

Struviet: hoofdpijdossier of succesverhaal?

Ruben Meulenkamp, Annette Buunen-van Bergen (Sweco)

Struviet: heeft het de toekomst of is het een hoge kostenpost? Het antwoord is vaak afhankelijk van de persoon waaraan je het vraagt. Dat komt omdat het effect van struvietvorming (gewenst of ongewenst) op de daaropvolgende processtappen niet altijd duidelijk is en vaak wordt onderschat. In dit artikel gaan de auteurs in op de mogelijkheden van struvietbestrijding in samenhang met een eventuele struvietterugwinning en deelstroombehandeling voor stikstof. Een goede analyse en aanpak maken ongewenste struvietvorming beheersbaar en voorkomt hoofdpijn als het gaat om terugwinning van struviet en stikstofverwijdering.

Voor de één is struviet een kant-en-klare kunstmest, het schoolvoorbeeld van het sluiten van kringlopen. Maar voor de ander betekent het uren bikken en reinigen wanneer cruciale leidingen verstopt raken. Dit laatste wordt vaak vergeten wanneer vanuit de kringloopgedachte steeds meer en verdergaand slib wordt vergist om energie en nutriënten terug te winnen. Met de toename en optimalisatie van (slib)vergisting wordt er meer fosfaat en stikstof vrijgemaakt. Daarbij komt echter ook magnesium vrij. Juist deze combinatie kan een mooi product opleveren. Helaas kan het ook een hoofdpijdossier worden. Het realiseren van een struvietterugwinning om de ongewenste vorming ervan te voorkomen sluit een hoofdpijdossier niet altijd uit.



Afbeelding 1: Teruggewonnen struviet (links) en verstopt leidingwerk (rechts) (foto's afkomstig uit [1]).

Hinderlijke struvietvorming kan optreden in de gisting tot en met het punt waar de concentratie van één of meerdere ionen (NH_4^+ , PO_4^{3-} , Mg^{2+}) sterk verlaagd wordt. Vaak is dit het punt waar retourstromen samenkomen en/of weer in de waterlijn ingevoerd worden, maar het kan ook de uitstroomopening van rejectiewater in de deelstroombehandeling voor stikstof zijn. Daarna valt de drijvende kracht voor struvietprecipitatie weg.

De aanpak van struvietproblematiek is sterk afhankelijk van de wijze waarop we de uitgegiste slibstroom of het rejectiewater behandelen. Is er sprake van struvietterugwinning en/of een deelstroombehandeling voor stikstofverwijdering? De laatste is namelijk onlosmakelijk verbonden met struvietproblematiek en/of –terugwinning. Het verband tussen de twee wordt echter vaak onderschat. Om een en ander goed te doorgronden is enige chemische achtergrondkennis noodzakelijk. Zie daarvoor ook het kader 'Struvietprecipitatie'.

In dit artikel gaan we eerst in op de invloed van struvietvorming en/of -terugwinning op de deelstroombehandeling voor stikstof. Daarna bekijken we opties om ongewenste struvietvorming te voorkomen voor verschillende situaties.

CHEMISCHE ACHTERGRONDEN - *Struvietprecipitatie*

Struviet of magnesiumammoniumfosfaat hexahydraat ($\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$) is een slecht oplosbaar zout bij neutrale en licht basische omstandigheden. Het lost goed op in zuur. De oplosbaarheid van struviet laat zich uitdrukken in een oplosbaarheidsproduct (K_s), ofwel het product van de concentraties van alle afzonderlijke ionen.

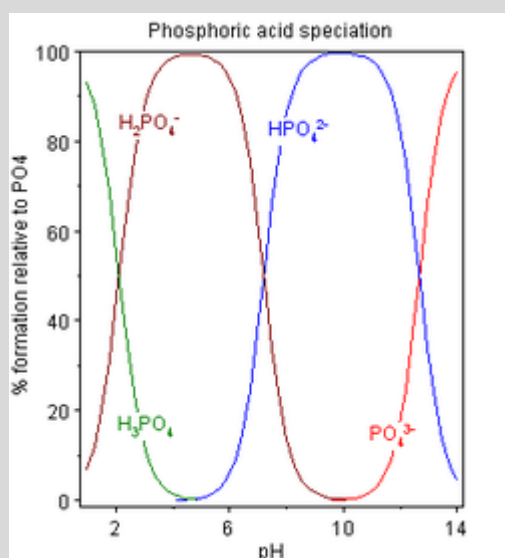
$$K_s = [\text{Mg}^{2+}] * [\text{NH}_4^+] * [\text{PO}_4^{3-}] \text{ mol}^3/\text{l}^3$$

