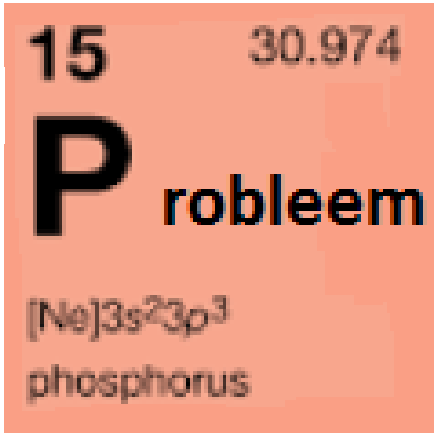
Fosfaat, is dat nog een  ?

robleem

dr. Renata. D. van der Weijden (@ biorecovery, Prof. dr. ir. Cees Buisman)

WAGENINGEN UNIVERSITY
Environmental technology

Antwoord

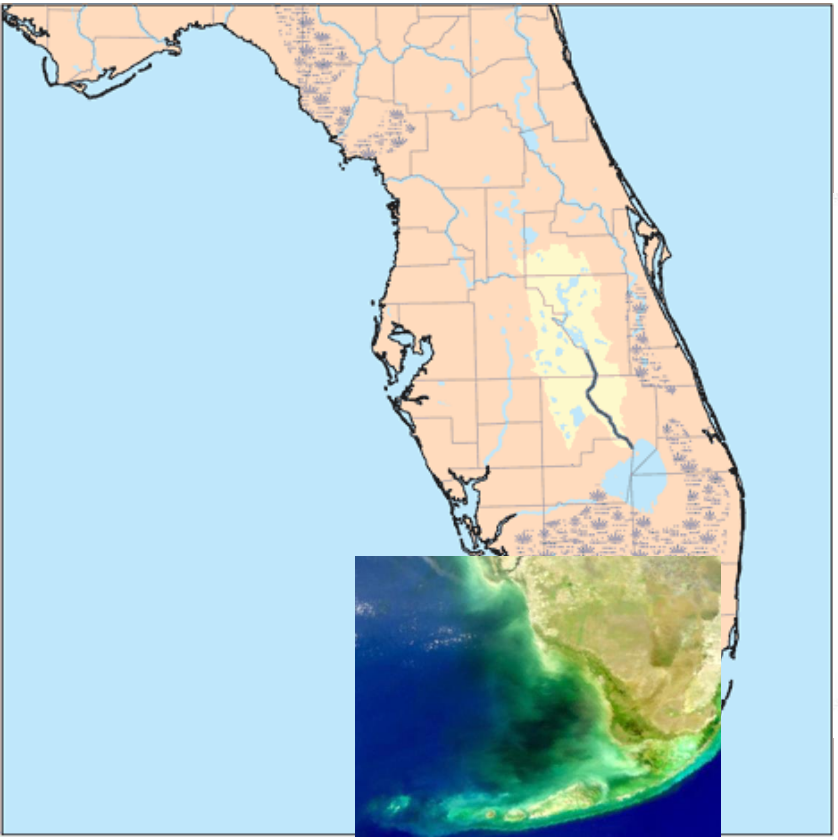
Vermindering van fosfaatflux naar oppervlakte water en **verwijdering** uit afvalstromen is nog steeds nodig.

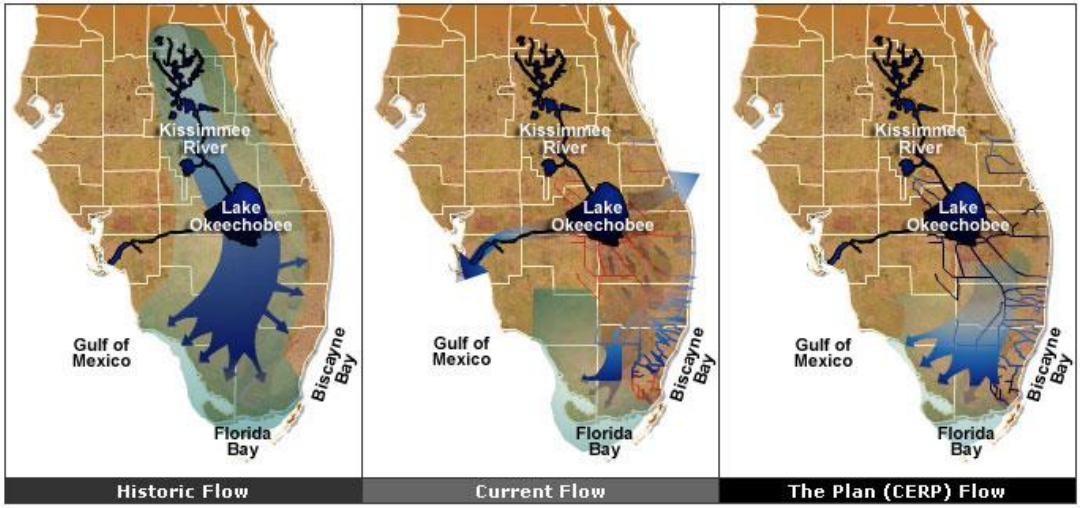
Terugwinning uit afvalstromen is nodig.

Herwinning uit verschillende afvalstromen in Nederland kent steeds meer **beproefde technieken**.

Problemen door menselijk handelen

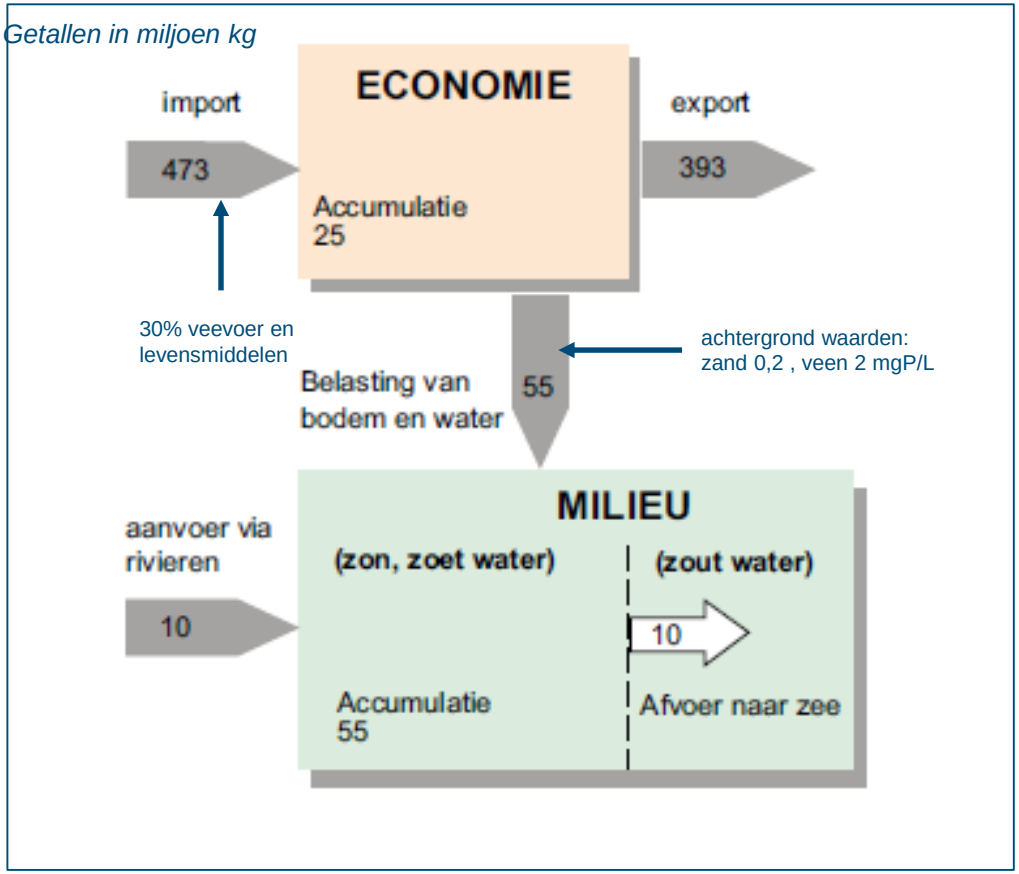
Kanaliseren, opstuwen van water, lozen van water



