

Doorbraak in toepassing waterijzer in zuiveringsinstallaties

JAN GEU TEN WOLDE, RESTSTOFFENUNIE

HAY KOPPERS, WITTEVEEN+BOS

HAN DE BRUIN, RESTSTOFFENUNIE

Waterijzer, een reststof van de bereiding van drinkwater, blijkt een effectief reagens voor de verwijdering van fosfaat en sulfiden uit huishoudelijk en industrieel afvalwater. Het verbruik van chemicaliën ter defosfatering van afvalwater en ter bestrijding van geuremissie beloopt thans circa 60.000 ton op jaarbasis. Zo'n 70 procent hiervan komt voor rekening van de ijzerzouten ferrichloride, -chloride-sulfaat en -sulfaat. Onderzoek op laboratoriumschaal en in de praktijk heeft aangetoond dat waterijzer onder bepaalde condities dezelfde werking en effectiviteit vertoont als de gangbare ijzerzouten. Vooral de lage prijs en de geringe zoutbelasting van waterijzer maken het product aantrekkelijk. De bedrijfstak produceert voldoende waterijzer om aan de vraag vanuit onder meer de waterschappen te kunnen voldoen. In 2004 zette de Reststoffenunie ruim 15.000 ton waterijzer af, bijna een verdubbeling ten opzichte van 2003. Dit jaar verwacht de Reststoffenunie een doorbraak bij de toepassing in afvalwaterzuiveringsinstallaties.

Waterijzer bestaat in hoofdzaak uit amorfe (hydr)oxiden van ijzer, feitelijk een hydroxide-polymer van driewaardig ijzer. Deze ijzerverbinding ontstaat bij de ontijzering van grondwater én bij de zuivering van oppervlaktewater via het coagulatieproces. Bij laatstgenoemd proces past men dezelfde ijzerzouten toe als bij de chemische defosfatering van afvalwater.

De ijzercomponent in waterijzer is in onopgeloste vorm aanwezig en kan als het ware worden afgefilterd. IJzer bezit zoals bekend een hoge affiniteit voor onder andere fosfaat en sulfiden, vooral indien het ijzer in ionogene vorm voorhanden is. Vandaar ook dat ijzerzouten, met als reactieve component drie- en tweewaardig ijzer, op grote schaal worden

Tienjarig bestaan van Reststoffenunie

De Reststoffenunie is in 1995 opgericht en heeft als taak de reststoffen die vrijkomen bij de zuivering van drinkwater op de markt te brengen en de afzet ervan te coördineren. In de afgelopen tien jaar is het bedrijf erin geslaagd om voor bijna alle reststoffen een nieuwe bestemming te vinden. Daardoor is veel ervaring opgedaan op gebied van vergunningen en de milieueisen die gelden voor de opslag, het vervoer en de verwerking van de reststoffen. Inmiddels heeft Reststoffenunie voor nagenoeg alle toepassingen grondstofverklaringen verworven.

De Reststoffenunie voorziet dat de waterleidingbedrijven over tien jaar helemaal geen afval meer hebben. Tegen die tijd worden wellicht alle reststoffen hergebruikt in binnen- en buitenland. Daarvoor blijft Reststoffenunie continu op zoek naar nieuwe industriële afzetmarkten. Vooral hoogwaardige toepassingen hebben de aandacht van het bedrijf.

Op 13 oktober jl. vierde de Reststoffenunie haar tienjarig bestaan met een symposium over het spanningsveld tussen regelgeving en recycling.

ingezet bij de chemische defosfatering en de chemische ontzwaveling. De ijzercomponent in waterijzer, mits gereactiveerd tot een twee- of driewaardig ion, kan dezelfde werking hebben als de gangbare chemicaliën.

