H_2S is de kwaal, ijzerslib het recept

M. DE HAAN, PROJECTMEDEWERKER GEMEENTEWATERLEIDINGEN
A.D. BOSCH, GEMEENTEWATERLEIDINGEN
L.J. KORS, GEMEENTEWATERLEIDINGEN

De productie van en zorg voor de afzet van reststoffen is voor ieder drinkwaterbedrijf een belangrijk aspect van de bedrijfsvoering: reductie van het reststroomvolume beperkt de afzetkosten en het bewaken van een constante kwaliteit is, evenals bij het hoofdproduct drinkwater, van eminent belang wanneer het gaat om het inzetten van de reststroom in een volgproces.
In dit artikel wordt ingegaan op het huidige hergebruik van één van de reststoffen van Gemeentewaterleidingen (GW), coagulatieslib. Ook wordt aandacht besteed aan een aantal onderzoeken die de toepassing van coagulatieslib voor andere dan de huidige afzet mogelijk maken.

De bedrijfstak

GW heeft al lang en succesvol gewerkt aan het onderbrengen van haar reststoffen op een milieutechnisch verantwoorde wijze. De zorg voor de reststoffen komt bij het zuiveringsontwerp al aan de orde. Zo is de milieubelasting van het ontstane restproduct één van de argumenten bij de keuze voor het coagulatiemiddel geweest. Gekozen is voor het duurdere maar minder milieubelastende ijzerchloride in vergelijking met een aluminiumzout. Toch blijft de financiële drijfveer een belangrijk argument bij de keuzen die gemaakt moeten worden rond chemicaliëngebruik en hergebruik van reststoffen. De externe economische factoren zijn hierbij sterk. Zo zou bij een stortprijs van *f* 300,–/ton, in 1993 door Kiwa nog genoemd als voorlopig plafond van de stortkosten van coagulatieslib, het hergebruik verder gestimuleerd worden. De praktijk, waarbij het hergebruik als secundaire grondstof slechts enkele tientjes per ton kost, geeft wél een goedkope oplossing, maar is een weinig krachtige drijfveer om over te gaan op specifiek hergebruik.

Oude en nieuwe toepassingen: slibbewerking of niet

Het coagulatieslib dat bij de defosfatering van Bethunepolderwater op pompstation Loenderveen ontstaat, wordt ten dele toegepast voor sulfidebinding op rwzi's en in persleidingen en ten dele op droogbedden gedroogd [Kors en De Zeeuw, 1993]. Naast de sulfidebinding is gekeken naar andere toepassingsgebieden. Hierbij valt te denken aan opwerking tot defosfateringsmiddel door aanzuren en als grondstof voor bakstenen. Omdat het slib een ds van 8-10% heeft en transport van grote volumina sterk kostenverhogend werkt, is ontwateren vóór transport aan te bevelen. Hoewel deze voorbehandeling op dit moment niet nodig is voor een (nieuwe) toepassing, heeft GW wel besloten onderzoek te doen naar toepasbare technieken. Hierbij moet aangetekend worden dat het slib zeer slecht te ontwateren is [Wortel, 1992]. Om de mogelijkheid van nuttige afzet in alle facetten te belichten heeft Kiwa de conditionering van diverse slibsoorten nader bekeken [Jacobsen en Van den Akker, 1995; Boersen en De Wit, 1996] waarbij de processen zijn getoetst op financiële, energetische en technische haalbaarheid. De resultaten kunnen als volgt worden samengevat.

Vriesdooi-conditionering. Met behulp van een installatie van de firma Grenco b.v. en ondersteuning door Kiwa N.V. Onderzoek en Advies is in een full-scale installatie coagulatieslib opgewerkt. Slib met een droge-stofgehalte van circa 9% kon met een energieverbruik van 20 kWh per m^3 nat slib, naar een droge-stofgehalte gebracht worden van circa 42% na snel bezinken. Met een eenvoudig sedimentatieproces kan een slibvolumereductie van 85% bereikt worden [Boersen en De Wit, 1996].

Ook zijn twee mobiele mechanische ontwateringtechnieken, vacuümfilter en decanteercentrifuge, getest.

