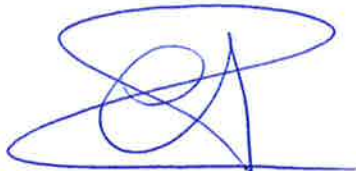
2011-2012

Naam en paraaf tweede lezer:



Wilfred Appelman

Ondertekening;



Lourens Feenstra  
Projectleider

Autorisatie vrijgave:



Henk Buijtenhek  
Research Manager

## Bijlage 1 overzicht batches praktijkwater

### Overzicht batches

| Batch      | Beschrijving                        | Datum bezorging      |
|------------|-------------------------------------|----------------------|
| Oude water | Eerste voorraad praktijk drainwater | Begin 2011 (Jan/feb) |
| Batch 1    | 5-10 liter                          | 23-03-2011           |
| Batch 2    | 20 Liter                            | 28-03-2011           |
| Batch 3    | 45 liter drainwater                 | 15-04-2011           |
| Batch 4    | 150 liter drainwater                | 04-05-2011           |
| Batch 5    | 45 liter drainwater                 | 05-07-2011           |
| Batch 6    | 60 liter drainwater                 | 22-07-11             |
| Batch 7    | 60-80 liter drainwater              | 07-09-11             |
| Batch 8    | 160 liter drainwater                | 03-10-2011           |
| Batch 9    | 140 liter drainwater                | 04-01-2012           |

### Opmerkingen

Oranje kleur is waarschijnlijk gelinkt aan ijzer gehalte.

### **Samenstellingen + beschrijvingen batches**

#### Oude water

Paar emmers met drainwater van de rozenkweek mee gebracht via Priva. Wisselende kwaliteit wegens het bestaan uit verschillende reststromen van het lab aldaar.

Geen analyses op uitgevoerd

#### Batch 1

Eerste batch geregeld via de wur. Begin Ec ongeveer 1,5 mS/cm. Groen/gele kleur.

| Ec      | pH       | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> <sub>+</sub> | Mg <sup>2+</sup> <sub>+</sub> | Si       | NO <sub>3</sub> <sub>-</sub> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sub>-</sub> | HCO <sub>3</sub> <sub>-</sub> | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sub>-</sub> |
|---------|----------|------------------------------|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|----------|------------------------------|-----------------|--|-------------------------------|--|
| [mS/cm] | [-]      | [mmol/l]                     |                |                 |                               |                               |          |                              |                 |  |                               |  |
| 2,00    | 7,0<br>0 | 0,50                         | 6,50           | 0,5<br>0        | 2,50                          | 2,00                          | 0,5<br>0 | 9,50                         | 0,5<br>0        | 1,50                                       | 1,50                          | 0,90                                       |

#### Batch 2

Batch in groot waterlock vat. Was heel oranje van zichzelf ipv het normale groen/gele kleur. Tevens meer zand aanwezig dan normaal. Begin Ec 1,4 mS/cm. Gaf hardnekkige aanslag in opstelling. Waaronder op Ec meter waardoor meting niet betrouwbaar was.

| Ec      | pH  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> <sub>+</sub> | Mg <sup>2+</sup> <sub>+</sub> | Si       | NO <sub>3</sub> <sub>-</sub> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sub>-</sub> | HCO <sub>3</sub> <sub>-</sub> | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> <sub>-</sub> |
|---------|-----|------------------------------|----------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|----------|------------------------------|-----------------|--|-------------------------------|--|
| [mS/cm] | [-] | [mmol/l]                     |                |                 |                               |                               |          |                              |                 |  |                               |  |
| 1,50    | 6.9 | 0,50                         | 6,0<br>0       | 0,5<br>0        | 2,00                          | 2,00                          | 0,2<br>5 | 7,50                         | 0,5<br>0        | 1,50                                       | 1,50                          | 0,85                                       |

Batch 3

Start Ec is 2,4 mS/cm. Normale groen/gele kleur. Weinig zand residu na filteren.

| Ec      | pH  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Si       | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|---------|-----|------------------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|----------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| [mS/cm] | [-] | [mmol/l]                     |                |                 |                  |                  |          |                              |                 |                               |                               |                               |
| 2,2     | 5,1 | 0,3                          | 6,3            | 0,3             | 3,7              | 2,6              | 0,5<br>2 | 13,7                         | 0,3             | 1,7                           | <0.1                          | 1,2                           |

Batch 4

Start Ec is 1,3 mS/cm. Lichte oranje kleur. Weinig zand residu na filteren.

| Ec      | pH  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Si       | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|---------|-----|------------------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|----------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| [mS/cm] | [-] | [mmol/l]                     |                |                 |                  |                  |          |                              |                 |                               |                               |                               |
| 2,15    | 6   | 0,5                          | 5,5            | 0,5             | 3                | 2                | 0,9<br>5 | 10,5                         | 2               | 2,5                           | 0,395                         | 1,1                           |

Batch 5

Licht geel met een kleine groene tint. Voornamelijk helder na filtratie.

| Ec      | pH  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Si       | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|---------|-----|------------------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|----------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| [mS/cm] | [-] | [mmol/l]                     |                |                 |                  |                  |          |                              |                 |                               |                               |                               |
| 2,1     | 4,9 | 0,26                         | 3,7<br>1       | 0,3             | 4,24             | 3,2              | 3,1<br>2 | 11,4                         | 0,5             | 1,6                           | 0,265                         | 1,51                          |

Batch 6Licht geel met een kleine groene tint. Voornamelijk helder na filtratie.  
Geen analyse beschikbaarBatch 7

Licht geel met een kleine groene tint. Voornamelijk helder na filtratie.