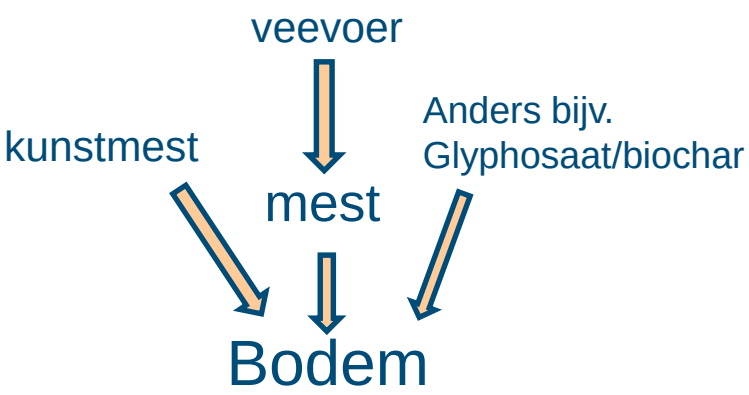


SOURCE: WWW.EVERGLADESPLAN.ORG

Problemen door menselijk handelen



https://www.wur.nl/nl/show/30-vragen-en-antwoorden-over-fosfaat.htm



overschot P in bodem

- instabiliteit van aggregaten in bodem
- erosie en uitspoeling

Overschot, maar dreigend tekort

Fosfaaterts “rock P”:
apatiet $Ca_5(PO_4)_3(F,OH)$
en calciet $CaCO_3$

0,1P wt% in aardkost
65 miljard ton erts (reserve)

80% Kunstmest

7% veevoer,
1% toevoegingen in voedsel

5% wasmiddelen
rest: industrieel gebruik

Waarom fosfaat herwinnen?

-Meeste reserves in Noord Afrika (80%)

-80-90% van erts wordt in kunstmest industrie gebruikt (17,8 Mt/jaar mondiaal)

-Vraag naar P stijgt met 2% per jaar

-Wereldbevolking groeit

-Wereld fosfaat budget (in, uit, productie/consumptie) voor landbouwgrond is negatief door verlies door erosie (19 Mt P/jaar) en toename van P verbruik.

Het EU-funded Expert Netwerk Kritische Materialen verwacht een “netto tekort in aanvoer tussen 2020-2030” en dat “de huidige voorraden fosfaaterts binnen 70-140 jaar zijn uitgeput”.

Menti.com 14 18 45

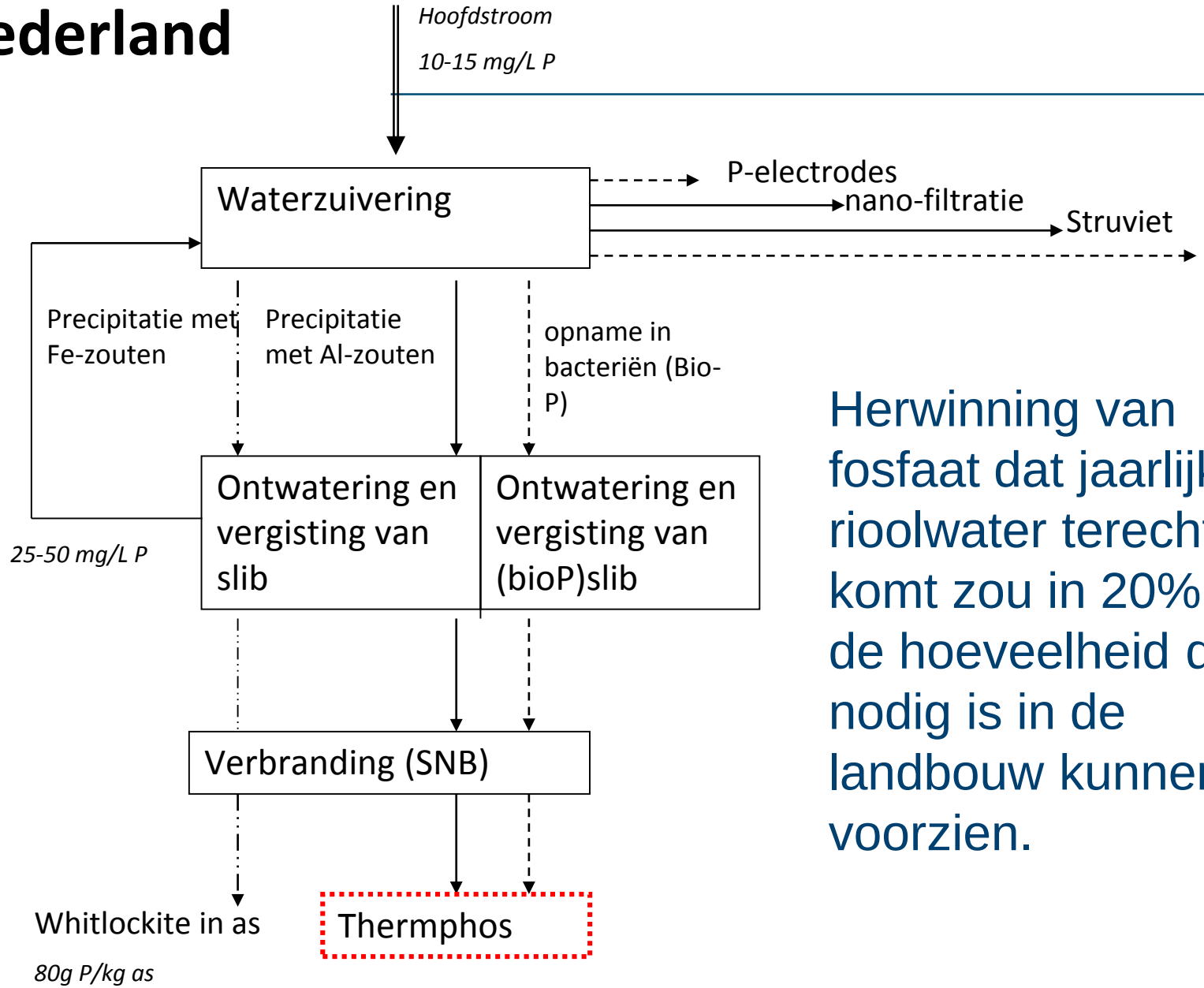
Herbruikbaarheid van product

Terugwinning

Proces van terugwinning

Sluiten van de fosfaat cyclus

Nederland



Herwinning van fosfaat dat jaarlijks in rioolwater terecht komt zou in 20% van de hoeveelheid die nodig is in de landbouw kunnen voorzien.