Wanneer de concentraties samen een product geven dat boven het oplosbaarheidsproduct ligt, zal er struviet neerslaan tot er weer sprake is van evenwicht. Het product is dan gelijk aan het oplosbaarheidsproduct.

Voor de verschijningsvorm van fosfaat is sterk pH-afhankelijk. Het kan in oplossing als PO_4^{3-} , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^- en H_3PO_4 voorkomen. Hoe zuurder de omgeving, hoe verder het evenwicht richting H_3PO_4 verschuift en hoe lager daarmee de concentratie PO_4^{3-} .

Zure omgeving

Basische omgeving



Afbeelding 1.1: Verschijningsvormen en evenwichten van fosforzuur bij verschillende pH's

In een zure omgeving (lage pH) zal er vanwege de lage PO_4^{3-} concentratie dus minder struviet neerslaan. Het product van de ionen PO_4^{3-} , NH_4^+ en Mg^{2+} blijft dan immers laag. In een basische omgeving (hoge pH) gebeurt precies het tegenovergestelde.

Wanneer er sprake is van evenwicht, geldt dat evenwicht bij een specifieke pH. Wanneer, door

bijvoorbeeld uitwijken van CO₂, de pH iets stijgt, zal er struviet neerslaan door de verschuiving in het fosfaatevenwicht tot er weer voldaan wordt aan het struvietevenwicht (oplosbaarheidsproduct). Ook wanneer men bijvoorbeeld magnesium toevoegt, slaat er struviet neer tot er weer voldaan wordt aan het evenwicht.

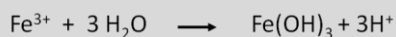
Om struvietprecipitatie te voorkomen moet het product van de verschillende ionen lager zijn dan het oplosbaarheidsproduct. Dit is te bereiken door een of meerdere componenten weg te nemen of door de pH te verlagen.

Bij struvietvorming in rejectiewater wordt PO₄³⁻ uit de oplossing onttrokken waardoor er een verschuiving in het fosfaatevenwicht optreedt. Bij de overwegend heersende pH in rejectiewater (pH= 7,5) is de verschijningsvorm van fosfaat gelijkelijk verdeeld tussen HPO₄²⁻ en H₂PO₄⁻. De aanname is dat er ongeveer 1,5 H⁺ vrijkomt, hetgeen een lichte verzuring (en daarmee een daling van de alkaliniteit) veroorzaakt.

Fe-zout dosering

In de sliblijn (in of na de gisting) wordt regelmatig gebruik gemaakt van Fe-zoutdosering om fosfaat- en/of sulfideconcentraties te verlagen. Fe-zoutdosering heeft echter een verzurend effect. Enerzijds doordat er FePO₄ zal neerslaan waardoor er PO₄³⁻ -ionen aan de oplossing worden onttrokken. Het fosfaatevenwicht zal verschuiven waardoor er 1,5 H⁺ -ionen vrijkomen (zie hierboven).

Er zal echter ook een deel als Fe(OH)₃ neerslaan waarmee OH⁻-ionen aan de oplossing worden onttrokken en de bufferende werking (alkaliniteit) daalt.



Indien het ijzerzout vóór of in de gisting wordt gedoseerd, wordt het verzurende effect in de gisting teniet gedaan, geholpen door de microbiologische activiteit en de oververzadiging van CO₂.

