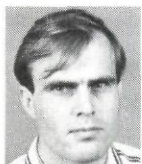


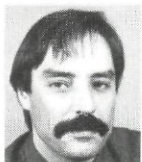
Ontarsening van ijzerhoudend drinkwaterslib

Inleiding

Het beleid van de bedrijfstak van de openbare drinkwatervoorziening zoals verwoord in het VEWIN-Milieuplan is gericht op het verminderen van de produktie van afval, het recyclen van afval binnen het eigen produktieproces en het nuttig toepassen van de afvalstoffen in andere produktieprocessen. Met de huidige stand der techniek is nuttig toepassen van de verschillende reststoffen het meestbelovend.



IR. S. G. J. HEIJMAN
KIWA Onderzoek en Advies



IR. H. M. M. KOPPERS
KIWA Onderzoek en Advies



E. J. MULLER
Student Hogeschool Eindhoven
Studierichting
Chemische Technologie

In de afgelopen vier jaren is door KIWA en de bedrijfstak onderzoek gedaan naar het nuttig inzetten van afvalstromen van de drinkwaterproduktie [Nieuwenhuyze e.a., 1991]. Een groot probleem bij het nuttig inzetten van een deel van het ijzerhoudend drinkwaterslib is het hoge arseengehalte in dit slib [Sombekke en Koppers, 1991]. KIWA onderzoekt daarom in samenwerking met universiteiten en instellingen methoden om arseen uit slib te verwijderen. In dit artikel wordt een techniek beschreven waarbij arseen wordt geconcentreerd in een residu terwijl tegelijkertijd een ferri-chloride-oplossing wordt geproduceerd, geschikt om ingezet te worden bij het chemisch defosfateren van afvalwater en/of conditioneren van zuiveringsslib voor de kunstmatige slibontwatering.

Defosfateren van afvalwater

Verwijdering van ortho-fosfaat uit afvalwater kan geschieden door adsorptie aan ijzerhydroxyde-deeltjes of door (co)precipitatie met ferri-ionen. Voor adsorptieve verwijdering zijn echter grote hoeveelheden ijzerslib nodig terwijl precipitatie-reacties veel minder ijzer vergen [Eckhardt, 1991]. Veel ijzer levert grotere slibhoeveelheden met een lagere calorische waarden (i.v.m. verbranding).

Samenvatting

Om te voldoen aan de strenge fosfaateisen voor het effluent van rioolwaterzuiveringsinstallaties zijn in de nabije toekomst grote hoeveelheden ijzerzouten nodig. Het ijzerhoudend slib van waterleidingbedrijven kan, na aanzuren, gebruikt worden voor het defosfateren van rioolwater. KIWA onderzoekt de mogelijkheid om van het ijzerhoudende slib een ijzerzout te maken en tegelijkertijd de anorganische verontreiniging arseen te verwijderen. Uit experimenten blijkt dat tussen pH 0,5 en pH 1 veel ijzer kan worden opgelost terwijl het overgrote deel van het arseen geconcentreerd achterblijft in de onopgeloste fractie. Het met arseen verrijkt residu moet gestort worden als chemisch afval terwijl het gewonnen en arseenvrije ijzerzout afgezet kan worden naar afvalwaterzuiveringsinstallaties.

Als ijzerhoudend drinkwaterslib wordt behandeld met zuur dan ontstaat een ferri-oplossing die geschikt is voor defosfatering van afvalwater [Koppers en Heijman, 1991; Verberne, 1992]. Om in 1995 aan de fosfaateisen (1 of 2 mg P_{tot}/l) in het effluent van afvalwaterzuiveringsinstallaties te kunnen voldoen, wordt op dit moment op grote schaal onderzoek gedaan naar zowel biologische als chemische defosfatering. Hoewel biologische defosfatering een aantal voordelen heeft ten opzichte van chemische defosfatering is de verwachting dat de komende tijd nog grote hoeveelheden ijzer nodig zijn voor de chemische defosfatering [STORA, 1992]. De jaarproduktie aan drinkwaterslib met een hoog ijzergehalte ($Fe > 35\%$ op gewichtsbasis) is ongeveer 13.000 ton gemeten als droge stof. Van deze jaarproduktie aan sterk ijzerhoudend slib is ± 5.000 ton op grond van het arseengehalte chemisch afval in de zin van de Wet chemische afvalstoffen (Wca). Op dit moment wordt op beperkte schaal Wca-drinkwaterslib nuttig ingezet, zij het na

toestemming van het ministerie van VROM met een zogenaamde 'niet-van-toepassing-verklaring'.