| EC      | pH  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Si  | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|---------|-----|------------------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|-----|------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| [mS/cm] | [-] | [mmol/l]                     |                |                 |                  |                  |     |                              |                 |                               |                               |                               |
| 2       | 6,7 | 0,5                          | 6              | 0,5             | 2,5              | 2                | 1,5 | 8,5                          | 0,5             | 1,5                           | 1                             | 1                             |

Batch 8

Licht geel met een kleine groene tint. Voornamelijk helder na filtratie.

| Ec      | pH       | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Si       | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|---------|----------|------------------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|----------|------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| [mS/cm] | [-]      | [mmol/l]                     |                |                 |                  |                  |          |                              |                 |                               |                               |                               |
| 2,20    | 6,2<br>7 | 0,50                         | 6,5<br>0       | 0,0<br>0        | 3,00             | 2,00             | 0,1<br>0 | 10,0<br>0                    | 1,0<br>0        | 1,50                          | 0,60                          | 1,30                          |

Batch 9

Het water heeft een oranje kleur.

| Ec      | pH  | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> | K <sup>+</sup> | Na <sup>+</sup> | Ca <sup>2+</sup> | Mg <sup>2+</sup> | Si | NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | Cl <sup>-</sup> | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> | PO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |
|---------|-----|------------------------------|----------------|-----------------|------------------|------------------|----|------------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| [mS/cm] | [-] | [mmol/l]                     |                |                 |                  |                  |    |                              |                 |                               |                               |                               |
| 2,75    | 7,1 | 0,5                          | 7              | 3,5             | 3,5              | 2,5              | 2  | 11,5                         | 1,5             | 3                             | 2,5                           | 1                             |

## Bijlage 2 karakterisering NF membranen

### Aanpak

In de onderstaande tabel zijn de gebruikte operatiecondities van de karakterisatie van de NF membranen beschreven. Hierbij is gebruik gemaakt van synthetisch drainwater type 1.

Tabel Bijlage 2.1: Aanpak karakterisatie NF membranen + onderbouwing keuzes

| Parameter           | Waarden   | Onderbouwing keuze  |
|---------------------|---|---|
| Operatiedruk        | 20 bar  | Maximale druk voor NF membranen (geeft hoogste flux)  |
| Gebruikte membranen | NE70<br>7450<br>7410<br>TFC-HP<br>NF270<br>N30F |   |
| Temperatuur         | 25 °C   | Koeling tot kamer temperatuur   |
| Frequentie pomp     | 44 Hz   | Bepaalt debiet en daarmee stroomsnelheid langs membraan<br><br>Standaard waarde is gebruikt |
| Wijze van bedrijven | 1 proef steady state + 1 proef concentreren     |   |
| Gebruikte water     | Synthetisch water                               | Hiervoor is gekozen om verstoring door vervuiling te voorkomen                              |

## Resultaten

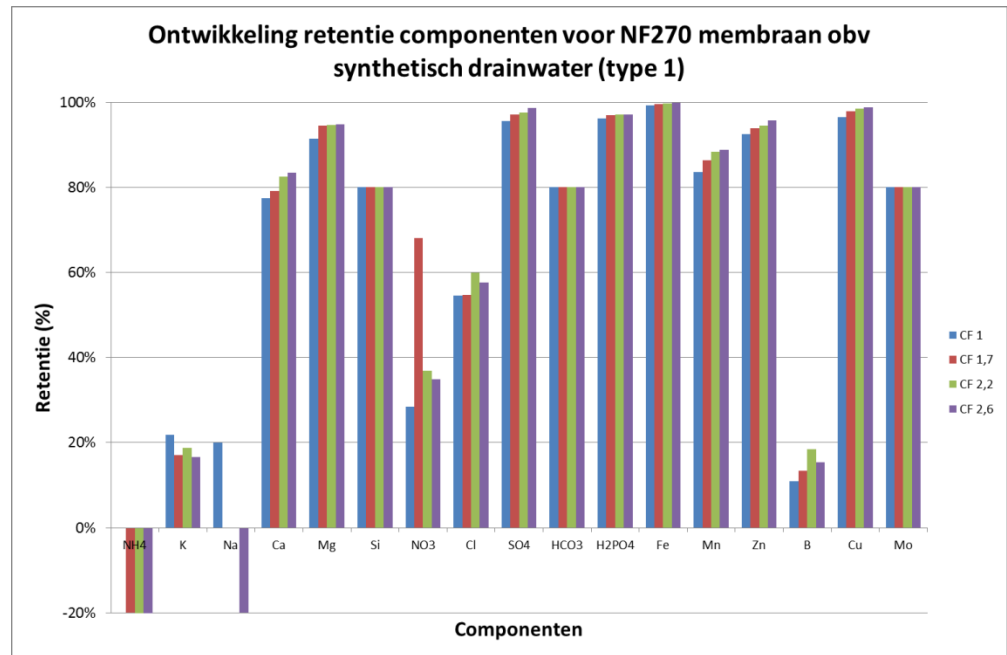
In de onderstaande tabel zijn de resultaten van de steady state karakterisatie experimenten weergegeven. Hierbij is de overall retentie als eerste indicatie van het tegenhoudend vermogen gebruikt. Immers, alle ionen die tegengehouden worden zullen bijdragen aan het op peil houden van de EC van de voeding.