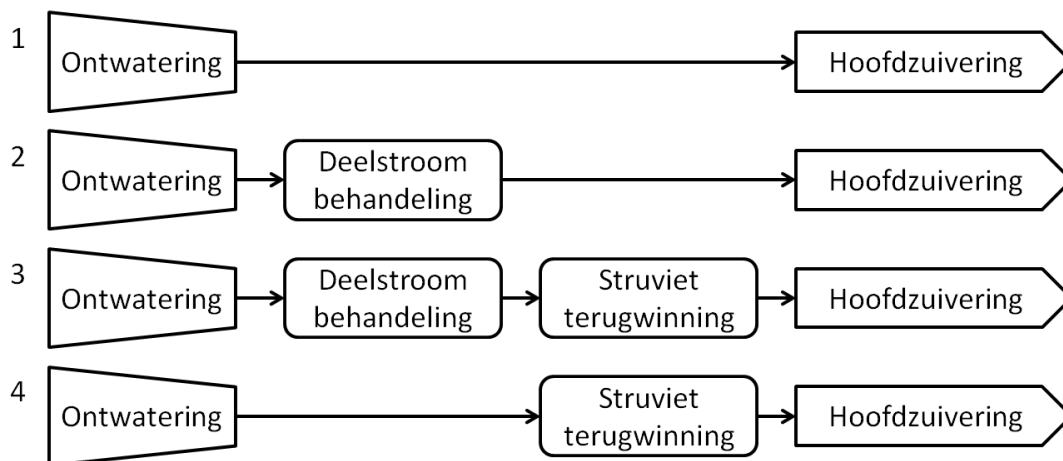
Algemeen

Losstaand van de situatie (struvietterugwinning en/of deelstroombehandeling voor stikstof) is het van belang turbulentie in de gehele sliblijn vanaf de gisting zoveel mogelijk te voorkomen.

Turbulentie kan het strippen van CO₂ veroorzaken waardoor de pH stijgt en struviet kan neerslaan. Turbulentie ontstaat bijvoorbeeld bij overstorten, pompen of bij scherpe bochten in leidingwerk. Vaak verklaart dit onverwachte struvietproblemen na ogenschijnlijk minimale aanpassingen in de sliblijn.

We onderscheiden vier situaties:

1. Situatie zonder struvietterugwinning en zonder deelstroombehandeling voor stikstof.
2. Situatie zonder struvietterugwinning en met deelstroombehandeling voor stikstof.
3. Situatie met struvietterugwinning en met deelstroombehandeling voor stikstof.
4. Situatie met struvietterugwinning en zonder deelstroombehandeling voor stikstof.



Afbeelding 2. Schematisch overzicht van de vier beschreven situaties.

Ad. 1: Zonder struvietterugwinning en zonder deelstroombehandeling voor stikstof

In deze situatie zijn de mogelijkheden niet beperkt door eventuele randvoorwaarden die worden gesteld door de struvietterugwinning of de deelstroombehandeling voor stikstof, zoals pH, noodzakelijke bufferende werking en de concentratie van fosfaat. Hier is sprake van maximale flexibiliteit in mogelijkheden. De mogelijkheden om ongewenste struvietvorming te voorkomen zijn:

- Dosering van een ijzerzout om zowel de pH als de fosfaatconcentratie te laten dalen, waarmee ongewenste struvietvorming wordt voorkomen.
- Dosering van een zuur om de pH te laten dalen.
- Het doseren van een middel dat hinderlijke aangroei tegengaat, meestal "antiscaling" genoemd (onder andere rwzi Apeldoorn, Land van Cuijk, Ede).
- Toepassing van elektromagneten (succesvol getest op rwzi Ede) [2].

Het doseren van ijzerchloride wordt breed toegepast en is zeer effectief. Het is echter zaak rekening te houden met het gevormde precipitaat. Bovendien zijn de kosten aanzienlijk. Niet alleen vanwege de dosering maar ook vanwege het gevormde slib. Het doseren van alleen een zuur voorkomt juist precipitatie, maar de retourbelasting van fosfaat op de hoofdzuivering blijft dan onverminderd hoog en vermeden kosten laten zich moeilijk uitdrukken. In beide gevallen (dosering FeCl_3 of een sterk zuur) moet de doseerinstallatie aan strenge veiligheidseisen voldoen.

Een andere optie die precipitatie voorkomt is het doseren van *antiscaling*. De veiligheidsmaatregelen met betrekking tot sterke zuren zijn hier niet van toepassing. Maar *antiscaling* is een relatief dure optie en net als bij het doseren van een sterk zuur zijn de vermeden kosten lastig te bepalen. Ook de elektromagneten voorkomen precipitatie en/of aanhechting van struviet. De magneten zijn na de tests echter niet op bredere schaal toegepast.