Ontarsening van ijzerhoudend slib

Nuttige inzet van Wca-stoffen i.c. Wca-drinkwaterslib stuit op milieuhygiënische bezwaren van de zijde van de afnemers.

Deze belemmering van nuttige inzet kan worden weggenomen door arseen uit slib te verwijderen. Voor deze ontarsening wordt op dit moment een aantal mogelijkheden op laboratoriumschaal onderzocht. Tot op heden is slechts één methode in de literatuur beschreven [Koreman en Van Breemen, 1991]. Alle in aanmerking komende methoden vereisen een voorbehandeling waarbij het arseen wordt vrijgemaakt uit de ijzerhydroxyde-matrix. Na deze voorbehandeling bestaan er weer verschillende methoden om het arseen te scheiden van het ijzerhoudend materiaal (zie tabel I). Belangrijk is niet alleen dat het slib inderdaad van het arseen ontdaan wordt maar ook dat er een ijzerhoudend produkt overblijft dat nuttig inzetbaar is.



Afb. 1 - Opstelling in het laboratorium van KIWA Onderzoek en Advies voor het meten van de oploskarakteristiek van drinkwaterslib. De onopgeloste fractie wordt gemeten met behulp van ultrasonische trillingen.

TABEL 1 – Onderzoek op laboratoriumschaal naar ontarseningsmethoden.

Voorbehandeling	Scheiding arseen/ijzer
thermische omzetting bij 800 °C	extractie met water + precipitatie arsenaat [Koreman en Van Breemen]
basische extractie van arsenaat uit ijzerhydroxyde	scheiden vast/vloeistof + precipitatie arsenaat in onderzoek: TUD
toevoegen zuur voor oplossen ijzerhydroxyde	neerslag in deel ijzerhydroxyde in onderzoek: KIWA
toevoegen zuur voor oplossen ijzerhydroxyde	neerslag als arseensulfide in onderzoek: LUW/KIWA
toevoegen zuur voor oplossen ijzerhydroxyde	strippen van arseen met lucht in onderzoek: Consulmij in opdracht van: WZHZ/WMN/EWR/NWB
toevoegen complexvormers voor binden van ijzer	precipitatie arsenaat + precipitaat van het ijzercomplex in onderzoek: LUW/KIWA

Alle in tabel I genoemde mogelijkheden worden op dit moment in het laboratorium onderzocht op de technische haalbaarheid.

Zure ontarsening

Het ontarseningsonderzoek van KIWA is gericht op de verwijdering van arseen na aanzuren van ijzerhoudend slib. Een groot voordeel van de zure ontarsening is dat na verwijdering van het arseen het opgeloste

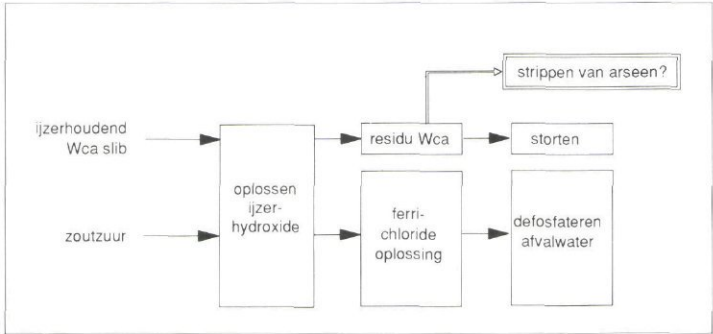
ijzer, bijvoorbeeld in de vorm van ferri-chloride, uitstekend geschikt is voor de defosfatering van afvalwater. Arseen-verwijdering en nuttige toepassing sluiten in dit geval naadloos op elkaar aan (zie afb. 2). Na het aanzuren moet het arseen uit de ijzeroplossing afgescheiden worden. Van de drie mogelijkheden (zie tabel I) onderzoekt KIWA het concentreren van arseen in een fractie onopgelost ijzerhydroxyde. Het principe van deze

methode is eenvoudig: in het ijzerhydroxyde zit het arseen naar we aannemen gebonden als ijzerarsenaat. Bij pH-verlaging gaat ijzerhydroxyde eerder in oplossing dan ijzerarsenaat. Als het grootste deel van het ijzerhydroxyde is opgelost, is een groot deel van het arseen nog steeds als arsenaat aan ijzer gebonden en daarom in onopgeloste vorm aanwezig. Een meer theoretische verklaring gebaseerd op chemische evenwichtsreacties is afgebeeld in het kader.