Tabel Bijlage 2.2: Resultaten steady state karakterisatie NF membranen (NF1)

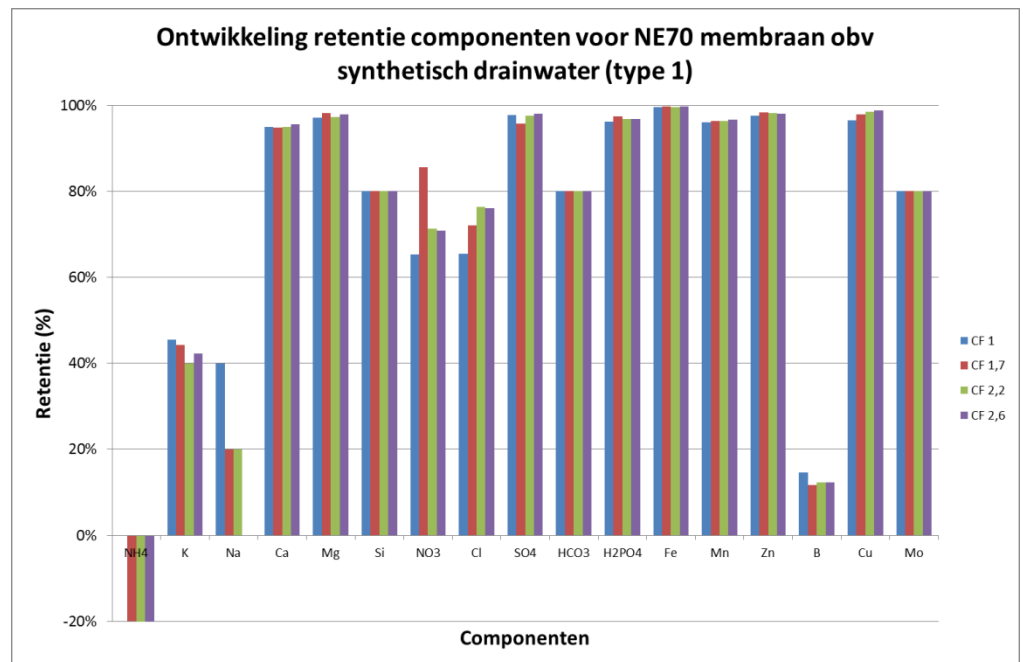
| <b>Membraan</b>    | <b>Flux (L/m<sup>2</sup>/h)</b> | <b>Overall retentie (obv EC)</b> |
|--------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| Woongjin CSM NE 70 | 133                             | 75%                              |
| Dow Filmtec NF 270 | 104                             | 35%                              |
| Nadir N30F         | 158                             | 5%                               |
| Somicon S7410      | 17                              | 96%                              |
| Somicon S7450      | 154                             | 60%                              |
| Koch TFC-HP        | 13                              | 25%                              |

Uit de tabel blijkt dat het Koch-membraan relatief gesloten is en een hoge overall-retentie heeft, vergelijkbaar met die van een RO-membraan. Het NE-70 en NF270 membraan hebben een relatief gemiddelde retentie en van de andere drie membranen is de retentie relatief laag (open membranen).

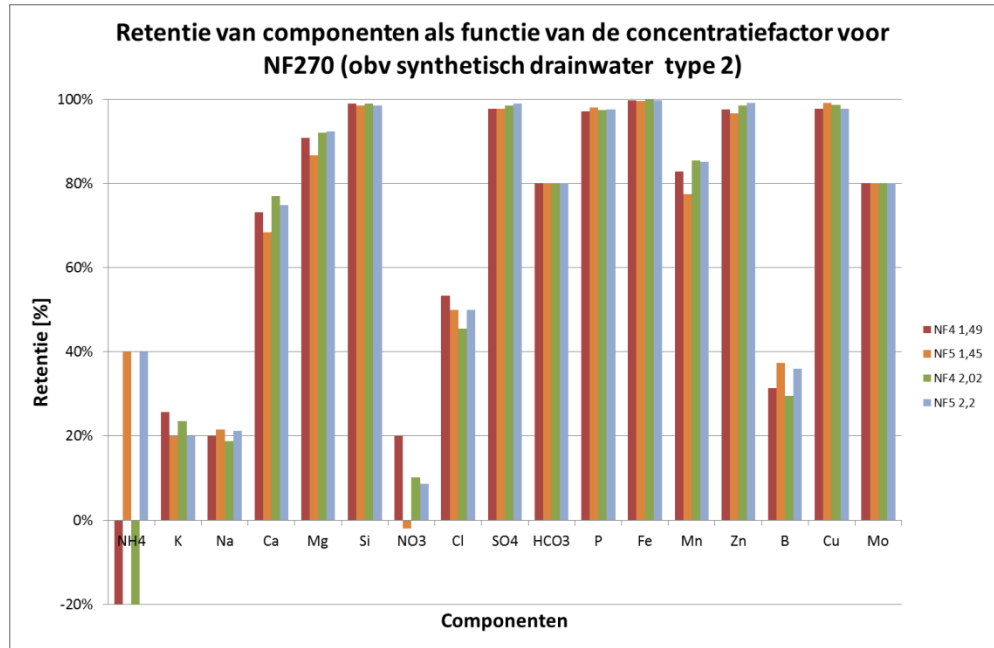
**Bijlage 3 Resultaten met overige typen membranen (synthetisch drainwater)**