Als laatste is verdunning ook een optie, maar alleen wanneer er verdund wordt met voldoende magnesiumarm water. Bevat het verdunningswater veel magnesium, dan is er namelijk het risico dat, hoewel de concentraties van stikstof en fosfaat dalen, het oplosbaarheidsproduct nog steeds

overschreden wordt door een verhoging van de magnesiumconcentratie. Spoelwater gebruikt voor zeefbanden is overigens een mooi voorbeeld van (onbewuste) verdunning.

Ad. 2: Zonder struvietterugwinning en met deelstroombehandeling voor stikstof

De ongewenste struvietvorming zelf heeft slechts beperkt invloed (verzuring) op de werking van een deelstroombehandeling. Hoewel er structureel struviet neerslaat is de hoeveelheid per kuub afvalwater beperkt, en daarmee dus ook de verzuring als gevolg van struvietvorming. De hoeveelheid magnesium is in rejectiewater immers altijd vrij laag. Het is vooral het leidingwerk vanaf de gisting tot de deelstroombehandeling dat fysiek beperkt wordt door dichtgroei met struviet.

De mogelijkheden om ongewenste struvietvorming te bestrijden zijn niet onbeperkt:

- Het doseren van ijzer ná de gisting is in deze situatie geen optie. Ijzerdosering heeft namelijk een desastreus effect op de bufferende werking van het rejectiewater (zie kader 'Buffercapaciteit') en daarmee op het haalbare rendement van de deelstroombehandeling.
- Het laten dalen van de pH door het toevoegen van een zuur heeft eenzelfde effect op de bufferende werking als ijzerdosering en is dus ongewenst.

Doseren van een zuur is wel mogelijk als het verzurende effect reversibel is. Het verlagen van de pH door CO₂-injectie is hier een voorbeeld van. Bij proeven op de rwzi Nieuwegein is dit mechanisme effectief gebleken om struvietvorming te onderdrukken. Opname van CO₂ in het water laat de pH dalen waardoor struviet oplosbaar blijft. In de deelstroombehandeling ontsnapt de CO₂ weer, waardoor de bufferende werking niet beïnvloed wordt. De drijvende kracht voor struvietvorming is echter weg vanwege de verzuring door nitrificatie en de sterke daling van de ammoniumconcentratie. Deze vorm van dosering heeft echter enkele praktische bezwaren. Denk hierbij aan het CO₂-verbruik, de wijze van dosering en het regelen van de dosering. Ook is het zaak turbulente omstandigheden na dosering te voorkomen, anders ontsnapt het CO₂ te vroeg. Doordat de dosering lastig aan te sturen is en CO₂ nog steeds ongewenst kan ontsnappen, is het voorkomen van struvietvorming niet gegarandeerd en kan verstopping op slecht bereikbare plekken alsnog optreden.

Er zijn ook mogelijkheden om ijzer te doseren zonder dat dit de deelstroombehandeling beïnvloedt. Het doseren van ijzer vóór of in de gisting heeft geen negatief effect op de deelstroombehandeling. Het verzurende effect van de ijzerdosering wordt in de gisting namelijk teniet gedaan (zie kader "Struvietprecipitatie"). Deze optie is ook op rwzi Nieuwegein getest en blijkt goed te werken. Een voordeel van ijzerdosering vóór, in of ná de gisting is de toename van de ontwaterbaarheid van het slib en de afname van het chemicaliënverbruik (polyelektrolyt) bij de ontwatering. Het vereist echter wel een aanzienlijke ijzerdosering waardoor de droge stof vracht van het ontwaterde slib toeneemt, netto is er echter een afname van de af te voeren hoeveelheid slibkoek. De financiële gevolgen hiervan zijn sterk afhankelijk van de afspraken met de slib-eindverwerker.

Verdunning van het rejectiewater is een optie maar kan effect hebben op de deelstroom, zowel in hydraulische capaciteit als in het verstoren van evenwichten (buffercapaciteit en ammonium

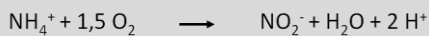
bijvoorbeeld). Daarnaast moet de deelstroombehandeling hiervoor hydraulisch voldoende capaciteit hebben.