Produkt	Formule	Efficiëntie verwijdering /herbruikbaarheid
Struviet 39wt%P	$(NH_4)MgPO_4 \cdot 6(H_2O)$	50-75% / beperkt door vaste N:P ratio
Calciumfosfaat 57wt%P	CaP amorf Brushiet Octacalciumfosfaat Tricalciumfosfaat Apatiet$Ca_5(PO_4)_3(OH)$	50-75% / goed bruikbaar als (hulp) grondstof. Bevat geen radionucliden zoals wel het geval is in fosfaat erts.
Bio-P	Orthofosfaat	70- 80% / na verbranding bruikbaar als hulpgrondstof voor maken van kunstmest
IJzerfosfaat *	$Fe_3(PO_4)_2.8H_2O$ (vivianiet) 38wt%P	~ 97% / levert na slibverbranding Whitlockite $(Ca_9(Mg,Fe^{2+})(PO_4)_6(PO_3OH)$, een nauwelijks herbruikbaar product Als vivianiet: paramagnetisch, fosfaat makkelijker vrij te maken dan van Fe^{3+}
Aluminiumfosfaat *	$AlPO_4.nH_2O$ 36-78wt%P	70% / herbruikbaar na slibverbranding bij lage bodem pH

Herbruikbaarheid van product

- Bio-beschikbaarheid
- P gehalte
- Zuiverheid (zware metalen/pathogenen)
- Stabiliteit en mengbaarheid

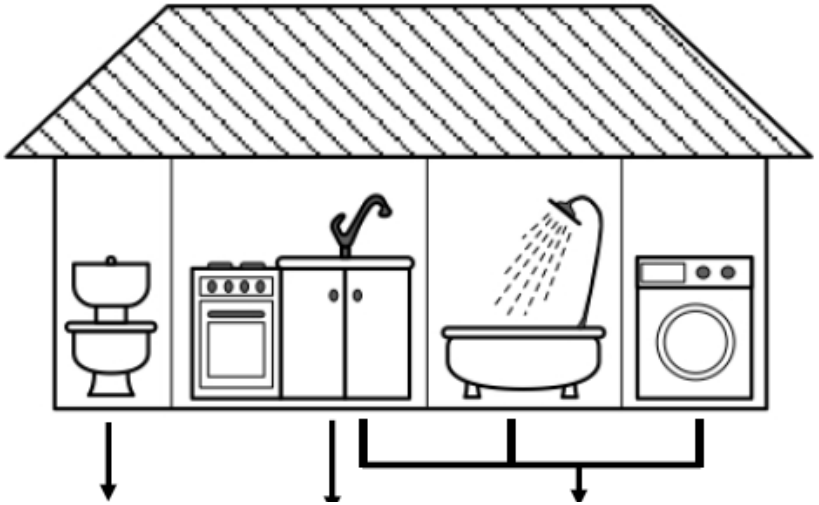
Herwinning

- Efficiënte verwijdering (oplosbaarheid, adsorptie)
- Goede scheiding van product uit afvalstroom
- Acceptabel volume voor transport

Proces van terugwinning

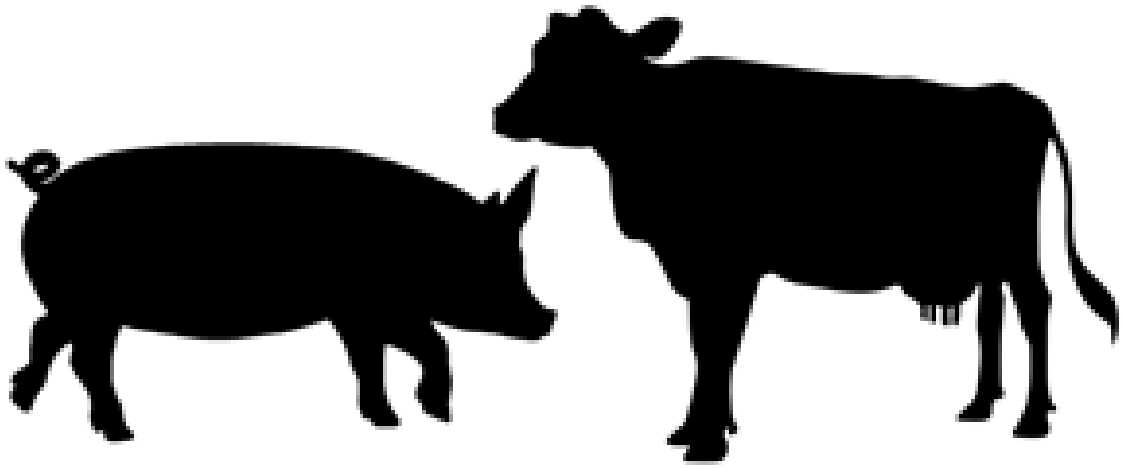
Sluiten van de fosfaat kringloop

Kringloop kleiner maken: scheiding bij bron



		Zwart Water	Keuken afval	Grijs water	Riool water
Volume	*L cap^{-1} d^{-1}*	6	0.6	79	300
COD_{Total}	*g L^{-1}*	**8**	98	0.7	0.6
P_{Total}	*mg L^{-1}*	**176**	330	5	12
NH_4^+- N	*g L^{-1}*	0.8	-	0.02	0.07

Dunne mest afscheiden



Nadat vloeibare mest in een weiland gespoten is, hebben de worm en grutto het nakijken

Processen voor terugwinning

Scheiding bij de bron:

- **Zwart water**
- **Dunne mest**

Precipitatie:

- Fe, Al zouten
- Mg zouten
- Ca toevoegen

Adsorptie:

- Ijzeroxides
- Poreus koolstof, gecoat met ijzer oxides
- Nanoparticles (FeOOH)

Alleen Biologisch:

- Bio-P in afvalwater zuivering: accumulatie in aerobe zone
- Algen

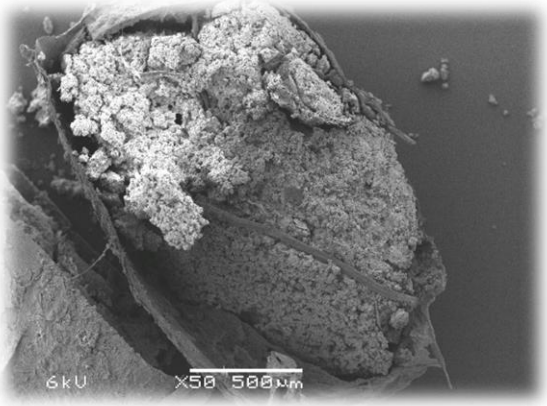
Biologisch geinduceerd:

- pH verhogen (microbieel)
- Afbraak organisch P

Chemisch geinduceerd:

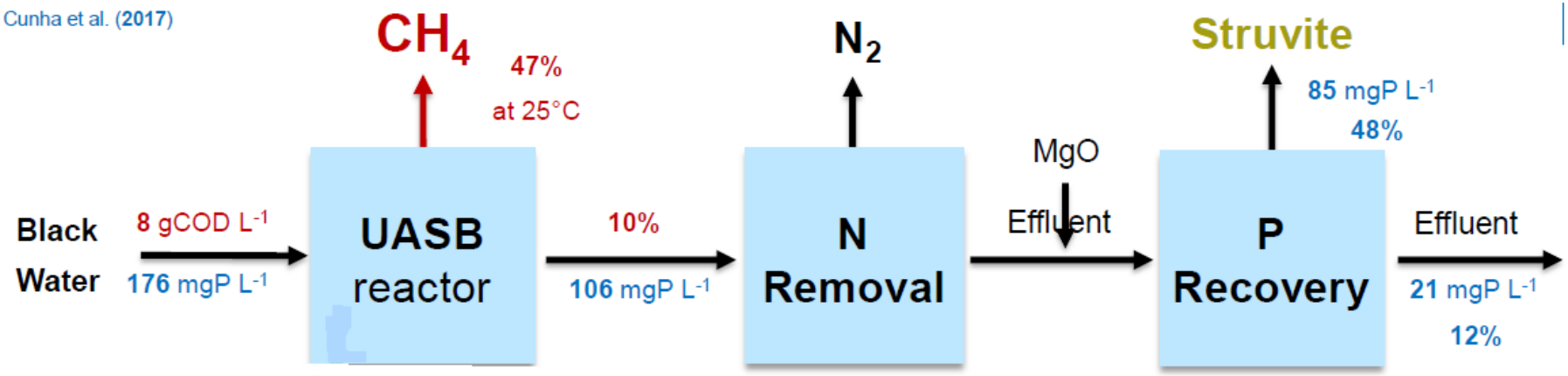
- **Verhogen pH door electrolyse**
- Oxidatie organisch P material
- Hydrolyse van organisch material als voorbehandeling ➔ degradatie organisch material

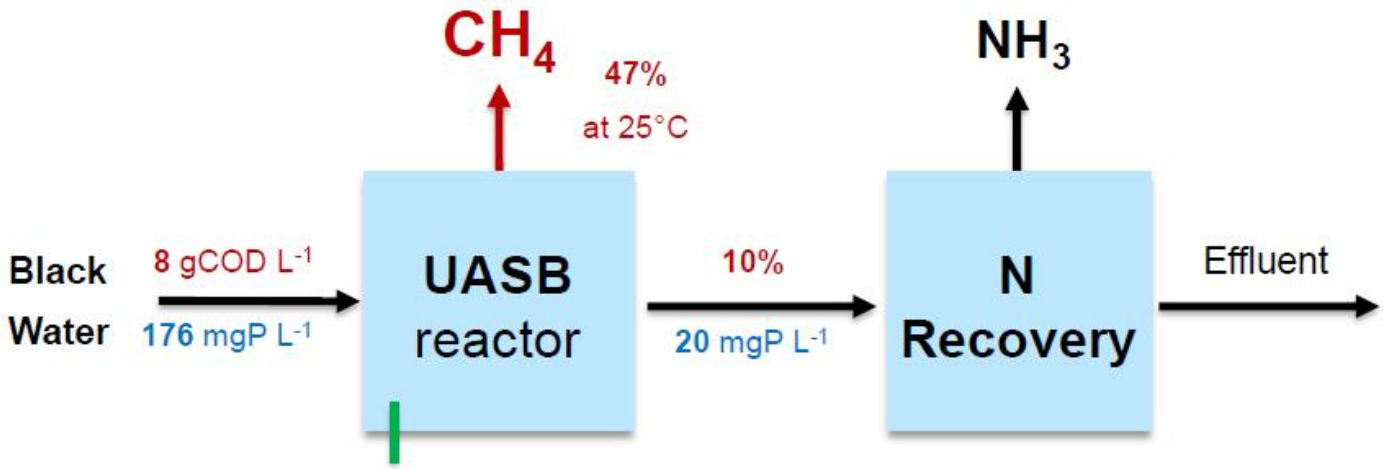
Methaan winning uit zwart water



Zwart water

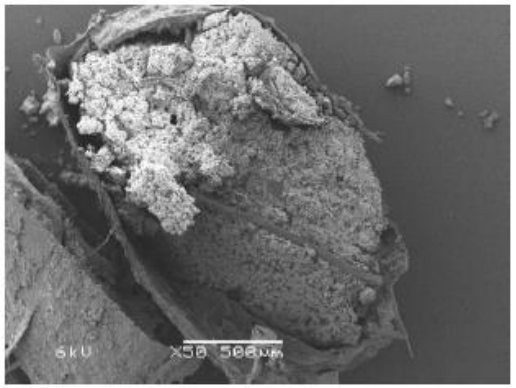
Cunha et al. (2017)