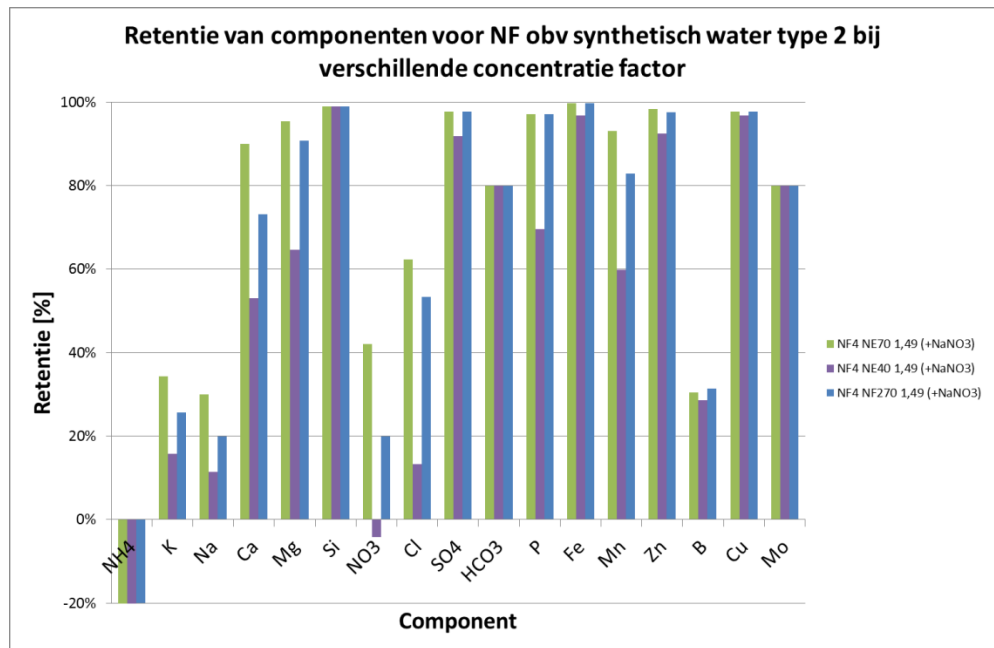
Figuur Bijlage 3.1: Retentie componenten obv synthetisch drainwater type 1 (NF270 membraan)



Figuur Bijlage 3.2: Retentie componenten obv synthetisch drainwater type 1 (NE70 membraan)

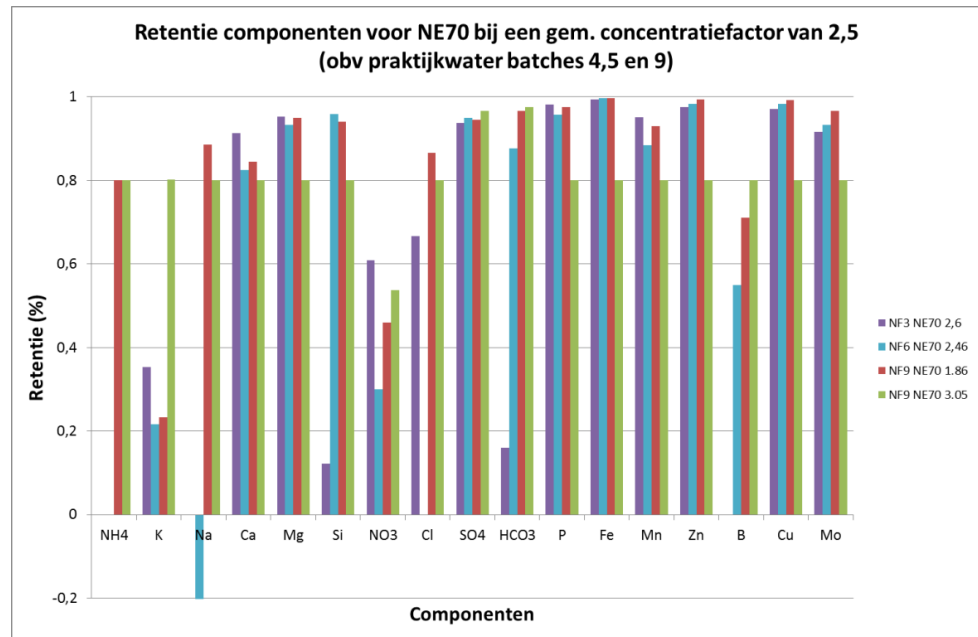


Figuur Bijlage 3.3: Retentie componenten NF270 membraan met synthetisch drainwater type 2

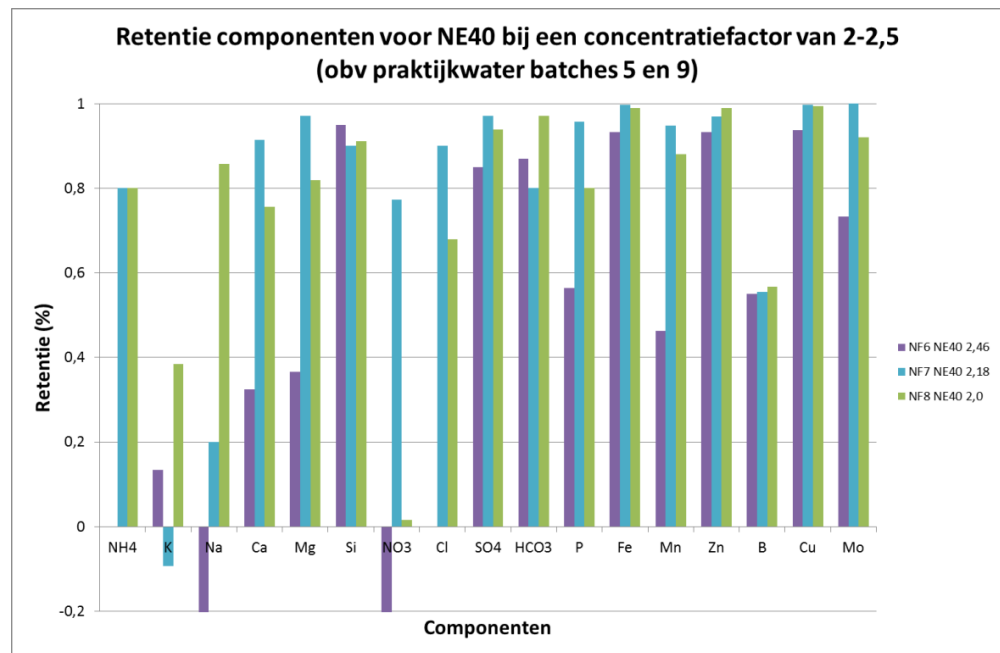


Figuur Bijlage 3.4: Vergelijking van retentie componenten voor NE40 en NE70 membraan met synthetisch drainwater type 2 (bron: NF4); resultaten zijn ook representatief voor NF5