Het doseren van *antiscaling* heeft op rwzi Apeldoorn laten zien dat het goed werkt om afzetting van struviet te voorkomen en het heeft geen effect op de deelstroombehandeling (in dit geval DEMON®).

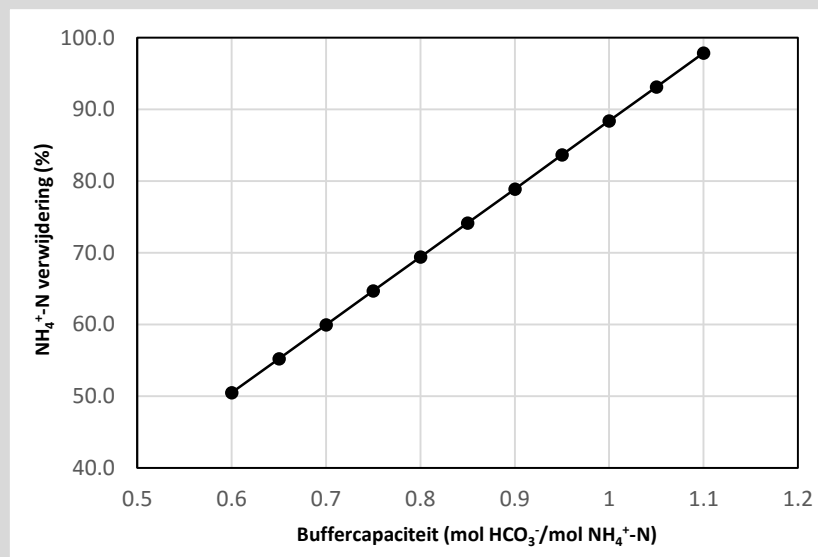
CHEMISCHE ACHTERGRONDEN - Buffercapaciteit

De buffercapaciteit in het rejectiewater bepaalt het rendement in een deelstroombehandeling. Normaal rejectiewater waaraan geen chemicaliën die de pH beïnvloeden zijn toegevoegd, laat zich benaderen als een oplossing van ammoniumbicarbonaat of NH_4HCO_3 . Ammonium en bicarbonaat komen voor in een molverhouding 1 : 1.

In systemen die gebruik maken van de deammonificatieroute, wordt ongeveer de helft van het aanwezige ammonium omgezet naar nitriet. Daarna wordt de overgebleven hoeveelheid ammonium samen met nitriet door deammonificatie weggenomen. De nitrificatie werkt echter verzurend. Bij elke mol nitriet die gevormd wordt, komt 2 mol zuur vrij:



Bij uitschrijving van alle pH-effecten wordt duidelijk dat op basis van de molverhouding 1 : 1 met een deammonificerend systeem een maximaal rendement is te behalen van 85 tot 90%. Als de molverhouding anders wordt, dan beïnvloedt dit het rendement sterk. Zie ook afbeelding 2.1.



Afbeelding 2.1: Ammoniumverwijderingsrendement (%) als functie van de buffercapaciteit (mol HCO_3^- /mol NH_4^+ -N) voor deelstroombehandeling op basis van deammonificatie.

Het wegnemen van buffercapaciteit resulteert dus al snel in een sterke afname van het rendement. Daarom moet in het geval van een deelstroombehandeling voor stikstof verzuring van het rejectiewater worden voorkomen. Als het niet mogelijk is verzuring te voorkomen, dan moet een laag rendement worden geaccepteerd of er moeten chemicaliën worden gedoseerd om de verzuring tegen te gaan (bijvoorbeeld loog of carbonaat).

Ad. 3: Met struvietterugwinning en deelstroombehandeling voor stikstof

In deze situatie is het verlagen van de fosfaatconcentratie (door ijzerzoutdosering) in de gisting geen optie. Daarnaast is het doseren van *antiscaling* mogelijk hinderlijk voor de terugwinning omdat het de kristalvorming beïnvloedt. Voor de terugwinstap is het van belang het in de gisting bestaande evenwicht zo min mogelijk te verstoren. Het strippen van CO₂ als gevolg van turbulentie vóór de terugwinstap dient derhalve zoveel mogelijk te worden voorkomen. CO₂-injectie is mogelijk om hinderlijke vorming te voorkomen, maar voelt contra-intuïtief omdat de meeste struvietsystemen een processtap bevatten om juist CO₂ te strippen.