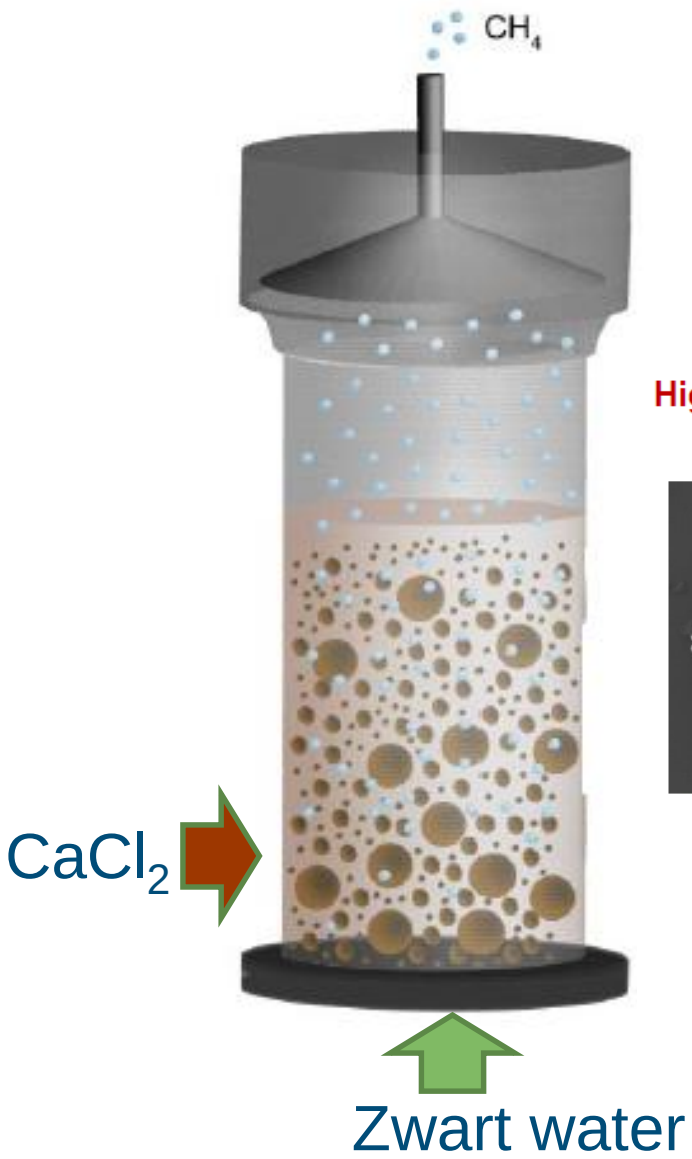


90%
P accumulation

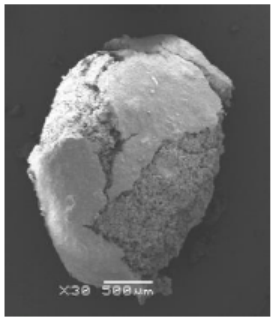
Calcium phosphate (CaP) granules



Calciumfosfaat herwinning uit zwart water



Higher Internal pH



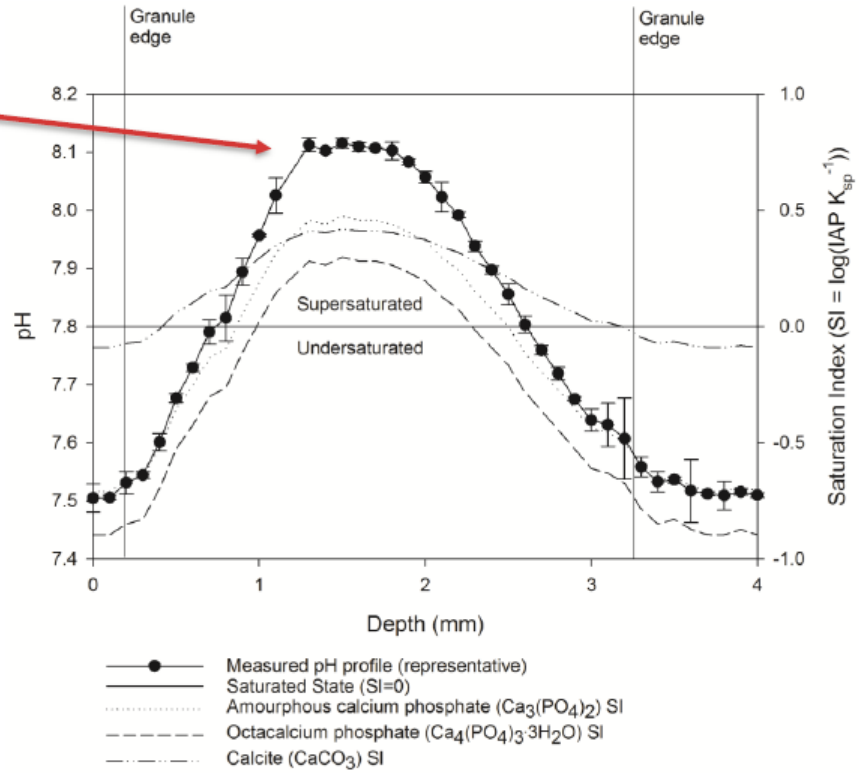


TABLE I

Calcium Phosphate Phases

Phase	Composition	Ca/P
Brushite (DCPD)	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	1.00
Monetite (DCPA)	$CaHPO_4$	1.00
Octacalcium phosphate (OCP)	$Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 2.5H_2O$	1.33
Whitlockite/tricalcium phosphate (TCP)	$Ca_3(PO_4)_2$	1.50
Hydroxyapatite (HAP)	$Ca_5(PO_4)_3OH$	1.67
Amorphous calcium phosphate (ACP)	—	—

	-logK*sp*
Amorf CaP	10.54
Brushite	6.61
Octacalciumfosfaat	48.3
Tricalciumfosfaat	33.17
Hydroxyapatiet	54.45

Verzadiging = Ion Activity product/ oplosbaarheids product (K*sp*)

Welk calciumfosfaat product vormt eerst bij oververzadiging? Menti.com 43 19 15

Calciumfosfaat precipitatie (VisualMinteq)

No. of iterations	2
pH	7.000
Ionic strength	3.00e-03
Sum of cations (eq/kg)	1.9939E-03
Sum of anions (eq/kg)	2.0088E-03
Charge difference (%)	0.373428

Concentrations and activities of aqueous inorganic species (mol / l) Print to Excel

	Concentration
Ca+2	9.9488E-04
CaCl+	3.9235E-06
CaH2PO4+	8.7774E-08
CaHPO4 (aq)	1.0691E-06
CaOH+	1.6693E-09
CaPO4-	3.0225E-08
Cl-1	1.9961E-03
H+1	1.0619E-07
H2PO4-	5.0103E-06
H3PO4	6.6298E-11
HPO4-2	3.8025E-06
OH-	1.0692E-07
PO4-3	2.1647E-11

Saturation indices for minerals - Visual MINTEQ

Mineral	log IAP	Sat. Index (=log IAP - log Ks
Ca3(PO4)2 (am1)	-31.118	-5.618
Ca3(PO4)2 (am2)	-31.118	-2.868
Ca3(PO4)2 (beta)	-31.118	-2.198
Ca4H(PO4)3:3H2O(s)	-52.124	-4.174
CaHPO4(s)	-21.006	-1.731
CaHPO4:2H2O(s)	-21.006	-2.011
Hydroxyapatite	-41.230	3.103
Lime	10.893	-21.806
Portlandite	10.893	-11.811

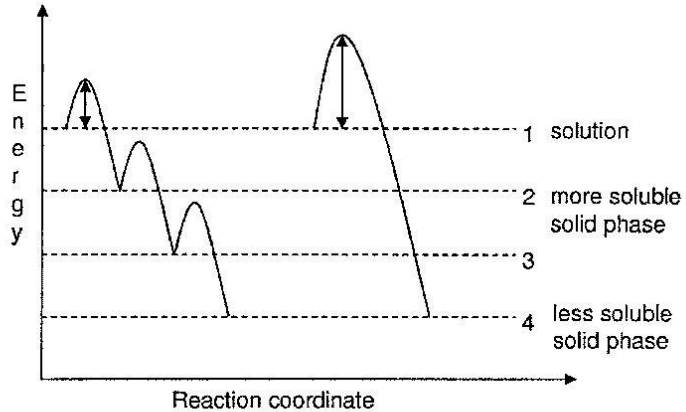


Figure 2.5: Illustration of the OSR. The transformation via a sequence of steps 1 => 2 => 3 => 4 is kinetically more favoured than the direct transformation from 1 to state 4.

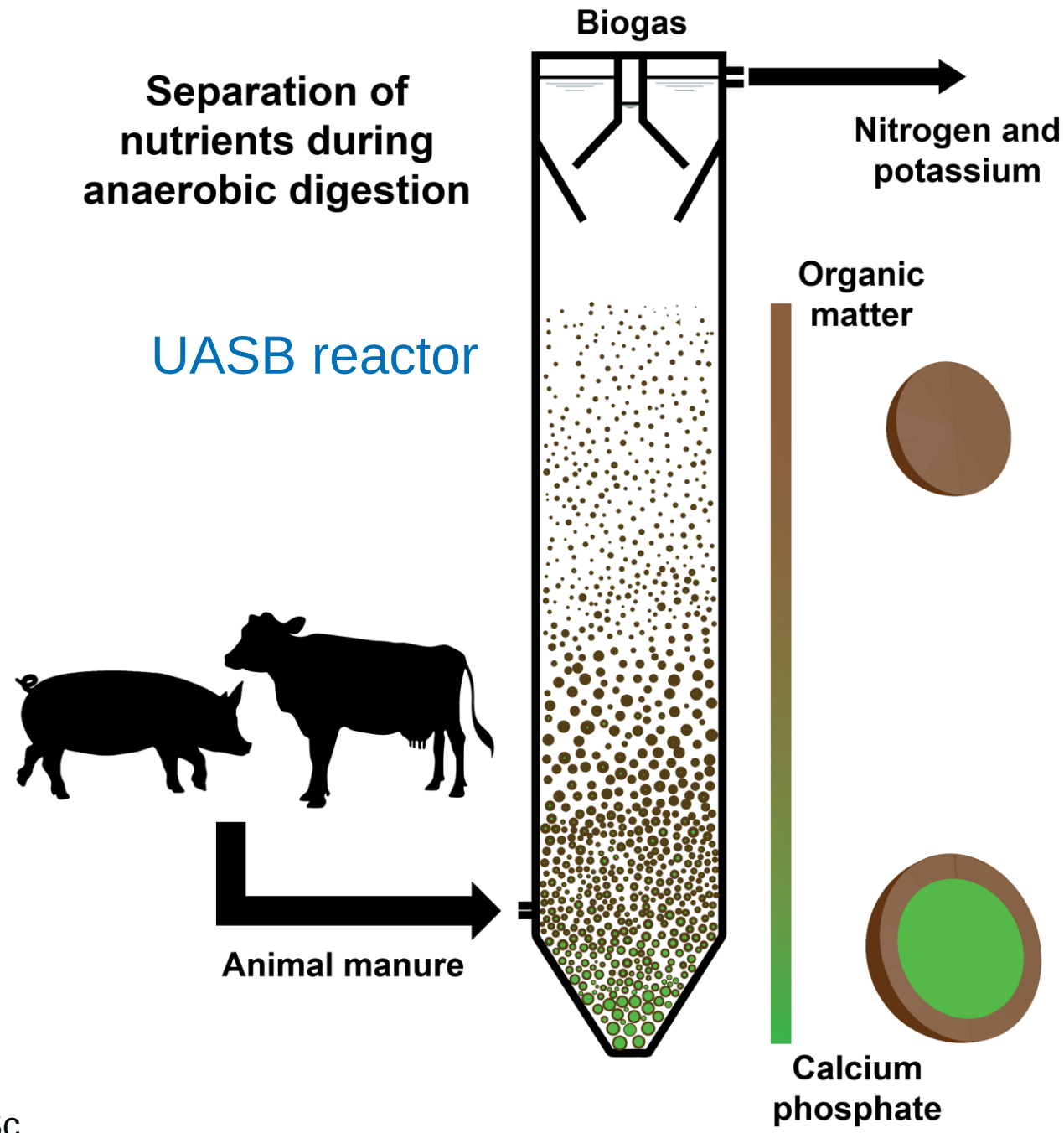
	-log*Ksp*
Amorf CaP	
Brushite	6.61
Octacalciumfosfaat	48.3
(Tricalciumfosfaat	33.17)
Hydroxyapatiet	54.45