**Bijlage 4 Overige resultaten met overige typen membranen**

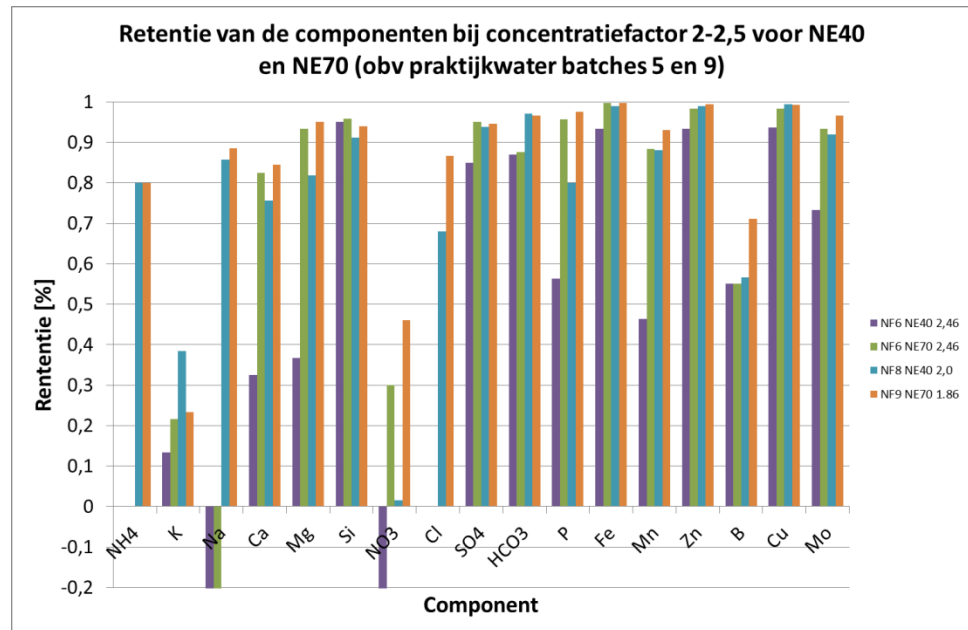


Figuur Bijlage 4.1: Retentie componenten NE70 membraan met praktijkwater (NF3 = batch 4, NF6 = batch 5 en NF9 is obv batch 9)



Figuur Bijlage 4.2: Retentie componenten NE40 membraan met praktijkwater (NF6 en NF 7= batch 5 en NF8 is obv batch 9)



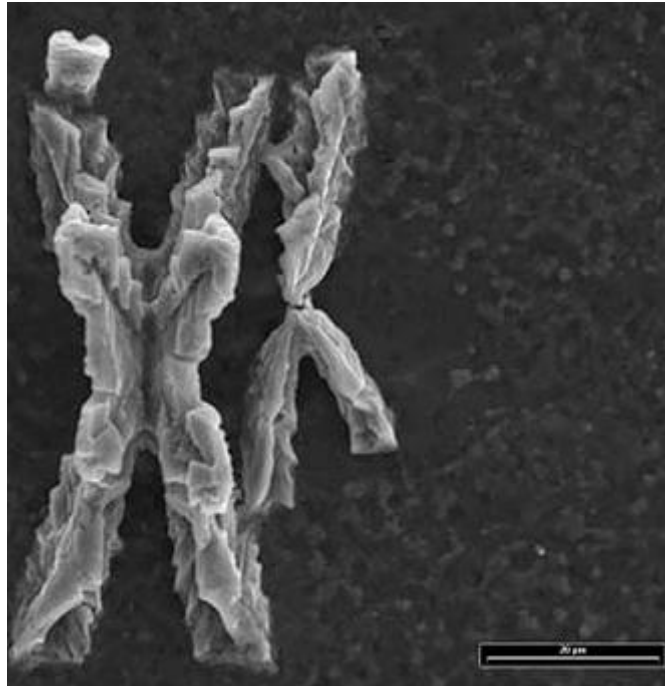


Figuur Bijlage 4.3: Vergelijking retentie componenten NE40 en NE70 membraanen obv praktijkwater (NF6 batch 5 en NF8/NF9 zijn obv batch 9)

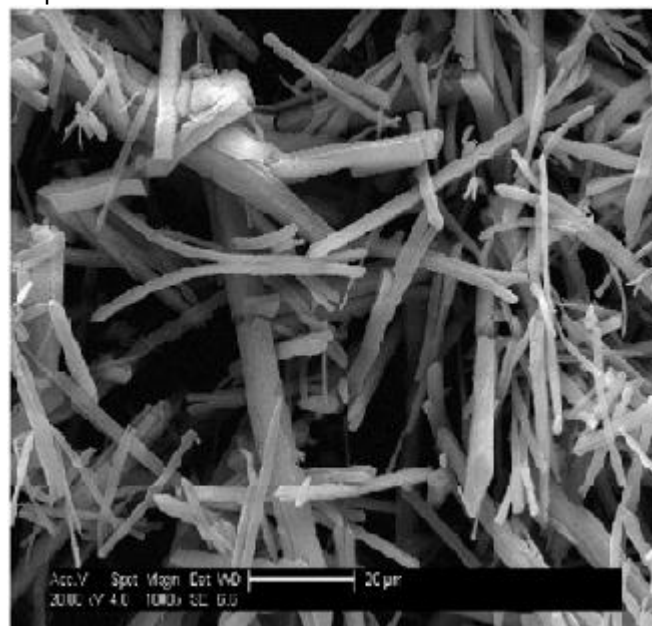
## Bijlage 5 Achtergronden struviet en precipitatie

### **Struviet**

Struviet is een mineraal dat gevormd wordt in basisch milieu en bestaat uit een verbinding van magnesium, fosfaat en ammonium (zie [1]). Een andere vorm waarbij ammonium wordt vervangen door kalium is ook mogelijk. Tevens kan magnesium vervangen worden door kobalt of nikkel<sup>[2]</sup>.

