



KWR 2019.086 | September 2019

TKI-Project HerCauWer

Hergebruik van Coagulant Uit Waterijzer



TKI-Project HerCauWer

Hergebruik van Coagulant uit Waterijzer

KWR 2019.086 | September 2019

Opdrachtnummer

402086

Projectmanager

Erwin Beerendonk

Opdrachtgever

Evides, Vitens, Waternet, WML, Feralco, AquaMinerals, PWN, Waterschap Brabantse Delta

Kwaliteitsborger

Emile Cornelissen

Auteurs

Roberta Hofman-Caris, Danny Harmsen, Wolter Siegers, Tessa van den Brand

Verzonden aan

René Bouwman (Feralco), Frank Schoonenberg (Viten), Ronny Theune (AquaMinerals), Herman Smit (PWN), Etteke Wypkema (Waterschap Brabantse Delta), René Lambregts (Waterschap Brabantse Delta), Bas Hof (Evides), Willem van Pol (WML), Steven van Duijvenbode (Waternet), Edward Wegman (Feralco)



Jaar van publicatie
2019

Meer informatie

dr.ir. Roberta Hofman-Caris

T 030-6069674

E roberta.hofman-caris@kwrwater.nl

Postbus 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511

F +31 (0)30 60 61 165

E info@kwrwater.nl

I www.kwrwater.nl

KWR

KWR 2019.086 | September 2019 © KWR

Alle rechten voorbehouden.

Niets uit deze uitgave mag worden verveelvoudigd, opgeslagen in een geautomatiseerd gegevensbestand, of openbaar gemaakt, in enige vorm of op enige wijze, hetzij elektronisch, mechanisch, door fotokopieën, opnamen, of enig andere manier, zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van de uitgever.

Samenvatting

Bij de productie van drinkwater wordt vrijwel altijd een slib gevormd, dat in veel gevallen rijk is aan ijzer. Bij grondwater is dit ijzer van nature aanwezig. Anaeroob grondwater bevat vaak opgelost Fe(II), en wanneer dit in aanraking komt met zuurstof, wordt het Fe(II) geoxideerd tot Fe(III) en slaat het neer als ijzerhydroxide ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), ijzeroxide (Fe_2O_3) of een soort mengvorm daarvan.

Ook wanneer oppervlaktewater als bron voor drinkwater wordt gebruikt, ontstaat vaak een ijzerhoudend slib, doordat driewaardig ijzer als vlokmiddel wordt toegevoegd. Wereldwijd worden hiervoor vaak aluminiumverbindingen gebruikt, maar in Nederland wordt meestal FeCl_3 toegevoegd. Ook bij dit proces slaat ijzer(III)(hydr)oxide neer.

In totaal wordt er op deze manier ca. 75.000 ton waterijzer (ijzerhoudend slib) gevormd in Nederland (± 27.000 ton steekvast materiaal met een vast stofgehalte van ongeveer 30%, en ± 48.000 ton slib met een vaste stofgehalte van ca. 10%).

In dit project is allereerst door middel van een literatuuronderzoek in kaart gebracht wat de mogelijkheden zijn om dit slib (het zogenaamde “waterijzer”) nuttig te kunnen gebruiken. Voorbeelden hiervan zijn het gebruik als adsorbens voor bijvoorbeeld fosfaat, arseen en zwavel. Door echter een sterk zuur toe te voegen, zou het mogelijk moeten zijn om het Fe(III) weer terug te winnen uit het slib, en het opnieuw als vlokmiddel in te zetten.

Uit een verkennende LCA-studie was gebleken dat het terugwinnen van vlokmiddel uit drinkwaterslib een gunstig effect voor het milieu zou kunnen hebben, mits gebruik gemaakt zou kunnen worden van zuren, die als afval- of bijproduct in de industrie vrijkomen. Hoewel theoretisch een gesloten cyclus binnen de drinkwaterproductie mogelijk lijkt, zijn hier praktische problemen aan verbonden. Voor producten die in aanraking komen met drinkwater is namelijk een KIWA Watermark certificering nodig, en die heeft geëxtraheerd ijzerzout natuurlijk niet. Ook in de literatuur bleek dat hergebruik voor drinkwaterzuivering in de praktijk vaak niet mogelijk is, vanwege regelgeving en vanwege het feit dat het extract soms ook andere zware metalen, als arseen, kan bevatten. Wellicht zou het extract wel gebruikt kunnen worden bij de behandeling van spoelwater uit de drinkwaterzuivering.

Bij de behandeling van afvalwater worden echter ook vaak Fe(III)-zouten toegepast om fosfaat te verwijderen. De eisen die aan deze zouten worden gesteld zijn minder streng, en hier zou het slib-extract dus wel goed toegepast kunnen worden.

In dit onderzoek zijn vijf typen waterijzer onderzocht:

1. Oppervlaktewaterslib van locatie Prinses Juliana van PWN
2. Oppervlaktewaterslib van locatie Loenderveen van Waternet
3. Grondwaterslib van locatie Ossendrecht van Evides
4. Grondwaterslib van locatie Grubbenvorst van WML
5. Grondwaterslib van locatie Noardburgum van Vitens

Het bleek dat de samenstelling van de verschillende typen slib significante verschillen kan vertonen. Als extractiemiddel werden industriële zuren gebruikt: 33% HCl, 68% H_2SO_4 en 96%

H₂SO₄. De effectiviteit van de ijzerextractie en de samenstelling van het extract bleken niet alleen sterk afhankelijk te zijn van de samenstelling van het slib, maar ook van de pH. Om een goede extractie te verkrijgen, is een pH $\approx$ 1 gewenst. Bovendien bleek H₂SO₄ in het algemeen een betere opbrengst te geven dan HCl. Bij het slib van Grubbenvorst kan ongeveer 99% van het ijzer uit het slib worden geëxtraheerd, bij Ossendrecht blijkt dit hooguit 40% te zijn. Bovendien varieert het ijzergehalte van de verschillende typen slib.

Niet alleen de hoeveelheid ijzer die kan worden teruggewonnen speelt een rol in het extractieproces, ook de hoeveelheden carbonaat en calcium. Bij het gebruik van zwavelzuur slaat het calcium namelijk neer in de vorm van gips. Het aanwezige carbonaat wordt bij lage pH omgezet in CO₂, en dat kan, afhankelijk van de samenstelling van het slib, leiden tot schuimvorming. Vooral dit laatste is van belang bij eventuele grootschalige toepassing van het proces. Toevoeging van antischuimmiddel kan het probleem mogelijk voorkomen of verkleinen, maar op labschaal was dit niet bijzonder effectief. Dit zal op pilotschaal verder uitgezocht moeten worden.