Vacuümfilter. Met een vacuüm ontwateringinstallatie is circa 40 ton droge stof behandeld. Het gemiddelde droge-stofpercentage bedroeg 32%. Met deze methode werd een steekvast slib geproduceerd, maar de doorzet van deze installatie bleek sterk bepalend voor de uiteindelijke kostprijs per ton droge stof. Ook bleek dat naast het behandelde slib eveneens een grote hoeveelheid precoat (filtermedium) afgevoerd moest worden, zodat er extra eindverwerkingskosten ontstonden.

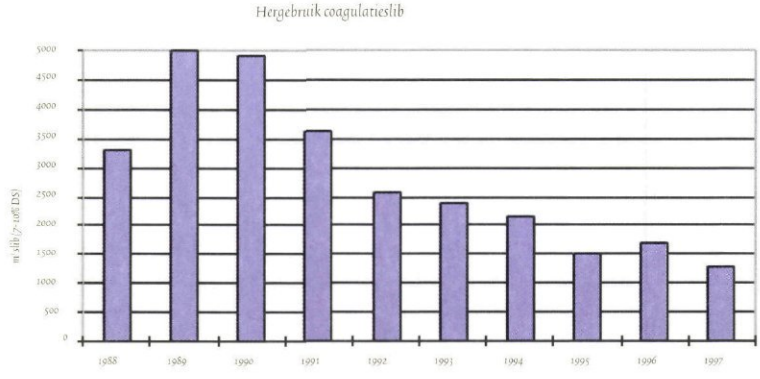
Decanteercentrifuge. In totaal is circa 69 ton droge stof met een decanteercentrifuge behandeld. Het gemiddelde droge-stofpercentage bedroeg circa 36%. Deze methode bereikte een steekvast slib, met een behoorlijke doorzet.

Vortex. Een recentelijk uitgevoerde test met een hetelucht/vortex combinatie (Fa. Intermonde) zal nog een vervolg krijgen.

Uit deze studies werd geconcludeerd dat alleen vriesdooien van het coagulatieslib in een continu proces technisch en economisch verantwoord is. Mechanisch ontwateren resulteerde in een sterke toename van slibmassa zonder een goed te ontwateren slib op te leveren, door de slechte ontwateringseigenschappen van het slib en de hierdoor noodzakelijke conditionering met ijzerchloride, kalk of polyelectroliet.

Op dit moment is nog geen afzetmarkt gevonden voor al het wortelvrije gevriesdroogde product die een financieel verantwoorde investering legitimeert. Hierdoor blijft het economisch interessant de huidige afzet te optimaliseren, aangezien de toepassing van onbehandeld coagulatieslib (circa 8% ds) niet onaantrekkelijk is.

Afb. 1 *Hoeveelheid afgezet coagulatieslib.*



Afzet onbehandeld coagulatieslib

Jaarlijks wordt op pompstation Loenderveen ongeveer 8000 m^3 coagulatieslib gebaggerd. Het droge-stofgehalte ligt tussen 8 en 10% en het ijzergehalte tussen 36 en 45%. Door het hoge ijzergehalte blijkt dit slib uitstekend zwavelwaterstof te binden. Dit gas ontstaat onder anaërobe omstandigheden als natuurlijk omzettingsproduct in afval- en rioolwater. Zwavelwaterstofontwikkeling kan resulteren in stankoverlast, aantasting van beton en staal en emissie van zwavel naar de lucht.

Eind jaren tachtig werkte GW samen met de provincie Utrecht, die destijds de rioolwaterzuiveringen in Utrecht beheerde, om het ijzerhoudend coagulatieslib in te zetten voor ontzwaveling van gistingsgas en stankbestrijding in een persleiding. Nadat de rwzi's in de jaren negentig verdergaand zijn gaan defosfateren met ijzerchloride bleek op een aantal rwzi's geen coagulatieslib meer nodig te zijn. Het percentage hergebruik daalde nadien tot ongeveer 20% van de jaarlijkse slibproductie (afb. 1).

De STOWA (1994) heeft onderzoek verricht naar toepassing van ijzerhoudend drinkwaterslib op rioolwaterzuiveringen. Eén van de conclusies uit dit onderzoek is dat nuttige toepassing van onbehandeld coagulatieslib de grootste economische en milieutechnische voordelen heeft. Onbehandeld coagulatieslib staat in dit rapport naast behandeld of aangezuurd slib. Omdat onbehandeld slib in mindere mate fosfaat verwijdert, wordt dit slib in het algemeen alleen voor sulfidebinding ingezet. Het STOWA-rapport vermeldt dat er geen snelle en belangrijke toename wordt verwacht voor de afzet van onbehandeld coagulatieslib. Toch heeft GW gemeend deze afzetmogelijkheden verder te onderzoeken en te optimaliseren. De reden hiervoor is dat GW al veel ervaring heeft opgedaan met de inzet van onbehandeld slib en nieuwe mogelijkheden ziet bij gemeenten en industriële afvalwaterzuiveringen. Twee specifieke toepassingen worden toegelicht: sulfidebinding in persleidingen en ontzwaveling van gistingsgas of biogas.