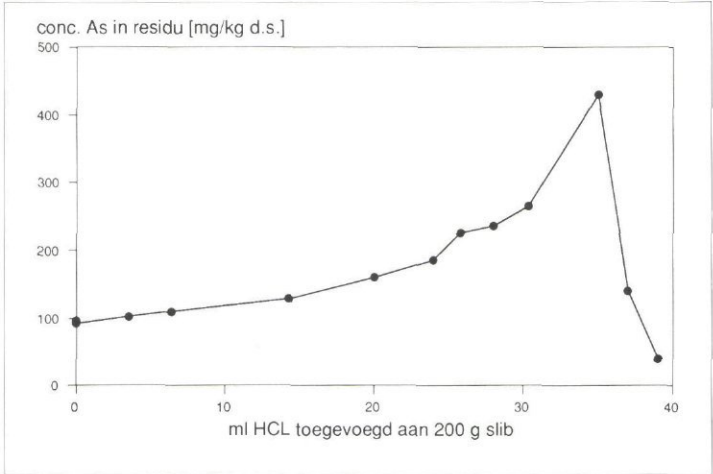
Eerste resultaten hoopgevend!

Slib afkomstig van de ontijzering van grondwater werd aangezuurd met verschillende hoeveelheden zoutzuur. De vloeistof (oplossing van ferrichloride) is vervolgens van het residu gescheiden door vacuümfiltratie. Van het residu zijn bepaald: het natte gewicht van de filterkoek, het droge gewicht bij 40 °C en het droge gewicht bij 105 °C. Het arseengehalte is gemeten in het bij 40 °C gedroogde residu met behulp van de hydridegeneratietechniek en atomaire-absorptiespectrometrie (NVN-6432) na voorafgaande ontsluiting. In het filtraat zijn na ontsluiting zowel de arseen-als de ijzerconcentratie bepaald (ijzer totaal volgens NEN 6460, aangepast voor slib, grond en slibhoudend water). De resultaten van deze experimenten zijn weergegeven in de afb. 3 en 4. De concentratie arseen in het residu stijgt naarmate meer ijzerhydroxyde in oplossing gaat. Na het in oplossing gaan van het laatste restje ijzerhydroxyde stijgt de oplosbaarheid van ijzerarsenaat zeer sterk met als gevolg dat de concentratie in het residu lager wordt. Dit resultaat klopt met de theorie (zie kader). Uit afb. 3 blijkt dat arseen tot maximaal vier maal geconcentreerd kan worden in het residu.

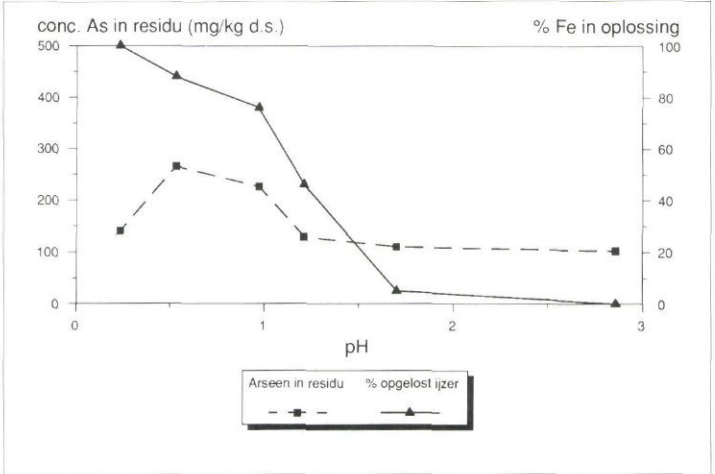
Afb. 2 - Processchema zure ontarsening. Na het gedeeltelijk oplossen van het ijzerhydroxyde kan het arseenrijke residu worden gescheiden van de arseenarme ferrichloride oplossing. Het ferrichloride kan nuttig ingezet worden voor het binden van fosfaat in afvalwater. Het Wca-residu kan gestort worden of met een andere ontarseningstechniek verder van arseen worden ontdaan.



Afb. 3 - Concentreren van arsenaat in het residu door partieel aanzuren van ijzerhoudend slib met een droge-stofgehalte van 8 gewichtsprocent. Hiervoor is ontijzeringslib gebruikt van pompstation 'Groenekan' van de NV Waterleidingbedrijf Midden-Nederland (WMN).