Ostwald_Step_Rule Kinetisch versus thermodynamisch

-kristallisatie gaat stapsgewijs naar slechtst oplosbare vorm
-via kinetiek te reguleren dat beter oplosbare produkten gevormd worden door stoichiometrie/additieven

Separation of nutrients during anaerobic digestion

UASB reactor



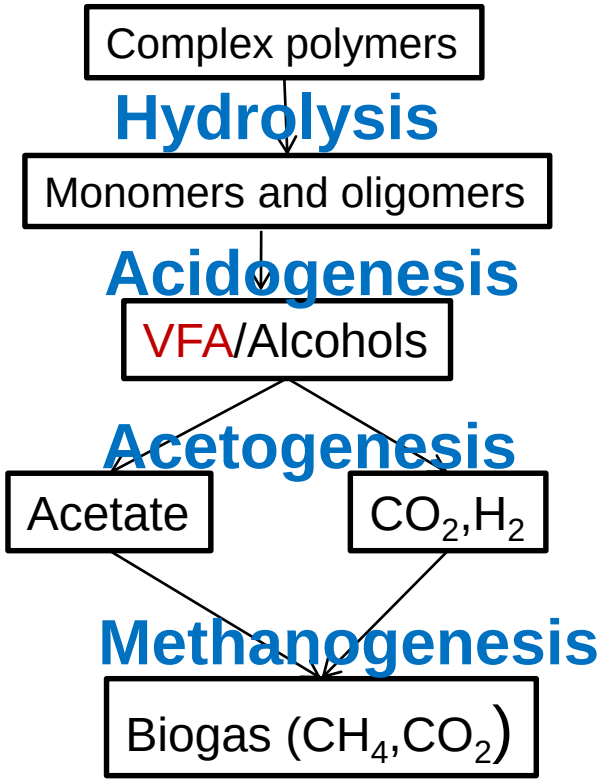
WAGENINGEN UNIVERSITY & RESEARCH
Chris Schott, MSc.

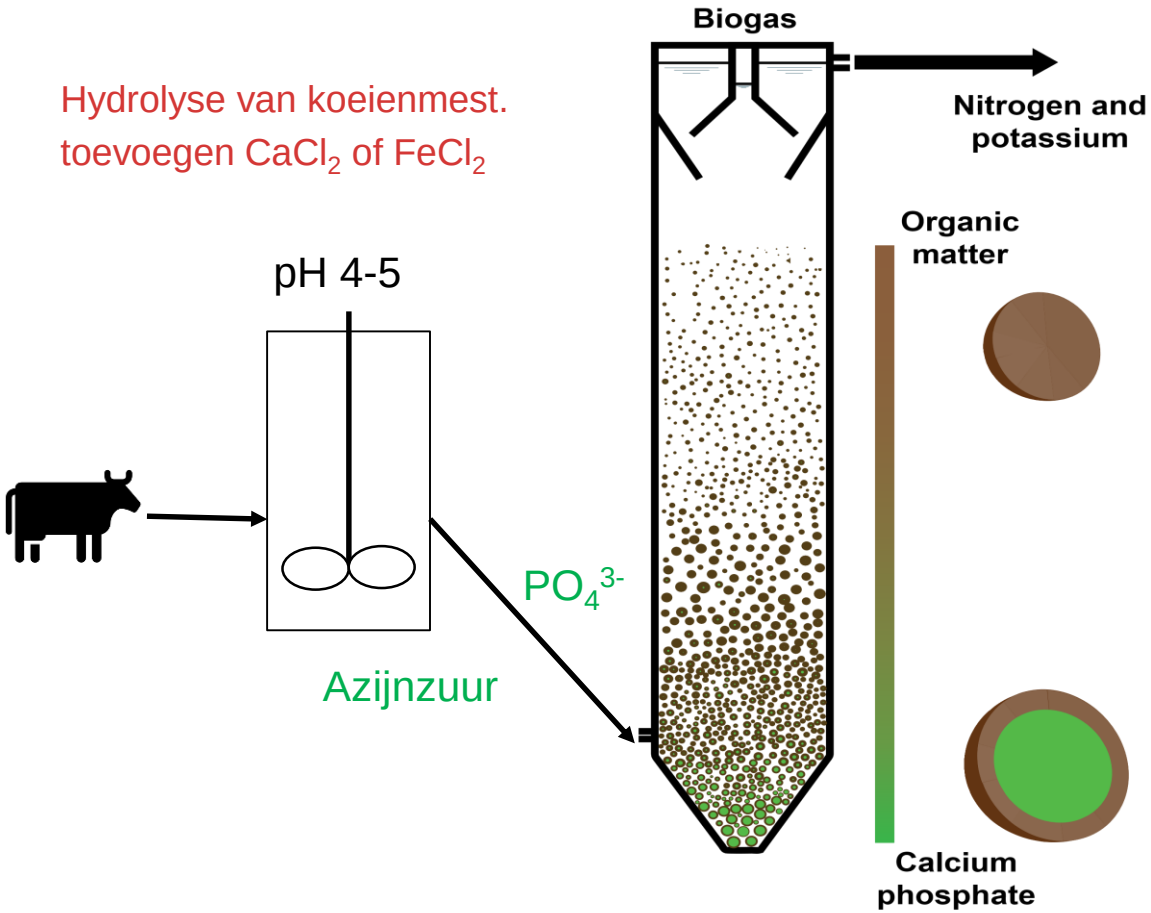
Calciumfosfaat herwinning uit dunne koeienmest

Chris Schott, MSc.