Sulfidebinding in persleidingen

Het mechanisme dat ten grondslag ligt aan de stank en aantasting van rioolstelsels is uitvoerig beschreven door Pomeroy [1980]: in rioolwater wordt onder anaërobe omstandigheden door natuurlijke omzetting van zwavelhoudende verbindingen, (waterstof)sulfide gevormd. Zodra het gevormde sulfide als H_2S vervluchtigt in de rioolatmosfeer, lost het op in condensdruppels op het beton. Via een biochemische omzetting wordt zwavelzuur gevormd dat het beton ernstig aantast (biogene zwavelzuur aantasting). Een persleiding is doorgaans volledig gevuld met rioolwater. Het gevormde H_2S komt vrij wanneer het rioolwater in een ontvangstput of vrijvervalleiding stroomt. Juist op deze uitstroompunten treedt het ongerief op.

Toevoegen van ijzer(ionen) aan rioolwater heeft tot gevolg dat het sulfide deels gebonden wordt tot een onoplosbaar ijzersulfidezout en deels wordt omgezet naar elementair zwavel (afb. 2).

IJzerslib is een goedkoop en veiliger alternatief voor de ijzerzouten $FeCl_2$, $FeCl_3$ en $FeSO_4$. Het ijzer in het slib is voornamelijk aanwezig als ijzer(III)hydroxide. Voor zover bekend wordt in Nederland, naast diverse experimenten, op twee locaties ijzerslib toegepast in persleidingen. In deze gevallen gaat het om de persleidingen Soesterberg en Erp-Mariaheide met doorzetten van 200-400 m^3/uur dwa (droogweer afvoer). Bij experimenten in Hamburg resulteerde ijzerslibdosering in persleidingen in een daling van H_2S-gehalte bij de uitstroming van de persleiding van 100 ppm (zonder ijzerslib) naar 2 ppm met dosering (ca. 50 g Fe/m^3) [Benzinger *et al.*, 1996].

CHEMIE SULFIDEBINDING

In rioolwater is H_2S in evenwicht met sulfide

stank/aantasting	geen stank	geen stank
H_2S	$\Leftrightarrow$	$HS^- \Leftrightarrow S^{2-}$

De ligging van dit evenwicht is afhankelijk van de zuurgraad.
Bij pH 7 is de helft van het sulfidegehalte aanwezig als H_2S.
Bij pH 6 is 90% als H_2S aanwezig.
De zuurgraad van huishoudelijk rioolwater is redelijk constant en ligt rond de 7,2.
De hoeveelheid H_2S die ontwijkt als gas is maat voor de optredende stank en aantasting

IJzerslib bevat 80% ijzer(III)hydroxide. Dosering in anaërobe omstandigheden maakt sulfide onschadelijk:

$$2Fe(OH)_3 + H_2S \Rightarrow S^0 + 2Fe(OH)_2 + 2H_2O$$

en

$$2Fe(OH)_2 + 2H_2S \Rightarrow 2FeS(s) + 2H_2O$$

Daalt de zuurgraad beneden de 6 dan gaat FeS weer in oplossing en is de sulfidebinding minder goed.
Wanneer zowel Fe^{2+} als Fe^{3+} ionen aanwezig zijn, wordt sulfide sneller en effectiever gebonden:

$$2Fe(OH)_3 + Fe(OH)_2 + 4H_2S \Rightarrow Fe_3S_4(s) + 8H_2O$$

In theorie zal 1 gewichtsdeel sulfide gebonden worden door 1 tot 1,3 gewichtsdelen ijzer

bron : *Padival et al. [1995]; Polder [1987].*

Afb. 2 Chemie sulfidebinding.

Toepassing van ijzerslib leent zich ook uitstekend voor kleine persleidingen (dwa < 50 m^3/uur). In kleine persleidingen is de concentratie sulfide relatief hoger gezien het grote buiswandoppervlak ten opzichte van het buisvolume (sulfidevorming vindt vooral plaats in de biofilm aan het buiswand).