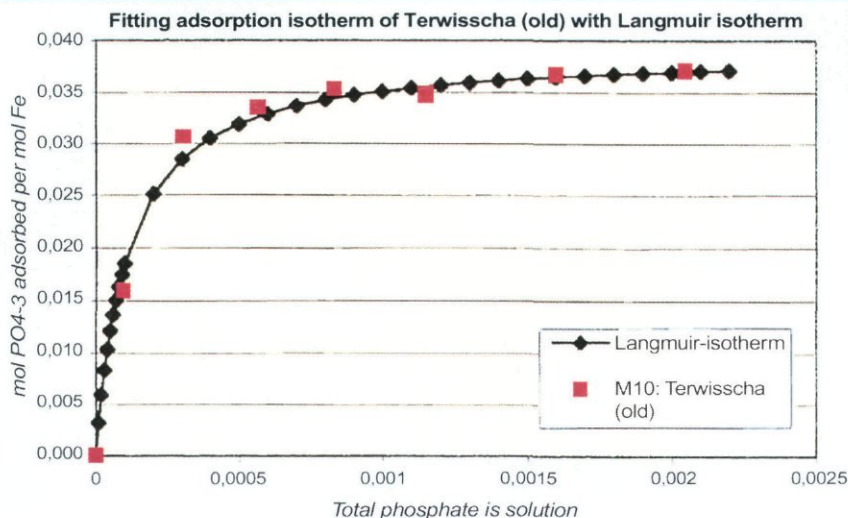
Van ijzer(hydr)oxiden is tevens bekend dat deze adsorptieve eigenschappen bezitten, onder meer voor orthofosfaat. Defosfatering geschiedt dan middels adsorptie van fosfaat aan de ijzermatrix.

Fosfaatadsorptie

Aan de universiteit van Utrecht is, in het kader van een afstudeeronderzoek, studie verricht naar de adsorptieve eigenschappen van waterijzer. Bepaald is hoeveel orthofosfaat onder oxidatieve omstandigheden kan worden gefixeerd door waterijzer van een aantal grondwater- en oppervlaktewaterbedrijven. Waterijzer dat afkomstig is van de zuivering van grondwater blijkt een tweemaal zo grote bindingscapaciteit voor fosfaat te bezitten als waterijzer dat vrijkomt bij het coagulatieproces van oppervlaktewater. De adsorptie van fosfaat aan de ijzer(hydr)oxiden kan worden beschreven met behulp van een Langmuir-isotherm.

De beladingsgraad na circa 20 minuten contacttijd komt voor de onderzochte suspen-

Afb. 1.



sies uit op maximaal 0,20 mol fosfaat per mol ijzer. Onder meer de kristalstructuur van de ijzercomponent én de aanwezigheid van calcieteeltjes hebben invloed op de maximale beladingsgraad. Amorphe ijzer(hydr)oxiden, zoals ferrihydriet, adsorbeert circa 50 procent meer fosfaat dan kristallijn goethiet. Kristallisatie van ijzer(hydr)oxide is een natuurlijk proces waarbij ferrihydriet wordt omgevormd tot het kristallijne goethiet. Feitelijk treedt een vergroving van de ijzerdeeltjes op hetgeen resulteert in een geringer specifiek oppervlak, ergo minder bindingsplaatsen voor fosfaat.

De tijdschaal is er één van maanden in plaats van weken, hetgeen betekent dat de opslagduur van waterijzer niet echt kritisch is ten aanzien van het adsorptievermogen voor fosfaat.

Indien ontharding deel uitmaakt van het zuiveringsproces, kan calciëet deel uitmaken van het waterijzer. Van calciëet is bekend dat deze een hoge affiniteit heeft voor fosfaat. De aanwezigheid van deze stof in waterijzer heeft dan ook een gunstig effect op de fosfaatfixatie.