Afb. 4 - Een slibmonster uit de indikinstallatie van pompstation 'Groenekan' (WMN) met een begindroge-stofgehalte van 8% werd aangezuurd met geconcentreerd zoutzuur (37 gewichtsprocent) tot verschillende pH's. De concentratie arseen in het residu vertoont een maximum bij pH 0,6.



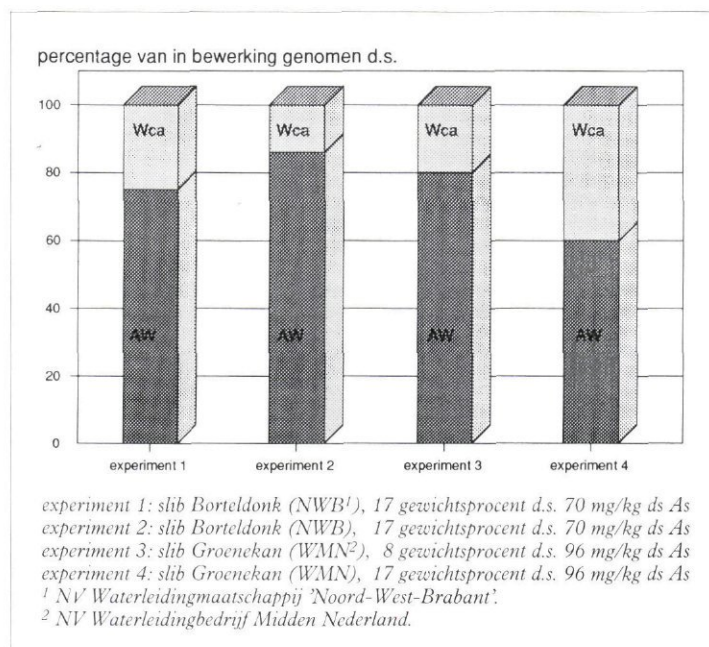
Afb. 4 geeft een maximale concentreringsfactor te zien van drie.

De som van de gemeten hoeveelheden arseen in het residu en in de gefiltreerde ijzeroplossing komt in alle gevallen overeen met de totale hoeveelheid arseen in het oorspronkelijke slibmonster.

Voordat gedacht kan worden aan een ontarsening op praktijkschaal zal eerst gekeken moeten worden naar de (milieu)-technische en economische haalbaarheid. Belangrijk hierbij is welke afvalstromen er bij het proces gevormd worden en wat er nog met deze afvalstoffen gedaan kan worden. In afb. 5 is aangegeven hoeveel residu (Wca) en hoeveel nuttig inzetbaar ferrichloride er bij het in dit artikel beschreven ontarseningsproces ontstaat, aangegeven in procenten van de in bewerking genomen hoeveelheid droge stof. De verschillen tussen de experimenten zijn terug te voeren op een andere hoeveelheid toegevoegd zuur en het droge-stofgehalte in het uitgangsmateriaal.

De hoeveelheid materiaal ontdaan van

Afb. 5 - Rendement van een aantal batch-gewijze experimenten.



arseen, in afb. 5 aangegeven met AW, bestaat uit een ferrichloride-oplossing waarvan de concentraties aan zware

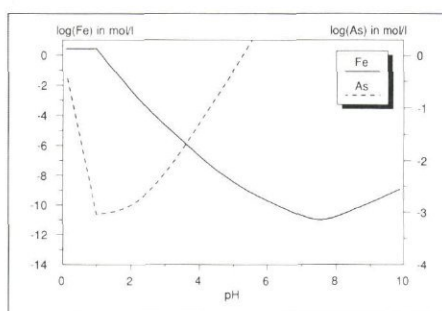
metalen en arseen zodanig laag zijn dat deze concentraties omgerekend naar een 40 gewichtsprocent ferrichloride-oplossing de waarden genoemd in de Positieve Lijsten van de KIWA-ATA niet overschrijden.

Het is echter vooralsnog minder wenselijk dit vlokmiddel weer in het drinkwaterbereidingsproces zelf toe te passen onder meer door de aanwezigheid van veelal biologisch afbreekbare organische stoffen. Voorlopig geniet een tweede gebruik van het ijzer bij de defosfatering van afvalwater de voorkeur.