Voorwaarden voor een goede werking van ijzerslib zijn lange verblijftijden in de leiding. Zijn de verblijftijden korter dan twee uur, dan is dosering van ijzerslib zinloos omdat er relatief weinig sulfide ontstaat en de reactietijd voor het ijzer te kort is.

Polder *et al.* [1989] hebben een experimenteel model gemaakt voor bepaling van de hoeveelheid sulfide die ontstaat in een persleiding. Hierdoor kan een goede schatting worden gemaakt van de hoeveelheid te doseren ijzerslib. Praktijkwaarden van ijzerdoseringen liggen voor huishoudelijk afvalwater tussen 20 en 50 g Fe/m^3 rioolwater.

Ontzwaveling van gistingsgas

De hoge concentratie H_2S in het gistingsgas (met gehaltes van 2000 - 5000 ppm) van riool- en afvalwaterzuiveringen kan bij gebruik in gasmotoren (warmtekrachtkoppeling) tot problemen leiden. Hoge H_2S-gehaltes leiden tot SO_2-emissies, corrosie van metalen





onderdelen en verhoogde onderhoudsgevoeligheid. Ook hier is toepassing van ijzerslib voor ontzwaveling van gistingsgas, economisch aantrekkelijk. Benzinger *et al.* [1996] meldt bijvoorbeeld bij dosering van 10 g Fe/m³ gistingsvolume een H_2S-reductie van 94%. Belangrijk is dat de kwaliteit van het gistingsgas verder niet nadelig wordt beïnvloed door dosering van ijzerslib en de H_2S-reductie vergelijkbaar is met handelskwaliteit ijzer(III)chloride.

Milieuhygiënische aspecten

Geen ophoping in rioolleidingen

Waterschap Vallei en Eem, dat ijzerslib doseert in een persleiding onder de Soesterduinen, heeft in een periode van acht jaar geen enkele ophoping van zwavel of ijzersulfide neerslag in haar rioolstelsel geconstateerd. Uit onderzoek blijkt inderdaad dat ijzersulfide neerslag moeilijk hecht. Via het rioolstelsel worden zwavel en ijzersulfide meegevoerd naar de zuivering en bezinken in de voorbezinktanks. Daar wordt de inerte neerslag opgenomen in de slibstroom van de rwzi. Eventuele carry-over van zwavel en ijzersulfide zal bij beluchting oxideren naar ijzer(III) en sulfaat. Dit ijzer is dan effectief beschikbaar voor defosfatering en/of als flocculant. Toepassing van zowel ijzerzouten als ijzerslib voor sulfidebinding heeft 1,25% meer droge stof in het zuiveringsslib tot gevolg [Benzinger *et al.*, 1996].

Ballaststoffen in coagulatieslib

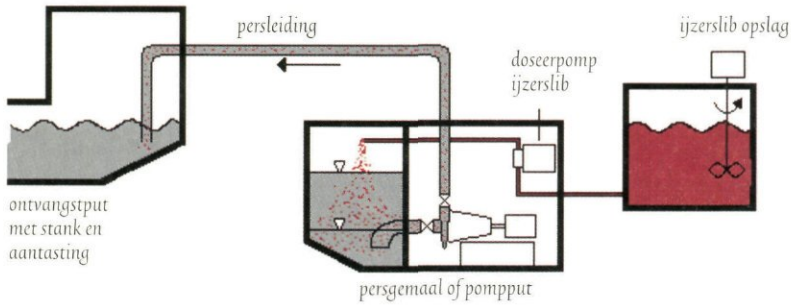
IJzerslib van Loenderveen bestaat voor ca. 80% uit ijzer(III)hydroxide en 20% zogenaamde ballaststoffen. Deze ballaststoffen bestaan grotendeels uit organisch materiaal dat op de rwzi vergist. Naar verwachting zal het aanwezige kalk (6%) in opgeloste vorm met het effluent de rwzi verlaten [Heyman *et al.*, 1996]. Door de ballaststoffen in ijzerslib zal daarom nauwelijks extra zuiveringsslib worden geproduceerd.

Zware metalen in coagulatieslib

Het Loenderveense ijzerslib bevat zware metalen. In vergelijking met toepassing van commercieel ijzerzout geeft het een beperkte verhoging aan metalen in het zuiveringsslib van de ontvangende rwzi.