Experimenten op labschaal lieten zien dat het geëxtraheerde ijzerzout exact hetzelfde effect geeft op de ijzer, fosfaat, mangaan- en TOC-gehalten in coagulatie in drinkwater en fosfaatverwijdering in afvalwater als commercieel ijzerchloride.

Omdat voor het extraheren van ijzer uit slib meer zuur nodig is dan op grond van de reactiestoechiometrie zou worden verwacht (vanwege de benodigde pH $\leq$ 1 en het oplossen van ook andere componenten als bv. mangaan) is een uitgebreidere LCA-analyse uitgevoerd, waarbij een sensitiviteitsanalyse is meegenomen op de hoeveelheid benodigd zuur en de transportafstand van chemicaliën en naar bv. een afvalwaterzuivering. Hieruit bleek dat de milieu-impact van geëxtraheerde ijzerzouten ongeveer 100 keer zo klein is als die van de commerciële varianten, en dat extra benodigde hoeveelheden zuur en grotere transportafstanden weliswaar tot een hogere impact leiden, maar dat die nog steeds significant kleiner is dan die van de commerciële ijzerzouten (<0,5% - 1% daarvan).

De kosten voor de voor de extractie benodigde chemicaliën bedragen ongeveer de helft van de kosten van commerciële ijzerzouten, als hangt dit een beetje af van het rendement van de extractie (wat weer wordt bepaald door de samenstelling van het specifieke slib en de pH), en van de hoeveelheid extra zuur die nodig is voor pH-verlaging en het oplossen van andere materialen (meestal andere metalen). Als ook CO₂-beprijzing wordt meegenomen, worden de geëxtraheerde vlokmiddelen nog goedkoper ten opzichte van commerciële ijzerzouten. Zelfs als wordt uitgegaan van een extra zuurgebruik van 40% (wat een soort "worst case" benadering is), en de benodigde investeringen voor extractie worden meegewogen, lijkt een besparing van 30% nog steeds haalbaar.

Op grond van bovenstaande resultaten is besloten een pilot-test uit te voeren op afvalwater van Waterschap Brabantse Delta (Bath). Hiervoor is een opstelling ontworpen, die in het vervolg van dit project getest zal worden.

Dit project is uitgevoerd in het kader van het TKI topsector Water programma, in samenwerking met Evides, Waternet, PWN, WML, Vitens, Waterschap Brabantse Delta, AquaMinerals en Feralco. De auteurs willen de volgende personen bedanken voor hun constructieve bijdragen aan de discussies en experimenten: Bas Hofs (Evides), Steven van Duijvenbode (Waternet), Herman Smit (PWN), Alexander Roling (WML), Frank Schoonenberg (Viten), Etteke Wypkema en René Lambregts (Brabantse Delta), Ronny Theune (AquaMinerals), René Bouwman en Edward Wegman (Feralco).

Inhoud

1	Inleiding	7
2	Literatuurstudie	8
2.1	Coagulatie-flocculatie in drinkwaterzuivering	8
2.2	Samenstelling van drinkwaterslib	11
2.3	Hergebruik als coagulatiemiddel	14
2.4	Isolatie van teruggewonnen ijzerzouten	21
2.5	Coagulatie-experimenten op het laboratorium	24
2.6	Toepasbaarheid in de praktijk	26
3	Laboratoriumexperimenten	29
3.1	Opzet experimenten	29
3.2	Praktische uitvoering van testen	29
3.3	Resultaten en discussie	37
4	Wet- en regelgeving	57
4.1	Resultaat brainstorm	57
4.2	KIWA Water Mark	57
5	Levenscyclusanalyse	59
5.1	Inleiding	59
5.2	Uitvoering	59
5.3	Systeemgrenzen	59
5.4	Resultaten LCA	62
6	Verbruikskosten en CO₂-beprijzing	66
6.1	Verbruikskosten	66
6.2	CO ₂ -beprijzing	68
6.3	Totale verbruikskosten en CO ₂ -beprijzing	68
7	Conclusies en aanbevelingen	69
7.1	Conclusies	69
7.2	Aanbevelingen	69
8	Literatuur	70
Bijlage I		72
•	Effect van pH en type zuur op extractie	72
Bijlage II		74
•	Overzicht van technieken en SWOT-analyse, en van kosten [5]	74
Bijlage III		79
•	LCA Studie	79

Bijlage IV	93
• Boomstructuren nieuwe LCA's.	93
Bijlage V	98
• Specificaties van gebruikte zuren	98
Bijlage VI	101
• Analysemethode voor ijzer	101
Bijlage VII	108
• Antischuimmiddelen	108
Bijlage VIII	112
• Resultaten antischuimtesten	112
Bijlage IX	113
• Foto's van schuimvorming bij behandeling slib met zuur, en effect antischuimmiddel	113
Bijlage X	129
• Businesscase berekeningen	129
Bijlage XI	137
• Schema pilot-opstelling	137

1 Inleiding

Bij drinkwaterwinning wordt in Nederland bijna altijd ijzerhoudend slib gevormd als bijproduct. Bij grondwater ontstaat het tijdens de beluchting, doordat het aanwezige ijzer wordt geoxideerd en als ijzer(hydr)oxide neerslaat. Bij oppervlaktewater wordt vaak een flocculant/coagulant, zoals bijvoorbeeld ijzerchloride, toegevoegd, waardoor ook ijzer(hydr)oxide wordt gevormd. In beide gevallen bestaat het neerslag grotendeels uit ijzer(hydr)oxide, met daarnaast organisch materiaal, en nog enkele andere oxiden (bv. van calcium, silicium enz.). Flocculatiemiddelen dragen voor een belangrijk deel bij aan de milieu-impact van het waterzuiveringsproces. Door het ijzeroxide te hydrolyseren met behulp van een sterk zuur als zoutzuur of zwavelzuur ontstaan opnieuw ijzerzouten, die mogelijk ook weer opnieuw als flocculant kunnen worden toegepast. Op deze manier wordt het flocculatieproces circulair, en een recente LCA-studie (zie Bijlage III) heeft aangetoond dat dit tot een kleinere milieu-impact kan leiden dan het gebruik van commerciële, “verse” ijzerzouten. Het type zuur dat hierbij wordt gebruikt heeft een grote invloed hierop. Een kleinere impact wordt namelijk alleen verkregen als gebruik kan worden gemaakt van restzuren uit de industrie, niet als “verse” zuren nodig zijn.