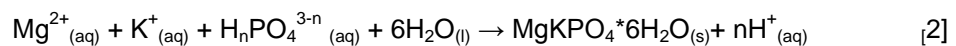
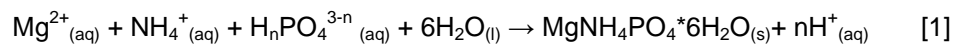


SEM foto van een struvietkristal bij pH 9. De balk staat voor 20 µm. Bron: Struvite precipitation from urine – Influencing factors, Mariska Ronteltap et al. on particle size



SEM foto van struviet bij pH 9. Bron: Struvite crystallisation and recovery using a stainless steel structure as a seed material, K.S. Le Corre et al.

Struvietvorming in industriële en municipale afvalwaterzuiveringen is een groot probleem<sup>[1][2]</sup>. Het kristal kan pijplijnen dichtslibben en schade toebrengen aan pompen. Echter zijn er projecten waarbij struvietvorming wordt gebruikt om de fosfaatconcentratie te verminderen in het afvalwater. Het fosfaat kan dan als precipitaat van het water gescheiden worden. Tevens staat stuviet bekend als hoogwaardige meststof, het gevormde precipitaat heeft dus een positieve marktwaarde.. Dit levert ten opzichte van het afvoeren van surplus slib een economisch voordeel op. Dit biedt, afgezien van de economische voordelen, ook voordelen ten aanzien van grondstofmanagement met het oog op de immer slinkende fosfaatreserves.



### **Precipitatie**

#### *Het oplosbaarheidsproduct*

De oplosbaarheidsproduct is een maat voor de oplosbaarheid van een component, hoe lager het oplosbaarheidsproduct hoe sneller het component zal precipiteren met oplopende concentratie. Het oplosbaarheidsproduct kan berekend worden met behulp van de vergelijking:

$$K_s = C_a * C_b \dots * C_z \quad [3]$$

Waarbij  $K_s$  het oplosbaarheidsproduct is, en  $C_a$  t/m  $C_z$  de concentraties van de precipitatie reagenten. Hoewel de  $K_s$  gebruikt kan worden bij relatief simpele oplossingen met een lage concentratie zoals een NaCl oplossing is het niet geschikt voor struvietprecipitatie. Bij de  $K_s$  worden pH en overige ionen (ioninteractie) buiten beschouwing gelaten. Hierom wordt er bij precipitatiereactie van oplossingen met een grote verscheidenheid aan componenten of een hoge concentratie componenten veelal gewerkt met de  $K_{so}$  waarbij wel rekening wordt gehouden met deze invloeden. De  $K_{so}$  wordt beïnvloed door de ionische kracht en activiteit (respectievelijk  $I$  en  $a_i$ ) Om de activiteit te berekenen wordt de volgende vergelijking gebruikt

$$\gamma = 10^{-\frac{0,5 * (Z_i)^2 * \sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}} \quad [4]$$

Waarbij

|          |   |                        |
|----------|---|------------------------|
| $\gamma$ | = | activiteitscoëfficiënt |
| $Z_i$    | = | valentie van het ion   |
| $I$      | = | ionische kracht        |

De ionische kracht kan berekend worden aan de hand van:

$$I = 0,5 * \sum c_i * Z_i^2 \quad [5]$$

Waarbij

$c_i$  = concentratie van de  $i^{\text{th}}$  ion

Aan de hand van de ionische activiteit kan de  $K_{SO}$  berekend worden:

$$K_{SO} = a_{Mg} * a_{NH4} * a_{PO4} \quad [6]$$

Waarbij:

$a_i$  = De activiteit van de  $i^{\text{th}}$  ion gedefinieerd als  $\gamma_i * [c_i]$

#### *Oververzadiging*

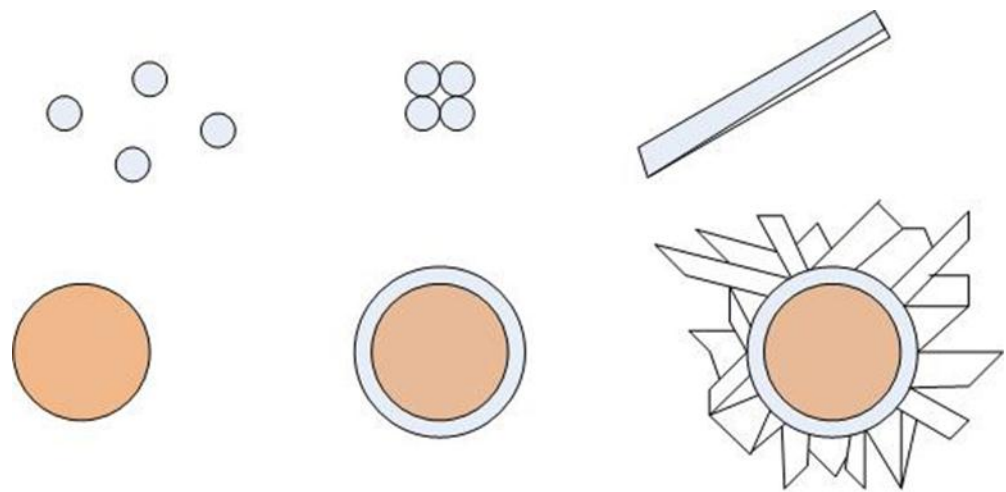
Oververzadiging is een toestand waarbij componenten die opgelost zijn in water in een hogere mate aanwezig zijn dan dat kan oplossen in water. Het gevolg hiervan is dat de componenten zullen reageren en precipiteren. De mate van oververzadiging ( $\Omega$ ) kan bepaal worden met:

$$\Omega = \frac{a_{Mg} * a_{NH4} * a_{PO4}}{K_{SO}} \quad [7]$$

Als  $\Omega$  boven 1 is dan is de oplossing oververzadigd en zal precipitatie plaatsvinden tot aan evenwicht. Op  $\Omega$  is 1 is de oplossing in evenwicht. Onder de 1 leidt tot het oplossen van geprecipiteerd materiaal.

#### *Homogene en heterogene precipitatie*

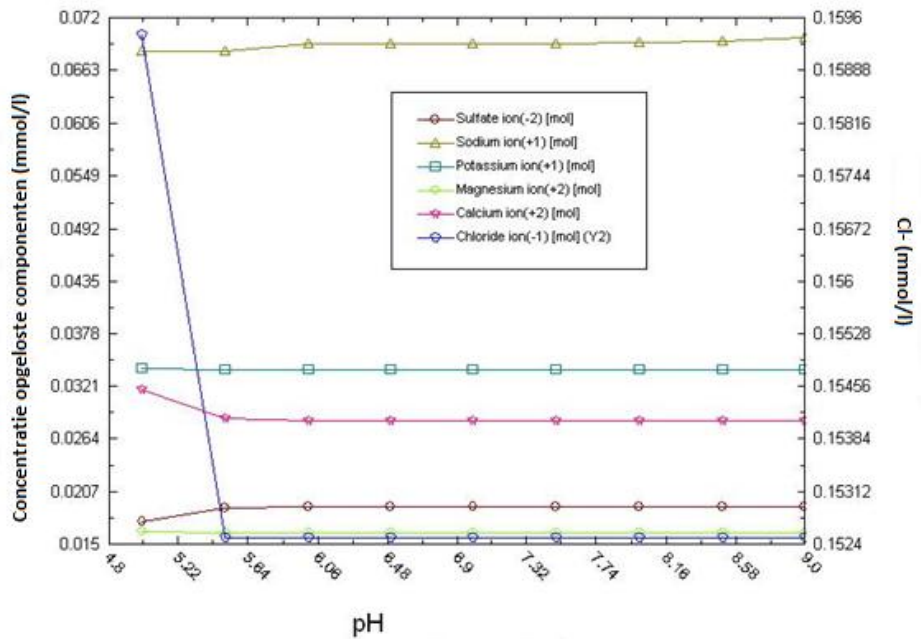
Precipitatie kan grofweg in twee soorten verdeeld worden: homogene en heterogene precipitatie. Er zijn twee vormen van kinetiek die een rol spelen bij kristallisatie: kiemvorming en kristalgroei. Bij een homogene precipitatie ontstaan kiemen (nucleatie) deze kiemen groeien voort tot kristallen. Deze vorm van kristallisatie vindt veelal plaats in oplossingen met een hoge zuiverheid en verzadiging. Indien er een hoge oververzadiging aanwezig is zal de kinetiek van precipitatie gelimiteerd worden door kristalgroei, met andere woorden: kiemvorming zal sneller verlopen dan kristalgroei. Een dergelijk situatie zal leiden tot kleine kiemen die uiteindelijk doorgroeien tot kristallen. Indien de mate van oververzadiging gehandhaafd blijft zullen er constant nieuwe kiemen gevormd worden, hierdoor zullen er fines (in de vorm van kleine kristalkiemen) aanwezig zijn. Bij heterogene precipitatie functioneren verontreinigingen als entplek waarop kristallisatie plaatsvindt de entplek neemt de plaats van kiemvorming in. Het wordt aangenomen dat deze laatste vorm de oorzaak is van struvietprecipitatie in RWZI's. De nucleatie is onder andere afhankelijk van de mate van oververzadiging. De tijd tussen het mengen van twee oplossingen en een meetbare precipitaat heet de inductietijd. De inductietijd is voornamelijk afhankelijk van de oververzadiging, en in mindere mate de roerintensiteit<sup>[2]</sup>.



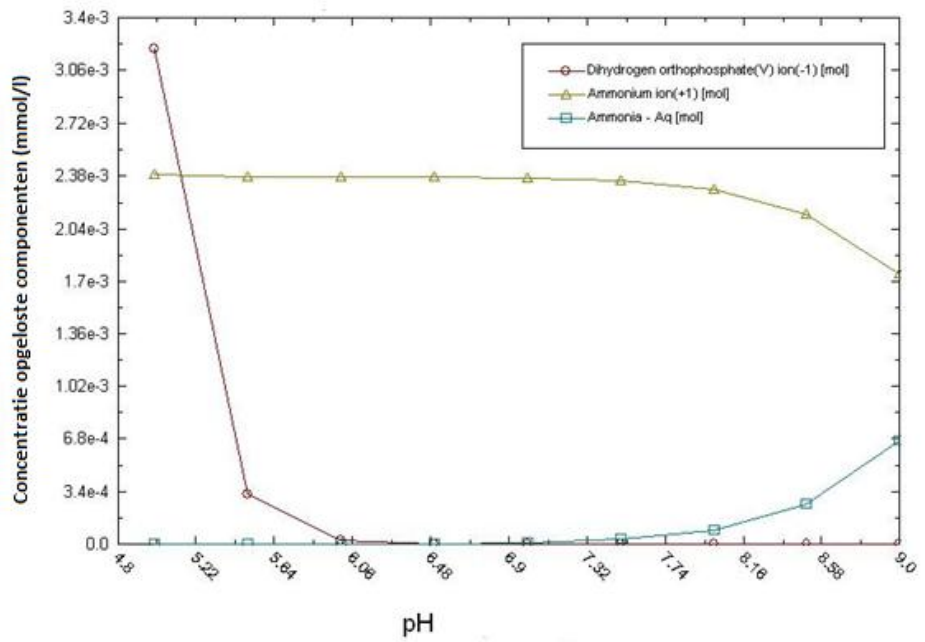
Figuur B1 Het kristallisatieproces schematisch weergegeven. De bovenste reactie laat homogene precipitatie zien de onderste reactie heterogene precipitatie.