Defosfatering door middel van adsorptie aan ijzer(hydr)oxiden is dan ook een alternatief voor de chemische defosfatering door middel van ijzerzouten. Dit vergt evenwel veel hogere doseringen van ijzer aan het afvalwater. Zowel het onderzoek aan de universiteit van Utrecht als praktijkonderzoek op rioolwaterzuiveringen in Duitsland heeft uitgewezen dat circa 10 mol ijzer nodig is voor de binding van 1 mol fosfaat, teneinde een bevredigende defosfatering te bewerkstelligen. Voor defosfatering via precipitatie met ijzerzouten zijn doseringen vereist die een factor zes tot tien maal lager liggen dan voor waterijzer. Een belangrijk bezwaar van adsorptieve defosfatering is derhalve de toename in slibproductie. Defosfate-

ring door waterijzer in combinatie met chemische precipitatie is te overwegen indien de zoutlast van het effluent van de zuiveringsinrichting betoelgd moet worden.

Fosfaatprecipitatie

De chemische binding tussen ijzer en fosfaat komt tot stand via een reactie van twee- of driewaardig opgelost ijzer met fosfaat. De ijzer(hydr)oxiden in waterijzer vertonen deze precipitatiereactie niet tenzij het element ijzer uit zijn verbinding met (hydr)oxide wordt vrijgemaakt. Het vrijmaken of oplossen geschiedt onder meer onder (sterk) reducerende condities, zoals deze heersen in slibgistingstanks en in sommige transportstelsels voor afvalwater. Dus door gebruik te maken van de redoxgevoeligheid van ijzer kan waterijzer toch dienst doen als precipiterend agens voor fosfaat. Dit volgens de (overall) reactievergelijking:

$$2 \text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$

Het ferrohydroxide is veel beter oplosbaar dan ferrihydroxide, waardoor een precipitatiereactie tot stand komt met fosfaat volgens de reactievergelijking:



Dit precipitaat is slechter oplosbaar dan het driewaardige ijzerfosfaatcomplex. Bij een volledige benutting van de ijzercomponent in waterijzer is 1,5 mol ijzer vereist voor de binding van 1 mol fosfaat.

Aan de universiteit van Wageningen is op laboratoriumschaal onderzoek verricht naar de fosfaatfixatie door waterijzer tijdens de vergisting van zuiveringsslib. Vastgesteld is dat waterijzer, in doseringen van 1 tot 2 mol ijzer per mol fosfaat, effectief is ten aanzien van fosfaatfixatie. Bij slibvergisting kunnen de doseringen hoger uitpakken, onder meer als gevolg van de competitie tussen sulfiden en fosfaat.



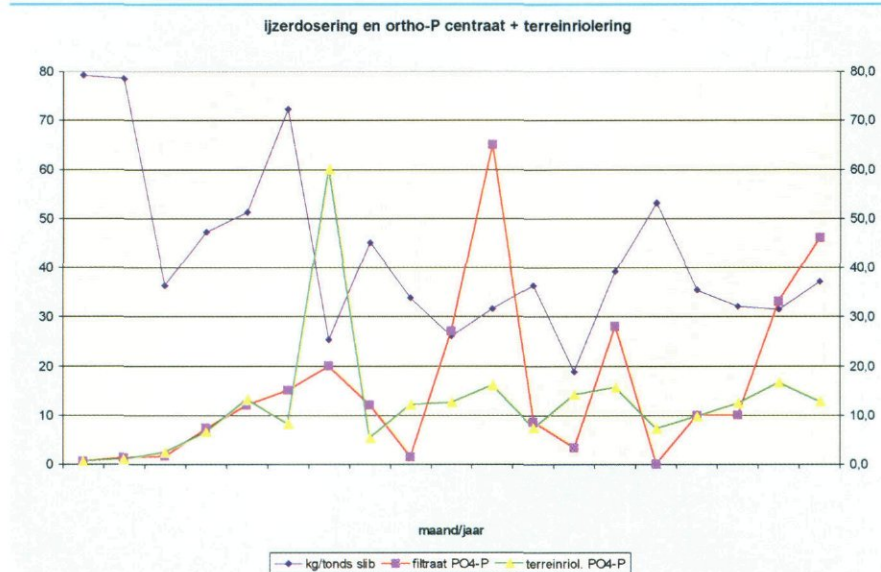
Ook de kristalstructuur van de ijzer(hydr)oxiden in waterijzer heeft invloed op de benodigde ijzerdosis. Zo ligt de oplosbaarheid van 'vers' gevormd amorf ijzer(hydr)oxide duizend maal hoger dan voor kristallijn ijzer, zoals goethiet.