De doelstelling van dit project was uit te zoeken of hergebruik van waterijzer als vlokmiddel in de waterzuivering mogelijk zou zijn. Daartoe is in dit project is eerst een bureaustudie uitgevoerd om mogelijke problemen en oplossingen voor hergebruik van waterijzer als flocculant in kaart te brengen. Vervolgens zijn laboratoriumexperimenten uitgevoerd om te kunnen vaststellen of de beoogde ideeën kunnen werken, zowel wat betreft de hydrolyse van het waterijzer, als wat betreft toepassing van geregenereerd flocculatiemiddel in waterzuivering. Daarna is op basis hiervan een inschatting gemaakt of hergebruik van flocculanten op deze manier technisch en economisch haalbaar is, en wat voor effect het heeft op de milieu-impact van de waterzuivering. Tevens is hierbij onderzocht bij welk type waterzuivering toepassing van gerecycleerd waterijzer als vlokmiddel praktisch haalbaar zou zijn vanwege wet- en regelgeving. Uiteindelijk is een testopstelling ontworpen, waarmee een pilotonderzoek bij een afvalwaterzuivering kan worden uitgevoerd.

2 Literatuurstudie

2.1 Coagulatie-flocculatie in drinkwaterzuivering

Aluminium- en ijzerzouten, zoals $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ en $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FeCl_2 , en $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ worden in de zuivering van oppervlaktewater tot drinkwater veel toegepast als coagulatiemiddel. In water worden ze gehydrolyseerd, waarbij hydroxideneerslagen gevormd worden. Colloïdale en gesuspendeerde verontreinigingen als zand, slib, klei, en humusdeeltjes die in het water voorkomen, worden dan verwijderd via ladingsneutralisatie, invangen in de zich vormende vlokken (het “sweep flocc” mechanisme), en adsorptie op het gevormde neerslag [1]. Dit neerslag wordt afgevangen, en op deze manier worden grote volumes slib geproduceerd [2]. Vaak wordt dit materiaal nog gestort, maar dit is geen duurzame oplossing. Bovendien wordt de aanwezigheid van bijvoorbeeld aluminium in het milieu in verband gebracht met het ontstaan van de ziekte Alzheimer en een verminderde mentale ontwikkeling bij kinderen. In de literatuur worden dan ook verschillende mogelijkheden om slib te behandelen, beschreven. Een overzicht hiervan is te vinden in het artikel van Ahmad, Ahmad [3] en Babatunde and Zhao [4], en in Figuur 2-1.

Ook bij de productie van drinkwater uit grondwater wordt een dergelijk slib geproduceerd. Door beluchting (toevoeging van zuurstof) wordt het opgeloste Fe(II) namelijk geoxideerd tot Fe(III). Vervolgens vinden dezelfde processen plaats als hierboven beschreven bij toevoeging van Fe(III) aan water. Er hoeft alleen geen extra ijzerzout te worden gedoseerd.

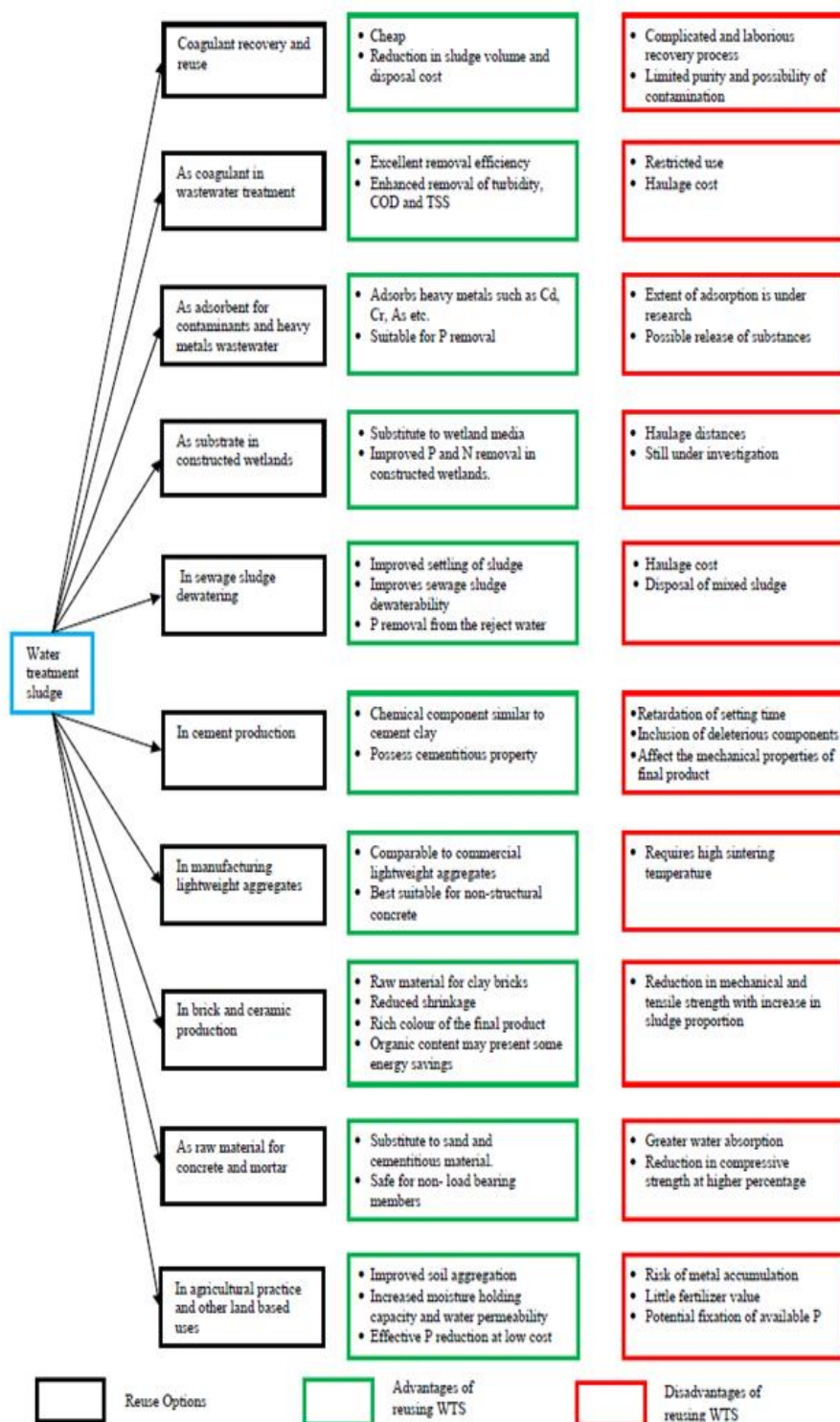


Fig. 3. Summary of the reuse options with associated advantages and disadvantages.