### Bijlage 6 OLI grafieken

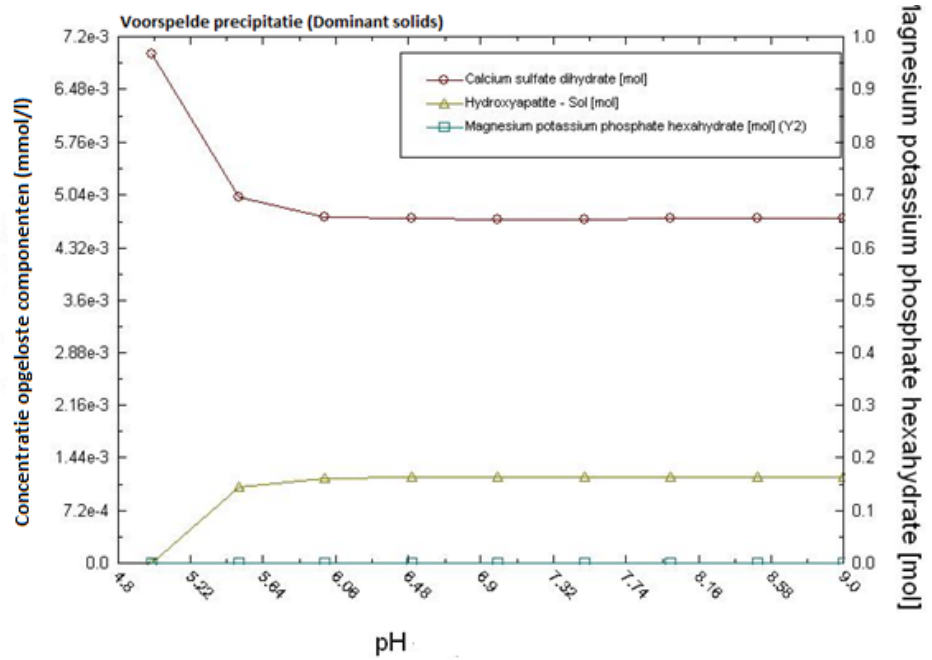
Met behulp van het OLI modeleringsprogramma zijn de volgende grafieken opgesteld. Het betreft grafieken die de afname van componenten in de tijd weergeeft indien de pH verhoogd wordt van 5 naar 9. In een aparte grafiek wordt de afname van fosfaat en ammonium (beide in zeer lage concentraties aanwezig ten opzichte van de andere componenten) alsook de reactie van ammonium naar ammoniak bij oplopende pH getoond. Als laatste worden de componenten met de grootste kans van precipitatie (dominant solids) weergegeven, met op de tweede y-as de hoeveelheid neergeslagen struviet (in de vorm van MKP)



Figuur B2 pH vs concentratie van opgeloste componenten



Figuur B3 pH vs concentratie ammonium, ammoniak en fosfaten



Figuur B4 pH vs geprecipiteerde kristallen

**Bijlage 7 Samenstelling van het drainwater glastuinbouw**

Tabel 1 Componentenlijst en concentraties voor drainwater van kas.

| Bepaling                               | Eenheid | Streefcijfer | Grenzen     |
|--|---------|--------------|-------------|
| EC                                     | mS/cm   | 3.0          | 2.5 - 3.5   |
| pH                                     |         | 5.5          | 5.0 - 6.0   |
| NH <sub>4</sub>                        | mmol/l  | 0.5          | 0.1 - 0.5   |
| K                                      | mmol/l  | 7.0          | 5.0 - 8.0   |
| Na                                     | mmol/l  | 6.0          | 1.0 - 8.0   |
| Ca                                     | mmol/l  | 8.0          | 5.0 - 8.0   |
| Mg                                     | mmol/l  | 3.5          | 2.5 - 4.5   |
| NO <sub>3</sub>                        | mmol/l  | 17.0         | 13.0 - 21.0 |
| Cl                                     | mmol/l  | 6.0          | 1.0 - 8.0   |
| SO <sub>4</sub>                        | mmol/l  | 6.0          | 3.5 - 6.5   |
| HCO <sub>3</sub>                       | mmol/l  | 1.0          | 0.1 - 1.0   |
| P<br>(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ) | mmol/l  | 0.7          | 0.5 - 1.5   |
|  |         |              |             |
| Fe                                     | µmol/l  | 50.0         | 40.0 - 60.0 |
| Mn                                     | µmol/l  | 20.0         | 15.0 - 25.0 |
| Zn                                     | µmol/l  | 5.0          | 3.0 - 10.0  |
| B                                      | µmol/l  | 50.0         | 35.0 - 65.0 |
| Cu                                     | µmol/l  | 2.0          | 0.5 - 1.5   |