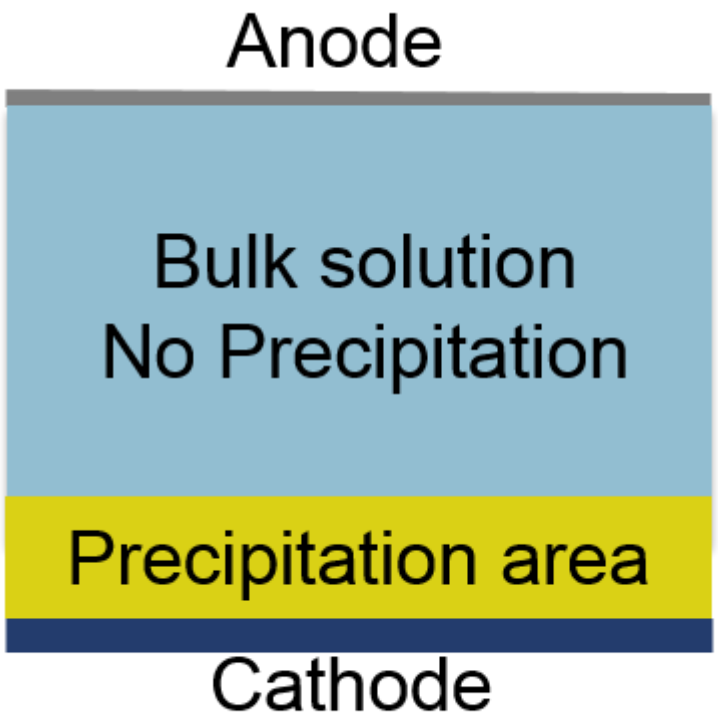
wetsus

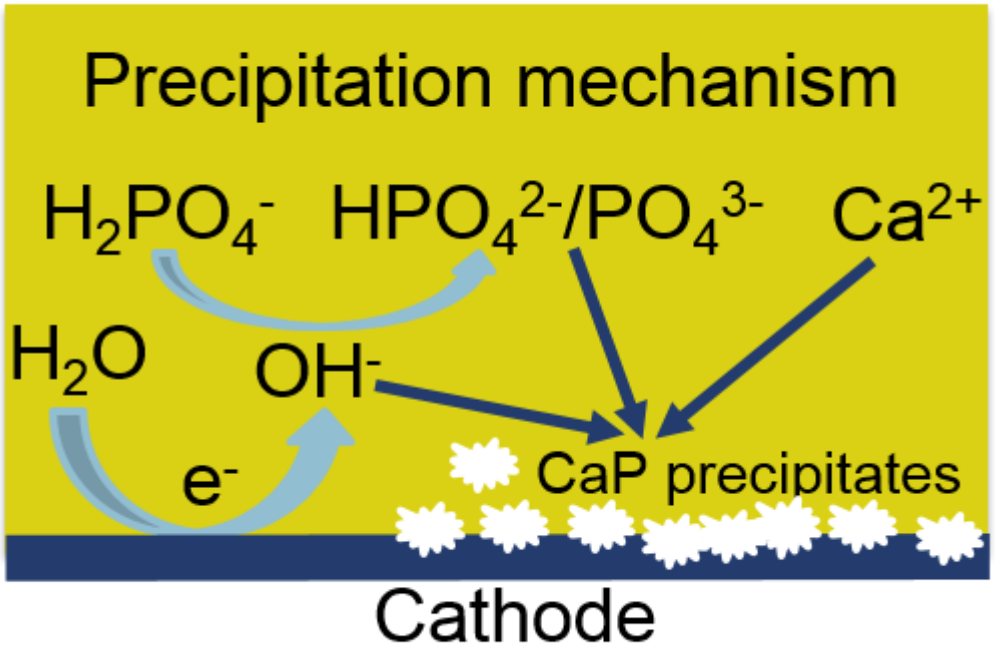
Aanpassingen anaerobe methaan productie





Electrochemische fosfaat herwinning





Electrochemische fosfaat herwinning

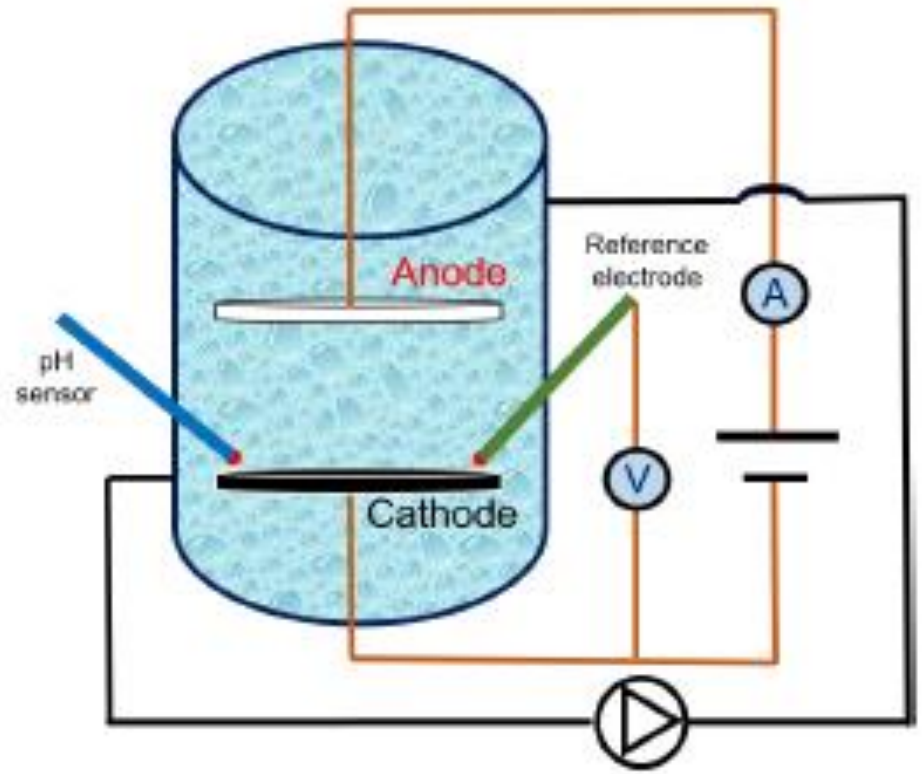


Figure 3.1. Schematic diagram of the setup.

Cathode:

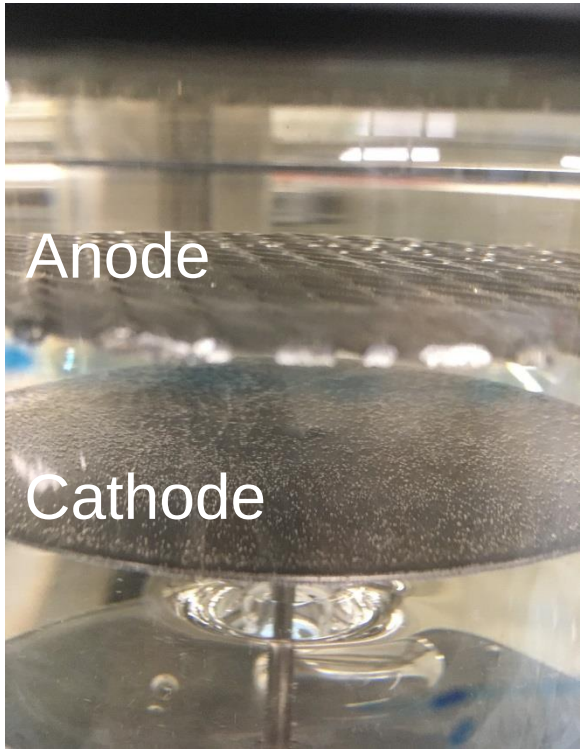
$2H_2O \rightarrow 2OH^- + H_2$

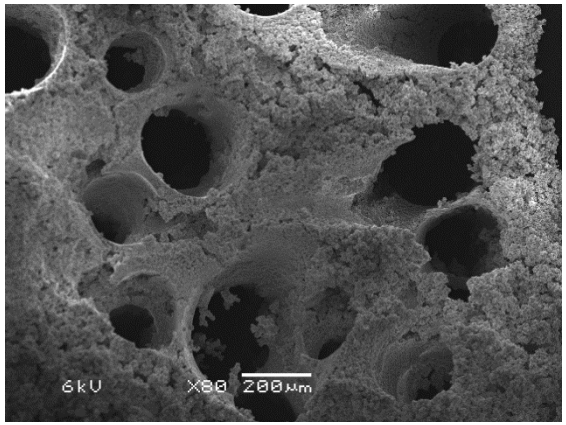
Anode:

$2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+$

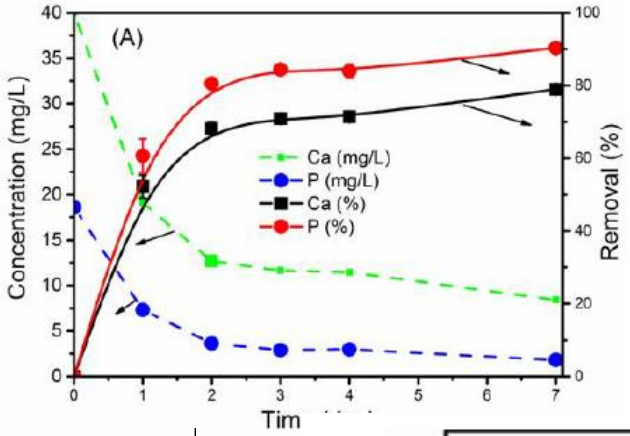
Yang Lei et al.

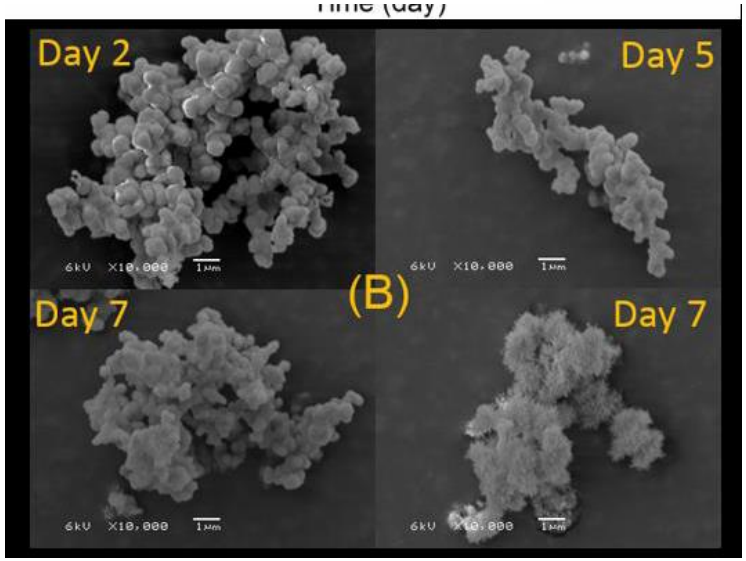
Electrochemische fosfaat herwinning

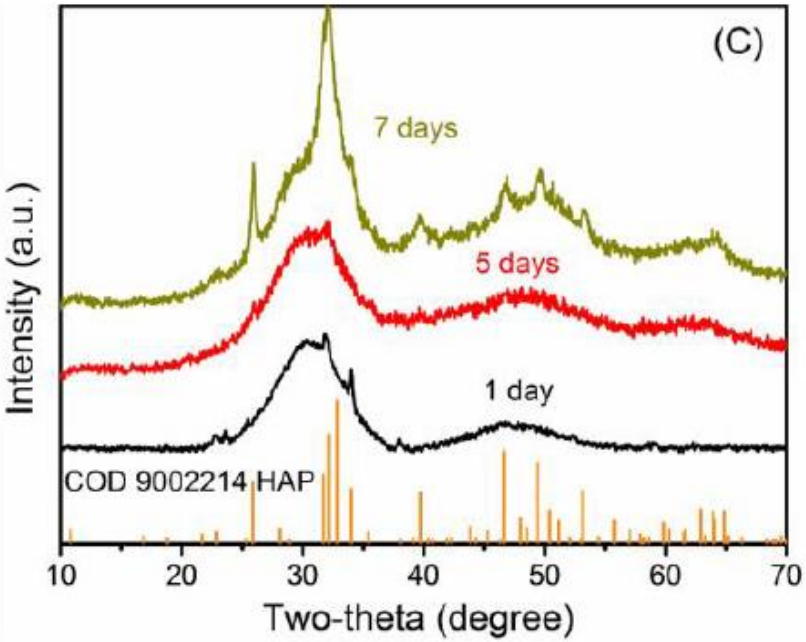




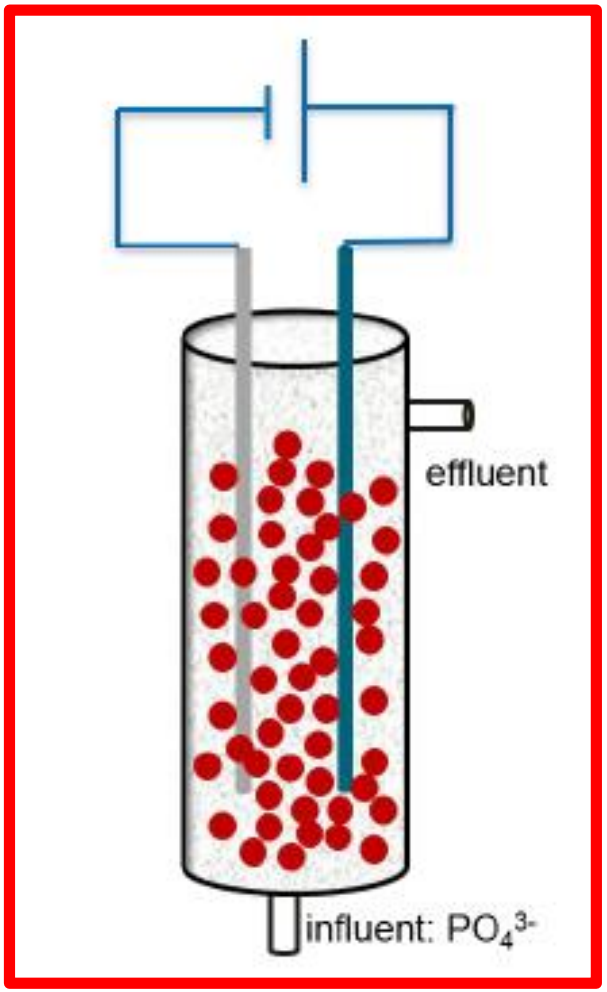
Electrochemische fosfaat herwinning







Vragen? Ja!

$CaCO_3$ gepakte kolom, platinumdraad anode, titaniumdraad cathode: Wat is idee hierachter?

Yang Lei, Michel Saakes, Renata van der Weijden, Cees Buisman