FIGUUR 2-1: OVERZICHT VAN MOGELIJKHEDEN VOOR HERGEBRUIK VAN DRINKWATERSLIB, MET VOOR- EN NADELEN [3]

Keeley, Jarvis [5] geven een kwalitatief overzicht van het hergebruik van vlokmiddelen in het licht van de principes van “green chemistry”, zoals weergegeven in Tabel 2-1.

TABEL 2-1: KWALITATIEVE BEOORDELING VAN HET HERGEBRUIK VAN VLOKMIDDELEN IN HET LICHT VAN DE PRINCIPES VAN “GREEN CHEMISTRY” [5, 6].

Nr.	Principes van “green chemistry”	Impact van hergebruik van vlokmiddelen
1	Voorkom de productie van afval	Aanzienlijke vermindering van het volume en het metaalgehalte van slib, waarvoor behandeling en storten als afval nodig zijn.
2	Zorg dat zoveel mogelijk gedoseerde chemicaliën terechtkomen in het eindproduct	Effectievere, maar duurdere vlokmiddelen kunnen worden toegepast als ze effectiever kunnen worden hergebruikt.
3	Synthetiseer minder gevaarlijke chemicaliën	Er zullen minder metalen in het milieu terechtkomen,
4	Ontwerp veiliger chemicaliën	Dit hangt af van het gebruik van sterke zuren
5	Gebruik veiliger oplosmiddelen en hulpstoffen	Voor het oplossen van de ijzer(hydr)oxides zijn sterke zuren nodig
6	Ontwerp op energie-efficiëntie	Terugwinnen van vlokmiddel kost energie, maar dit weegt mogelijk op tegen het energieverbruik de productie en het transport van nieuwe vlokmiddelen
7	Gebruik hernieuwbare grondstoffen	Dit is het voornaamste doel van het hergebruik van vlokmiddelen
8	Verminder het aantal afgeleide producten	-
9	Pas katalyse toe	Door vlokmiddelen opnieuw te gebruiken worden ze meer een soort katalysator dan een stoichiometrisch reagens.
10	Ontwerp ook op afbraakmogelijkheden	Met name de toxiciteit van aluminium is nog onderwerp van discussie, maar vermindering van de hoeveelheid die in het milieu terechtkomt verkleint eventuele risico's.
11	Pas real-time analyses toe om vervuiling te voorkomen	En maakt de noodzaak voor monitoring kleiner
12	Gebruik veiliger chemie om ongelukken te voorkomen	Voor terugwinning is zuur nodig, maar dat brengt geen grote managementrisico's met zich mee.

Het hergebruik van vlokmiddelen vermindert het gebruik en de aanvoer van verse vlokmiddelen en de kosten voor het storten van het slib, en draagt daarmee significant bij

aan de verduurzaming van processen. Het idee om vlokmiddelen terug te winnen en opnieuw te gebruiken dateert dan ook al van 1903, toen het eerste patent werd verleend voor een proces gebaseerd op toepassing van zuren [7]. Halverwege de jaren '90 van de vorige eeuw is ook bij Kiwa, Waterleiding Maatschappij Friesland en Waterschap Friesland onderzoek gedaan naar mogelijkheden om drinkwaterslib op een nuttige manier te kunnen toepassen, bijvoorbeeld door het aan te zuren [8]. Doordat er toch praktische problemen optraden met bv. schuimvorming, en op dat moment de prijzen van commerciële vlokmiddelen drastisch werden verlaagd, zijn deze projecten toen gestopt. Vanwege milieu-impact en nieuwe inzichten, en ervaringen die ondertussen zijn opgedaan met slibbehandeling in de mestverwerking, is besloten dit onderzoek weer nieuw leven in te blazen. De oplosbaarheid van zowel aluminium als ijzer neemt lineair toe met daling van de pH: hoe lager de pH, hoe meer vlokmiddel weer oplost. Doordat andere componenten, zoals NOM, ook kunnen oplossen, neemt de benodigde hoeveelheid zuur toe, en raakt het teruggewonnen vlokmiddel ook daarmee verontreinigd. Dit maakt het van groot belang optimale reactieomstandigheden te bepalen, om een economisch en technisch haalbaar hergebruik mogelijk te maken [5].

2.2 Samenstelling van drinkwaterslib

Op basis van literatuurgegevens komen deze Ahmad et al. [2, 3, 9] tot een gemiddelde samenstelling van drinkwaterslib als weergegeven in Tabel 2-2 en Tabel 2-3.

TABEL 2-2: GEMIDDELDE SAMENSTELLING VAN DRINKWATERSLIB, GEBASEERD OP LITERATUURGEGEVENS [3].

Parameter	Gemiddelde (%)
SiO ₂	10,9 – 64,3
Al ₂ O ₃	1,3 – 30,4
Fe ₂ O ₃	6,6 – 21,01
CaO	0,3 – 11,9
MgO	0 – 2,2
Na ₂ O	0 – 6,1
K ₂ O	0 – 5,4
P ₂ O ₅	0 – 9,4
TiO ₂	0 – 1,4
Massa -afname bij verhitting	0 – 30,7