Te hoge doseringen of stoetsgewijze toediening van waterijzer remmen de omzettingprocessen van biomassa in de vergister als gevolg van een te hoog verbruik van waterstof (elektronendonor) voor de reductie van driewaardig ijzer. Ook kan een daling optreden in de concentratie kooldioxide van het gistingsgas als gevolg van het in oplossing gaan van ferri(hydr)oxide. De onderzoekers in Wageningen bevelen voor fosfaatprecipitatie tijdens het slibvergistingsproces doseringen aan van 1,5 tot 3 mol ijzer per mol fosfaat.

Op een aantal waterzuiveringsinstallaties in Nederland wordt waterijzer als alternatief voor bijvoorbeeld ijzerchloride ingezet voor de defosfatering van fosfaatrijke deelstromen, onder meer bij de indikking van biologisch defosfaterend slib en bij de mechanische ontwatering van uitgegist slib. De praktijk wijst uit dat de omzetting van waterijzer en daarmee de fosfaatfixatie snel verloopt. De fosfaatbinding is veelal na tien minuten reactietijd voltooid. Als gangbare doseringen voor waterijzer onder de gegeven condities wordt een range opgegeven van 0,5 tot 1,5 mol ijzer per mol fosfaat.

De dosering van waterijzer kan op dezelfde wijze plaatsvinden als voor de ijzerzouten ferri-chloride en ferrichloridesulfaat. Om uitzakken van de ijzerdeeltjes in de opslagtank voor waterijzer tegen te gaan is een (mechanische) menging vereist. Het ijzergehalte van waterijzer bedraagt circa een vijfde deel van de ijzer-

Afb. 2: Ijzerdosering en PO₄-P-gehalten in filtraat en terreinriolering rwzi Walcheren.



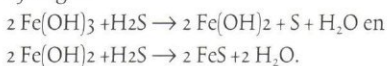


Proefopstelling.

concentratie in voornoemde defosfateringschemaliën. Dit onder aanname van een drogestofgehalte van tien procent van het waterijzer en een ijzerconcentratie van 40 procent op basis van droge stof. Derhalve is een vervijfvoudiging van de doseercapaciteit vereist. Voorts moet rekening worden gehouden met een toename van de overall slibproductie met enkele procenten, hetgeen bij de kosten-batenanalyse moet worden meegenomen.

Bestrijding stank en corrosie

Onder anoxische condities worden zwavelverbindingen in afvalwater en in zuiverings-slib biologisch afgebroken en ontstaan sulfiden. Deze veroorzaken stank en aantasting van materialen. Door ijzertoeiening kunnen geuremissie en corrosieproblemen effectief worden bestreden. Op de universiteit in Utrecht is onderzoek verricht naar de binding van sulfiden aan waterijzer van grondwater en oppervlaktewaterbedrijven. Evenals bij de fosfaatprecipitatie door waterijzer vormt een redoxreactie de grondslag voor de omzetting van driewaardig ijzer in tweewaardig ijzer. Hierbij worden de sulfiden aan het afvalwater onttrokken en gefixeerd in een ijzersulfide matrix. Voorts ontstaat elementair zwavel, zoals te zien valt in onderstaande reactievergelijkingen:



De reductie tot tweewaardig ijzer verloopt snel: reeds na vijf minuten heeft het merendeel van het aanwezige HS- gereageerd met waterijzer. Voor een volledige reactie is een contacttijd benodigd van ten hoogste 30 minuten, waarbij is vastgesteld dat de contacttijd voor

waterijzer afkomstig van de coagulatie van oppervlaktewater kan oplopen tot 60 minuten. De binding van sulfiden prevaleert boven de binding van fosfaat. Fosfaat stoort enkel de binding van sulfide wanneer waterijzer al een hoge beladingsgraad heeft met fosfaat. In dat geval verloopt de binding van sulfide trager. Ook de kristalstructuur heeft invloed op de bindingscapaciteit voor sulfiden. Bij zeer langdurige opslag van waterijzer kan de kristalstructuur overgaan van amorf ijzer naar kristallijn ijzer, zoals goethiet, hetgeen een geringere bindingscapaciteit voor sulfiden tot gevolg heeft.

Het onderzoek op de universiteit van Utrecht heeft uitgewezen dat waterijzer in staat is om maximaal 1 à 1,5 mol zwavel te binden per mol ijzer. Zowel in Nederland als in Duitsland zijn meerdere praktijkonderzoeken uitgevoerd met waterijzer naar de binding van sulfiden in transportstelsels voor afvalwater en tijdens de vergisting van zuiveringsslib.

Van belang bij de toediening van waterijzer aan transportstelsels is de dosering. Bij een te vroegrijdige dosering, wanneer zich nog onvoldoende sulfides hebben gevormd, reageert een deel van de ijzercomponent met aanwezig carbonaat en fosfaat in het afvalwater. Dit resulteert uiteindelijk in een (fors) hoger verbruik aan waterijzer teneinde de gevormde sulfiden te binden. Aanbevolen wordt om na het ontstaan van de sulfiden een reactie-/mengtijd aan te houden van circa 30 minuten. Praktijkwaarden voor de binding van sulfiden in transportstelsels liggen meestal tussen de 1 en 2 mol ijzer per mol zwavel. De werkingsgraad van waterijzer is gelijk aan die van het driewaardige ijzerzout ferrichloride,

daar een zelfde reactiemechanisme ten grondslag ligt aan de sulfidebinding.

Voor de sulfidebinding in slibgistingstanks beveelt men doseringen aan van 2 à 3 mol ijzer per mol zwavel.

Alternatief voor ijzerzouten

Waterijzer, mits constant van samenstelling en kwaliteit, is een goed alternatief voor de gangbare ijzerzouten ter binding van fosfaat en sulfiden. Het is vooral geschikt voor toepassingen in afvalwatertransportstelsels, vergistingsinstallaties en procesonderdelen op rioolwaterzuiveringsinstallaties waar fosfaatrijke deelstromen vrijkomen. De voordelen zijn de lage kostprijs, de geringe zoutbelasting en de eenvoudige opslag- en doseervoorzieningen.

Foto's: Eric Adamse en Ben Roelfzema

LITERATUUR

- 1) Joosten K. (2005). Drinking water sludge; Applicability of iron sludge from drinking water purification for fixation of S and P in waste water treatment plants.
- 2) Roelfzema B. (2005). Onderzoek naar de inzet van ijzerslib op de AWZI Tollebeek. Waterschap Zuiderzeeland.
- 3) Sanders W. e.a. (1994). Defosfateren in de slibgisting. Landbouwniversiteit Wageningen.
- 4) Augustijn W. (2005). Notitie ijzerbehoefte WZE. Waterschap Zeeuwse Eilanden.
- 5) Merkblatt ATV-M273 (1999). Einleiten und Einbringen von Rückständen aus Anlagen der Wasserversorgung in Abwasseranlagen. ATV-Regelwerk.
- 6) Petersen O. (2005). Geruchsemissionen aus dem Kanalnetz. Hamburger Stadtentwässerung.
- 7) Witteveen+Bos (2003). Eindrapportage adsorptie van fosfaat en binding van sulfiden aan drinkwaterslib. Universiteit van Utrecht.
- 8) Haemers S. (2005). Oplossnelheid en specifiek oppervlak van ijzerhoudend drinkwaterslib. Landbouwniversiteit Wageningen.