Theorie

De oplosbaarheid van vaste stoffen die bij het oplossen in ionen splitsen kan over het algemeen goed berekend worden met het zogenaamde oplosbaarheidsproduct. Als het oplosbaarheidsproduct bekend is, kunnen de maximale concentraties van ionen in een evenwichtoplossing berekend worden. In het geval van ijzerhydroxydeslib met sporen ijzerarsenaat hebben we te maken met twee oplosbaarheidsproducten. Bovendien is arsenaat afkomstig van een zwak zuur en zal in zuur milieu geprotoneerd worden. In totaal spelen zeven evenwichtsreacties bij een zuurgraad tussen pH=0 en pH=6 een rol te weten:

1. $\text{FeAsO}_4 \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{AsO}_4^{3-}$
2. $\text{Fe}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{OH}^-$
3. $\text{Fe}(\text{OH})_2^+ \rightleftharpoons \text{FeOH}_2^+ + \text{OH}^-$
4. $\text{FeOH}_2^+ \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + \text{OH}^-$
5. $\text{AsO}_4^{3-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HAsO}_4^{2-}$
6. $\text{HAsO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_2\text{AsO}_4^-$
7. $\text{H}_2\text{AsO}_4^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{H}_3\text{AsO}_4$



Afb. 6 - Berekende pH-evenwichtconcentraties van arseen en ijzer.

Op grond van de bovenstaande evenwichten zijn de evenwichtconcentraties van arseen en ijzer in de oplossing berekend en weergegeven in afb. 6. Voor de berekeningen is uitgegaan van een ijzerhydroxydeslib met 52 gewichtsprocent Fe en een droge-stofgehalte van 30 gewichtsprocent.

In de grafiek is te zien dat de oplosbaarheid van ijzerarsenaat afneemt gaande van hoge pH naar lage pH. De theoretisch berekende maximale evenwichtconcentratie wordt lager doordat er steeds meer ijzer in oplossing gaat. De steeds hoger wordende ijzerconcentratie zorgt ervoor dat evenwicht 1 naar links verschuift. Bij pH 1 is al het ijzerhydroxyde opgelost. In een nog zuurder milieu blijft de ijzerionenconcentratie verder constant. De oplosbaarheid van ijzerarsenaat gaat tegelijkertijd sterk stijgen. Dit komt door de vorming van steeds meer arseenzuur via de evenwichtsreacties 5, 6 en 7. Uit de grafiek blijkt dat vlak voordat al het ijzerhydroxyde is opgelost de arseenconcentratie in de vloeistoffase laag is. Als in dat geval het vaste residu gescheiden kan worden van de vloeistoffase, is er een scheiding aangebracht tussen het (opgeloste) ijzer en het arseen (in het residu). Robins [1981] berekend een minimale oplosbaarheid bij pH 2. Bij deze berekening is uitgegaan van slechts twee evenwichtsreacties. Bovendien is uitgegaan van 100% ijzerarsenaat terwijl ijzerhoudend slib van waterleiding bedrijven voor het grootste deel uit ijzerhydroxyde bestaat met sporen ijzerarsenaat. Overigens is het bovenstaande model ook een simplificatie van de werkelijkheid omdat ook polymere ijzerhydroxyden een rol spelen.

Literatuur

- Chemicaliën voor P- en N-verwijdering Marktanalyse (1992). STORA, Den Haag, 1992.
- Eckhardt, H. (1991). Verwertung der Schlämme. DVGW-Schriftenreihe Wasser Nr. 68, 'Entsorgung von Wasserwerksschlamm', p. 39-63 Eschborn, 1991.
- Koppers, H. M. M., Heijman, S. G. J. (1991). Drinkwaterslib: van storten naar nuttig toepassen. H₂O (24) 1991, nr. 25, p. 713-718.
- Koreman, E. A. en Breemen, A. N. van (1991). Ontarsening van drinkwaterslib van Nederlandse waterleidingbedrijven. H₂O (24) 1991, nr. 4.
- Nieuwenhuize, R. F. van, McTigue, N. E. and Lee, R. G. (1990). Beneficial applications and innovative sludge disposal methods. AWWARF/KIWA Cooperative Research Report Slib, Schlamm, Sludge, Denver 1990, USA.
- Robins, R. G. (1981). The solubility of metal arsenates. Metallurgical Transactions B, Volume 12B, march 1981.
- Sombekke, H. D. M. en Koppers, H. M. M. (1991). Inventarisatie verwijdering slib en overige afval-/reststoffen van waterleidingproductiebedrijven. KIWA rapport 91.226, Nieuwegein, mei 1991.
- Verberne, A. J. P. (1992). Hergebruik van drinkwaterslib voor defosfatering haalbaar? H₂O (25) 1992, nr. 18, p. 478-485.