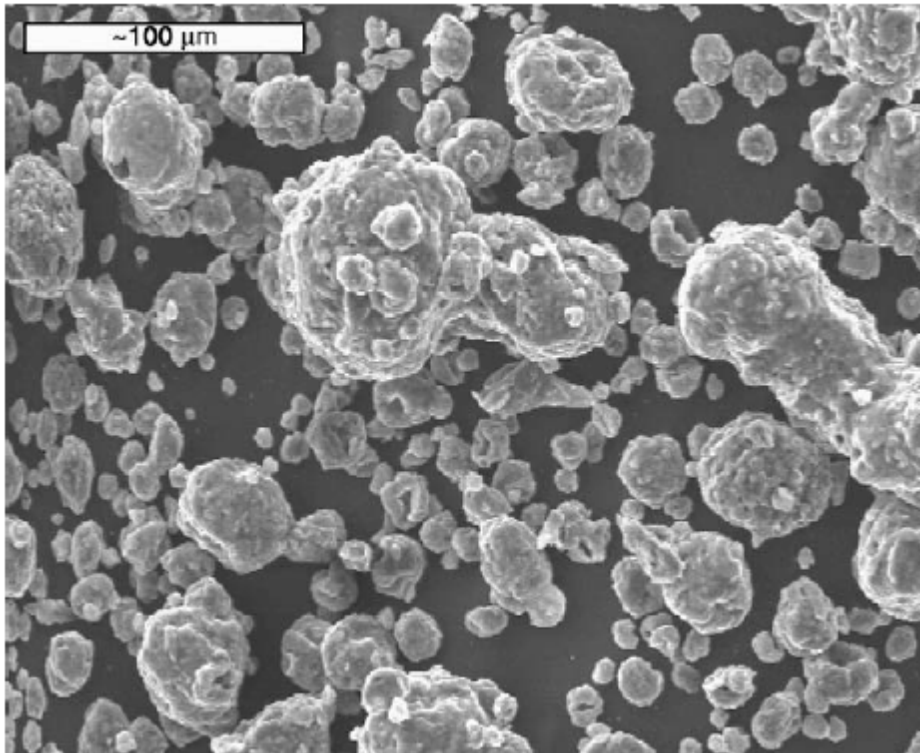
TABEL 2-3: ELEMENTAIRE SAMENSTELLING VAN ALUMINIUM- EN IJZERSLIB [3]

Parameter	eenheid	aluminiumslib	ijzerslib
pH		6,5 ± 0,3	7,0 ± 1,3
Total solids	mg/L	2.500 – 52.345	2.132 – 5.074
Al	mg/kg	118.77 ± 24.260	61.390 ± 35.920
Fe	mg/kg	37.000 ± 19.740	220.900 ± 32.200
Ca	mg/kg	10.360 ± 4299	nb
Mg	mg/kg	2.407 ± 572	nb
Na	mg/kg	355 ± 142	nb
K	mg/kg	3.547 ± 582	nb
S	mg/kg	6.763 ± 2.955	nb
Mn	mg/kg	2.998 ± 1.122	1.088 ± 178
Zn	mg/kg	98 ± 31	36 ± 4
Cu	mg/kg	624 ± 581	46 ± 12
Ni	mg/kg	28 ± 10	64 ± 14
Pb	mg/kg	22 ± 12	47 ± 1
Cr	mg/kg	20 ± 7	38 ± 4
Cd	mg/kg	0,12 ± 0,02	nb ⁷⁾
Hg	mg/kg	0,46	nb ⁷⁾

⁷⁾ Nb = niet bepaald

Over het algemeen is het vochtgehalte van het aldus verkregen slib ruim 80%. Componenten die vaak aangetroffen worden in dit slib zijn, naast Al_2O_3 en/of Fe_2O_3 afkomstig uit het coagulatiemiddel, SiO_2 , CaO , K_2O , MgO . De volgende componenten kwamen in het slib van Ghaziabad (India) ook voor, maar in lagere gehalten (< 1m%): Na_2O , TiO_2 , P_2O_5 , MnO en ZnO [2]. Spore-elementen die Ahmad et al. aantreffen waren Ba, Zr, Rb, Ce, Sr, Cu, Pb, Ni, Cr, Ga, As en Nb (in afnemende gehalten van ca. 750 tot 13 ppm).

Rodríguez, Ramírez [10] geven informatie over de samenstelling van Spaans drinkwaterslib. Ook hier zijn de voornaamste bestanddelen oxides van Si, Al, Ca en Fe, en bevat het materiaal ongeveer 1 m% Na_2O en P_2O_5 . Bij verhitting tot 1000°C nam de massa met ongeveer 22,7% af, door verdamping van water, maar ook door dehydroxylering van phyllosilicaten, en reacties van carbonaten en dergelijke. Alkanen en alkenen in het slib werden voornamelijk gekarakteriseerd als vetzuren met een ketenlengte van C_{12} tot C_{22} . De belangrijkste kristallijne fase in het materiaal bestond uit muscoviet ($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), maar 35,2% van het materiaal was amorf. Een SEM-afbeelding is weergegeven in Figuur 2-2.



FIGUUR 2-2: WEINIG KRISTALLIJNE DEELTJES IN GEATOMISEERD¹ SLIB (RODRÍGUEZ ET AL. 2010)

Volgens Dahhou et al. vormen zware metalen mogelijk een probleem voor het hergebruik van drinkwaterslib [11]. Ze kunnen complexen vormen met allerlei verbindingen, en hun mobiliteit is afhankelijk van bijvoorbeeld pH, temperatuur en redoxpotentiaal. Sharma, Ahmad en Dahhou et al. geven een overzicht van de concentraties metalen in het slib van drie Deense drinkwaterbedrijven (Thorsbro, Slangerup en Søndersø), en van de rioolwaterzuivering in Avedøre [3, 11, 12]. Bovendien hebben deze auteurs uitgerekend wat het in het slechtste geval zou betekenen voor de concentraties van deze metalen in het effluent of het slib van de RWZI, wanneer het slib van de drinkwaterbedrijven zou worden gebruikt in plaats van coagulatiemiddelen op de RWZI. Hierbij is aangenomen dat alle metalen ofwel in het effluent, ofwel in het slib terecht zouden komen. De resultaten hiervan zijn weergegeven in Tabel 2-4 en Tabel 2-5.

¹ "Atomization, which aims to obtain a semi-fine, highly fluid product with residual moisture of under 5%, consists in a rotary co-current system with a maximum evaporation capacity of 3000 kg/h." 10.

Rodríguez, N.H., S.M. Ramírez, M.T.B. Varela, M. Guillem, J. Puig, E. Larrotcha, and J. Flores, *Re-use of drinking water treatment plant (DWTP) sludge: Characterization and technological behaviour of cement mortars with atomized sludge additions*. Cement and Concrete Research, 2010. **40**(5): p. 778-786.