Wijze van dosering

In een persleiding vindt dosering plaats in de pompput of persgemaal (afb. 3). Dosering van ijzerslib kan op rioolwaterzuiveringen zowel continu als discontinu plaatsvinden. Zo wordt in Zeist éénmalig een hoeveelheid ijzerslib met de versslibaanvoer gedoseerd zodra het H_2S-gehalte in het gistingsgas boven 100 à 200 ppm komt. De dosering is ongeveer 140 g Fe/m³ gistingsvolume. Door de circulatiestroom van de gistingstank wordt het ijzerslib goed gemengd en enige uren na dosering daalt het H_2S-gehalte. Deze dosering is toereikend voor een maand.



Afb. 3 Doseerstation ijzerslib in persleiding.

Nabeschouwing

Gemeentewaterleiding ziet hergebruik van reststoffen als een integraal onderdeel van haar bedrijfsvoering.

Coagulatieslib kan in vloeibare (sulfidebinding) en steekvaste vorm hergebruikt worden.

Een marketingstrategie is uitgezet om huidige afzetmogelijkheden uit te bouwen en te optimaliseren.

Het slib is toe te passen bij bestrijding van stank en aantasting bij uitmondingen van persleidingen, ontzwaveling van gistings- en biogas en stankbestrijding op zuiveringsinstallaties.

Doelgroepen hiervoor zijn waterschappen en gemeenten die het transport en de eindzuivering van rioolwater beheren en bedrijven en industrieën met zwavelhoudende afvalstromen die deze anaëroob zuiveren. Een aantal actiepunten uit deze strategie is:

- een actief publiciteitsbeleid is uitgezet om potentiële gebruikers te interesseren voor de toepassing van ijzerslib;
- potentiële gebruikers kunnen technisch worden ondersteund bij het opzetten van een proef en bij het realiseren van een doseerinrichting;
- de gebruiker mag erop rekenen dat ijzerslib dagelijks beschikbaar is met een constante kwaliteit (droge-stofgehalte, gehalte aan ijzer, gehalte zware metalen). ¶

LITERATUUR

Benzinger, S., Damman, E., Wichmann, K. (1996) Nutzung von Eisenhydroxidschlamm aus der Grundwasseraufbereitung in kommunalen Abwasseranlagen. Korrespondenz Abwasser (9), 1552-1560.

Boersen, M.J.A. en De Wit, J.G.M. (1996) Vriesdooiconditionering van coagulatieslib Loenderveen, Kiwa N.V. Onderzoek en Advies, KOA 96.164.

Heyman, S.G.J., Verberne, A.J.P., Braakensiek, H., (1996) IJzerhoudend drinkwaterslib: een tweede schakel tussen de bedrijfstakken drinkwater en afvalwater, H_2O, (29) pp 358-360.

Jacobsen, A. en Van den Akker, M. (1995) Conditionering en ontwatering van drinkwaterslib, Kiwa N.V. Onderzoek en Advies, swi 95.148.

Kors, L.J. en De Zeeuw, J.J. (1993). Drinkwaterslib in de 'biobak', een integrale aanpak van de drinkwaterproductie, H_2O (26) pp 606-609.

Padival, N.A., Kimbell, W.A. Redner, J.A., (1995) Use of iron salts to control dissolved sulfide in trunk sewers, Journal of Environmental Engineering, (11), 824-829.

Polder, R.B. (1987) Duurzaamheid rioolleidingen, een literatuurstudie naar aantastingsmechanismen, Commissie voor hydrologisch onderzoek, TNO no. 17.

Polder, R.B., Haase, J.F.M., Mechelen, van A.C.A., (1989) Sulfidevorming in persleidingen, TNO rapport B-89-0687.

Pomeroy, R.D., (1980), The problem of hydrogen sulfide in sewers, Feugres (6), 2-31.

Provincie Utrecht, Jaarverslag (1995) Waterkwaliteitsbeheer in de provincie Utrecht, blz 86.

STOWA, (1994) Toepassing van drinkwaterslib op rioolwaterzuiveringen, rapport nr. 94-12.

Wortel, N.C. (1992). Karakterisering van de coagulatieslibsoorten van de pompstations Weesperkarspel en Loenderveen (GW), Kiwa N.V. Onderzoek en Advies, swo 92.317.