De struvietterugwinningsstap zal een negatief effect hebben op het rendement van de deelstroom door de verzurende werking van de neerslag van grote hoeveelheden struviet. Dit effect is gebleken op rwzi Echten, waar de buffercapaciteit na de Airprex-installatie met 10% is afgenomen. Vanzelfsprekend is het mogelijk dit met bijvoorbeeld loog of bicarbonaat te corrigeren, maar het is wel een belangrijke overweging. Een andere mogelijkheid is om in de deelstroombehandeling voor stikstof naast rejectiewater andere stikstofvrije, goed gebufferde stromen te verwerken. Dit is het geval op rwzi Land van Cuijk (Nuresys gevolgd door DEMON®) waar men naast rejectiewater percolaat van een vuilstort met een hoge alkaliniteit verwerkt. Hier is het effect van de buffercapaciteit zeer goed zichtbaar. Zonder percolaat daalt het maximaal haalbare rendement van de deelstroombehandeling voor stikstof met ongeveer 20 procent. Ook op de rwzi Apeldoorn wordt een dergelijk effect gezien als gevolg van struvietterugwinning gecombineerd met strippen van CO₂. Het rendement van de deelstroombehandeling loopt zonder aanvullende maatregelen aanzienlijk terug.

Om te voorkomen dat tussen de struvietterugwinning en de deelstroombehandeling voor stikstof alsnog ongewenst struviet neerslaat, is het aan te bevelen de twee installaties dicht bij elkaar te bouwen en de deelstroombehandeling direct te voeden vanuit de struvietterugwinning.

Ad. 4: Situatie met struvietterugwinning en zonder deelstroombehandeling voor stikstof

In deze situatie is het niet nodig rekening te houden met de benodigde buffercapaciteit voor de deelstroombehandeling voor stikstof. Het is daarom mogelijk direct na de struvietterugwinning de verzadiging van struviet te 'breken' met bijvoorbeeld ijzerchloride. Dit is mede door de dubbele werking (verlaging pH en verlaging fosfaatconcentratie) een zeer effectief middel.



Afbeelding 3. Deelstroombehandeling rwzi Land van Cuijk. Van links naar rechts: DEMON[®]-reactor, NuReSys struvietterugwinning en het bedrijfsgebouw. Leidinglengtes zijn kort gehouden. Daarnaast voorkomt de materiaalkeuze aanhechting van struviet en turbulentie (foto: Bart Verberkt, Waterschap Aa en Maas).

Conclusie

De wisselwerking tussen struvietterugwinning en/of -problematiek en een deelstroombehandeling voor stikstof wordt over het algemeen sterk onderschat. Daarnaast wordt er vaak van uitgegaan dat er na de struvietterugwinning geen neerslag meer zal zijn. Een struvietterugwinning is niet automatisch een oplossing voor struvietproblemen, omdat het verwijderen van grote hoeveelheden struviet alléén niet helpt tegen opbouw van hinderlijke aanslag. De oververzadiging van de afloop van de struvietterugwinning moet voor een definitieve oplossing nog worden gebroken. Zowel het breken van de oververzadiging als het terugwinnen van struviet heeft een groot effect op de chemie van rejectiewater. Wanneer men met deze effecten rekening houdt, hoeft struviet geen hoofdpijndossier te zijn. Maatregelen zijn echter niet altijd eenvoudig te implementeren omdat de kosten die samenhangen met hinderlijke struvietvorming voor een (groot) deel ongezien zijn, namelijk arbeidsuren van operators. Dit maakt het rechtvaardigen van investeringen en/of operationele uitgaven lastig, terwijl de problematiek wel breed gezien en beleefd wordt.

Referenties

1. Veltman, A. (2012). Struviet productie door middel van het Airprex proces. Rapportnummer 2012-27. Amersfoort: Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer.
2. Koornneef, E., Koelewijn, J.W., Peppel, F. van, & Hamers, J. (2009). Electromagneet lost struvietprobleem op. Neerslag, 2009-6, artikel 425.