TABEL 2-4: METAALCONCENTRATIES IN HET SLIB VAN DE DRINKWATERBEDRIJVEN (THORSBRO, SLANGERUP EN SØNDERSØ), EN IN HET VERGISTE SLIB VAN EN HET IN EN EFFLUENT VAN RWZI AVEDØRE. DW = DROOG GEWICHT, DL = DETECTIELIMIET. DIKGEDRUKTE WAARDEN ZIJN HOGER DAN VOLGENS NORM TOEGESTAAN [12]

	Slib van drinkwaterbedrijven			RWZI Avedøre			normen	
	Thorsbro	Slangerup	Søndersø	Influent (µg/L)	Effluent (µg/L)	Ontwaterd slib (mg/kg dw)	Slib (mg/kg dw)	(zee)water (µg/L)
As	232	<DL	<DL	2,5	1,6	4,3	1000	0,11
Cd	8,9	5,9	0,6	0,3	0,19	2,6	0,8	0,2
Cr	0,8	<DL	<DL	39	3,6	32	100	3,4
Cu	16	<DL	19	10	6,4	370	1000	1,0
Ni	227	9,6	15	9,7	6,4	39	30	0,23
Pb	8,2	-	29	9,0	1,0	44	120	0,34
Zn	550	42,2	56	170	58	1100	4000	7,8

TABEL 2-5: WORST CASE SCENARIO'S WAT BETREFT METAALCONCENTRATIES IN HET EFFLUENT EN ONTWATERD SLIB VAN RWZI AVEDØRE, BIJ HERGEBRUIK VAN COAGULATIEMIDDEL UIT DRINKWATERSLIB. HIERBIJ IS AANGENOMEN DAT ALLE METALEN OFWEL IN HET EFFLUENT OFWEL IN HET SLIB TERECHTKOMEN [12]

	Water scenario			Slib scenario		
	Toename concentraties in effluent			Toename concentraties in ontwaterd slib		
	Thorsbro (%)	Slangerup (%)	Søndersø (%)	Thorsbro (%)	Slangerup (%)	Søndersø (%)
As	196	0	0	242	0	0
Cd	64	53	5	10	7	1
Cr	0	0	0	0	0	0
Cu	3	0	4	0	0	0
Ni	47	2	3	28	1	2
Pb	11	0	38	1	0	3
Zn	13	1	1	2	0	0

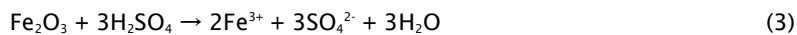
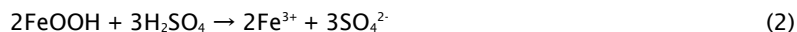
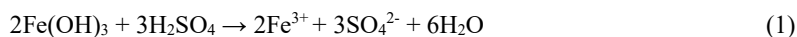
Uit deze gegevens blijkt dat voor As, Cd, Ni, Pb en Zn de gehalten >10% zouden kunnen toenemen, terwijl in het effluent de concentraties al hoger zijn dan eigenlijk is toegestaan.

2.3 Hergebruik als coagulatiemiddel

2.3.1 Extractie met behulp van zuur

Om aluminium uit drinkwaterslib terug te winnen kan vanwege het amfotere karakter van aluminium zowel zuur als base worden gebruikt. Aangezien bij hogere pH-waarden ook veel organische verbindingen worden opgelost, wordt eigenlijk altijd voor het zure proces gekozen. In het geval van ijzeroxides kan alleen een proces bij lage pH worden toegepast [13].

Voor het oplossen van ijzeroxides wordt meestal zwavelzuur gebruikt. De reacties die dan optreden zijn [12]:



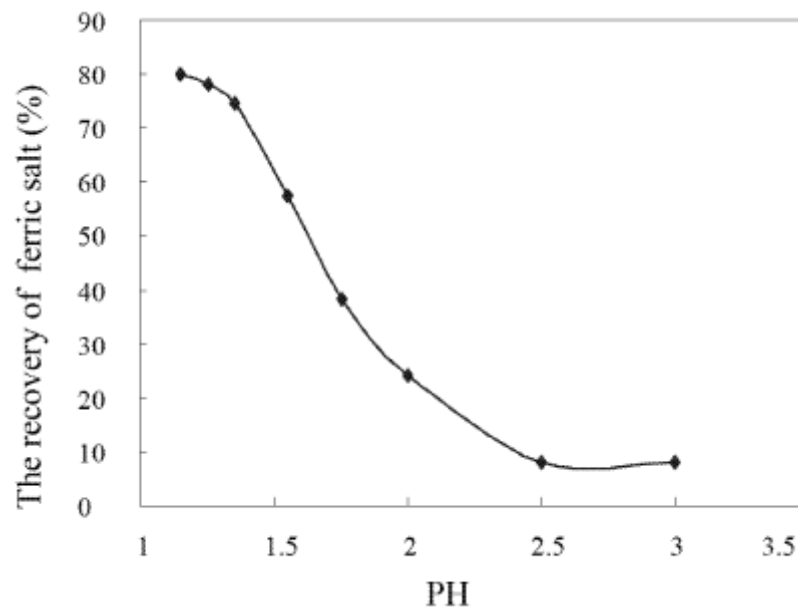
[14] rapporteren een optimale pH-waarde hiervoor van 1,5, waarbij het slib 30 minuten wordt gemengd met het zuur. Volgens deze auteurs is het gebruik van zwavelzuur hiervoor economisch voordeliger dan het gebruik van zoutzuur. Er is relatief veel zuur nodig voor dit proces (540-590% meer dan op grond van de stoichiometrie zou worden verwacht), omdat er tijdens het oplossen van het ijzer hydroxide vrijkomt, wat geneutraliseerd wordt door het zuur. De overmaat sulfaat die hierdoor wordt toegevoegd leidt tot de vorming van gips (CaSO_4)-neerslag. Ook [12] geven aan dat er meer zuur nodig is dan stoichiometrisch zou worden verwacht, en zij noemen ook reacties met carbonaten en silicaten. Daarnaast wijzen deze auteurs op de mogelijkheid om zure bijproducten van industriële processen te gebruiken, waardoor zowel de voetafdruk kleiner wordt als de kosten verminderen. Volgens Keeley et al. [5] ligt de molaire verhouding zuur:metaal in de buurt van 2:1 vanwege de bufferende capaciteit van het slib, terwijl die stoichiometrisch 1,5:1 zou moeten zijn (zie vergelijking 1-3: in alle gevallen is de verhouding $\text{Fe} : \text{H}_2\text{SO}_4$ 1,5; indien HCl zou worden gebruikt, is die verhouding uiteraard 1:3). In de literatuur worden optimale pH-waarden van 2,5 genoemd voor aluminiumslib [3]. Coagulatie met dit materiaal zou dan bij voorkeur bij een pH tussen 6,5 en 8,5 moeten plaatsvinden. Voor $\text{Fe}(\text{III})$ wordt een optimale coagulatie-pH van 6 aangegeven. Een combinatie van slib met vers ijzerchloride zou gunstig kunnen werken.

Parsons et al. [15] gingen uit van drinkwaterslib dat was ontstaan door toevoeging van ijzersulfaat of Ferral (en combinatie van 1% ijzersulfaat en 3% aluminiumsulfaat). Zij toonden aan dat ze met behulp van geconcentreerd zwavelzuur tot 350 mg ijzer konden winnen uit 5 g drinkwaterslib. Oplossingen met een gehalte tot 3500 mg/L ijzer konden op deze manier worden verkregen. Hoeveel terug gewonnen kon worden was afhankelijk van het type zuur dat werd gebruikt en de contacttijd (in dit onderzoek werd de oplossing gedurende 15 minuten bij 300 rpm geroerd). Toevoeging van 4 ml geconcentreerd zwavelzuur aan 5 g slib leverde een opbrengst op van 48% van het ijzer, terwijl bij toevoeging van 40 ml geconcentreerd zwavelzuur de maximale opbrengst werd gerealiseerd. Hiervoor was volgens literatuurgegevens een pH-waarde tussen 1 en 3 nodig, maar Parsons et al. vonden een optimum bij $\text{pH} = 0,5$, met een contacttijd van minstens 12 uur. Door de pH van het slib te verlagen naar 5 kwam er water vrij uit het slib. Bij verdere verlaging van de pH bleek metaalhydroxide in oplossing te gaan, waardoor nog meer water vrijkwam uit het slib. De tijd die nodig was om het slib te ontwateren werd hierdoor verkort van ruim 400 s naar ongeveer 80 s.

Deze auteurs stelden wel vast dat het gerecirculeerde ijzer minder goed functioneerde op het gebied van de verwijdering van zwevende stof en fosfor, en de verlaging van de COD. als coagulatiemiddel, dan vers ijzerzout. Zij gaven aan dat de prestaties van het materiaal mogelijk verbeterd zouden kunnen worden door de ijzeroplossing eerst te neutraliseren, en/of ze te mengen met commercieel coagulatiemiddel. Als mogelijke oorzaak van het slechter functioneren gaven de auteurs ook aan dat het ijzergehalte lager was dan bij commerciële vlokmiddelen.

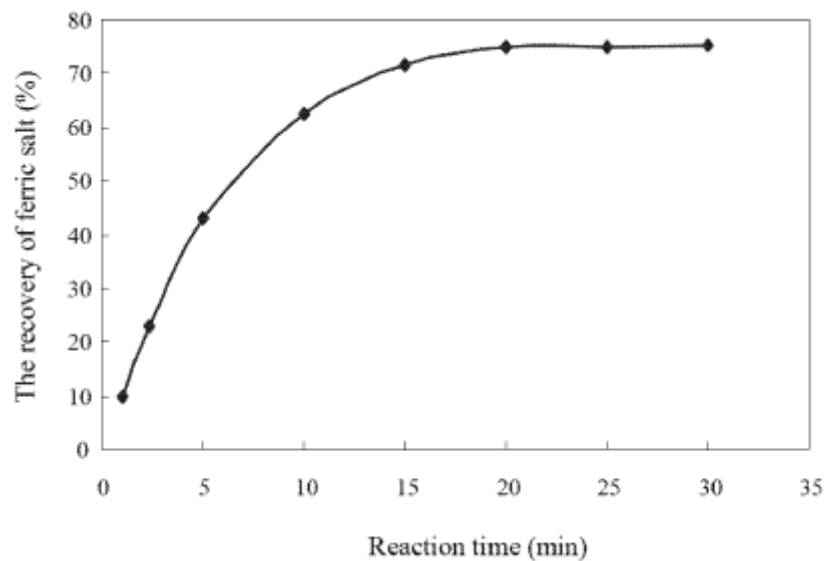
Sharma et al. [12] stelden ook vast dat de optimale pH voor het terugwinnen van ijzer uit drinkwaterslib 0,5 is, en dat ongeveer 0,5 g Fe per gram droge stof kon worden teruggewonnen (het slib bevatte 0,37 – 0,6 g Fe per gram droge stof).

Deze resultaten zijn in overeenstemming met die van [16] op basis van slib uit de pulpindustrie, zoals blijkt uit Figuur 2-3.



FIGUUR 2-3 EFFECT VAN PH OP TERUGWINNING VAN $Fe(III)$ UIT AFVALWATER VAN DE BAGASSE-PULPINDUSTRIE [16]

Wel bleek in deze experimenten dat bij lagere pH ook meer verontreinigingen oplossen. Volgens deze auteurs was de optimum pH-waarde 1,35, met een optimale reactietijd van ongeveer 20 minuten. Het effect van de reactietijd op het rendement van het terugwinnen van ijzer is weergegeven in Figuur 2-4.



FIGUUR 2-4:RENDEMENT VAN TERUGWINNEN VAN IJZER UIT SLIB UIT EEN BAGASSE PULPMOLEN [17]

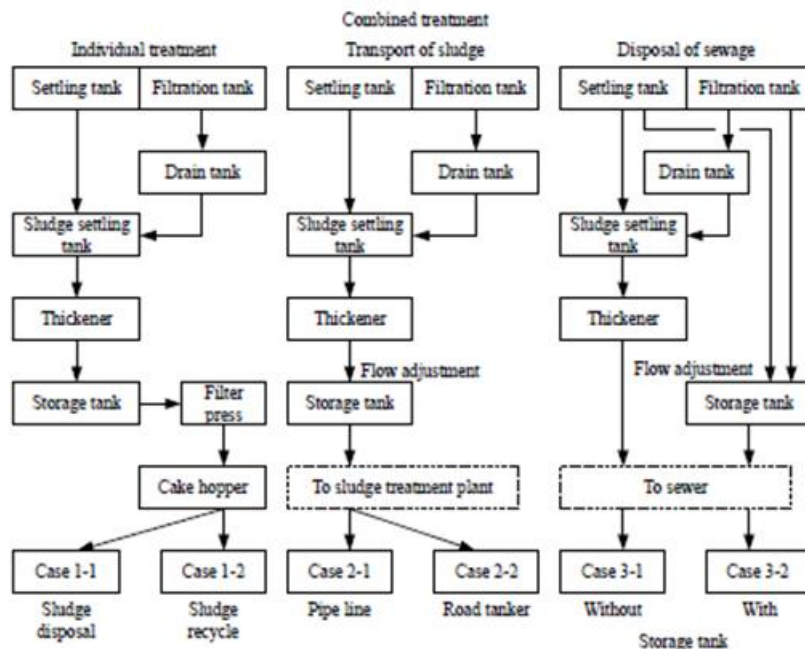
[18] hanteerden de volgende methode om ijzer vrij te maken uit drinkwaterslib:

1. Geconcentreerd zwavelzuur (>95%) werd toegevoegd aan bekken met slib tot een pH van 2.
2. De bekken werden met de hand geroerd en het geheel kon vervolgens gedurende 1 uur tot evenwicht komen.
3. Dit proces werd herhaald totdat een stabiele pH van 2 werd verkregen.
4. De vaste stof kon gedurende 24 uur neerslaan, waarna het supernatant werd gedecanteerd.
5. Tenslotte werd het ijzerzout via ultrafiltratie geïsoleerd uit de oplossing.

Het op deze manier teruggewonnen vlokmiddel kon worden gebruikt om de troebelheid van water te verlagen tot < 1 NTU (60-70% verlaging), hoewel vers ijzerzout iets betere resultaten leek te geven dan ijzerzout dat niet via UF was verkregen (geëxtraheerd ijzerzout gewonnen na UF gaf vergelijkbare resultaten als commercieel vlokmiddel). Het gerecyclede ijzerzout bleek 30-65% van het DOC van oppervlaktewater te kunnen verwijderen, tegenover een verwijdering van 60-85% door vers vlokmiddel. Dit heeft waarschijnlijk te maken met de aanwezigheid van DOC in het gerecyclede ijzerzout, aangezien hierdoor mogelijk minder negatieve oppervlaktelading beschikbaar was voor het DOC in het water. Door UF werd ook een substantieel deel hiervan verwijderd, wat kan verklaren waarom het materiaal dat op die manier werd teruggewonnen betere resultaten gaf.

Miyano-shita, Oda [19] beschrijven twee verschillende productielijnen voor hergebruik van ijzerzouten. In de ene lijn (het "individuele systeem") wordt het slib door het drinkwaterbedrijf zelf teruggewonnen, terwijl in de andere lijn slib van verschillende drinkwaterlocaties wordt verzameld en behandeld voor toepassing in afvalwaterbehandeling (het "gecombineerde systeem"). Uiteindelijk levert dit zes verschillende typen gerecyclede ijzervlokmiddel op, zoals weergegeven in Figuur 2-5. Uit berekeningen aan het systeem bleek dat de bouwkosten voor de gecombineerde installatie veel lager waren, maar de operationele kosten juist hoger. Dit laatste werd veroorzaakt door een soort rioolbelasting. De hoge kosten van het individuele systeem worden veroorzaakt door de noodzaak een

ontwateringsinstallatie te bouwen en een “cake hopper” te installeren. Daarnaast speelt arbeidsloon een belangrijke rol in de economische evaluatie van beide processen.



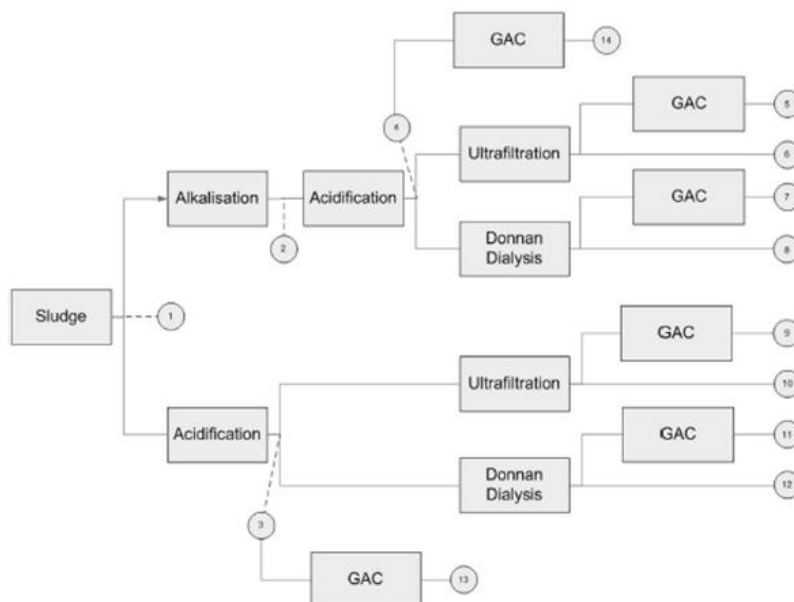
FIGUUR 2-5: TWEE VERSCHILLENDE PRODUCTIELIJNEN: INDIVIDUELE EN GECOMBINEERDE BEHANDELING, RESULTEREND IN ZES VERSCHILLENDE TYPEN GERECYCLED IJZERVLOKMIDDEL [19]

2.3.2 Voorbehandeling van slib en isolatie van gerecirculeerd vlokmiddel

Een manier om minder zuur te hoeven gebruiken is (een deel van) het Fe(III) te reduceren tot Fe(II) . Dit kan met behulp van natriumsulfide, waardoor een zuur : metaal verhouding van 1:1 mogelijk wordt. Dit proces is uitgebreid beschreven door Pigeon, Linstedt [20]. Het bleek wel nodig te zijn om de overmaat sulfide te verwijderen voordat het vlokmiddel kon worden hergebruikt, om te voorkomen dat er ijzersulfide werd gevormd. Vanwege de kosten voor Na_2S nemen de totale kosten voor het proces wel toe. Een voordeel van het toepassen van een hogere pH is dat het overblijvende slib, na terugwinning van ijzer, in mindere mate geneutraliseerd hoeft te worden, om lekkage van componenten uit dit slib na storten te voorkomen.

Een mogelijkheid om zuiverder vlokmiddel te verkrijgen is het slib eerst te behandelen met NaOH bij een pH van 12 (24 uur), waarbij regelmatig NaOH wordt toegevoegd om de pH op 12 te houden [21]. Hiervoor werd 1 kg slib in 10 L demiwater genomen. Via filtratie over een glasfilter met poriegrootte 1,2 mm werd de vaste stof afgevangen, die vervolgens werd gewassen met 1 L demiwater, en daarna behandeld met 1 L 5 molair H_2SO_4 gedurende 24 uur. Daarna werd het geheel met 10 L demiwater verdund [21]. Het aldus verkregen slib werd vergeleken met slib dat direct met een 18 molair H_2SO_4 -oplossing op pH 2 was gebracht, en daarna 24 uur gemengd. Met behulp van een UF membraan (een 2 kDa polyethersulfon membraan) werd het gerecirculeerde materiaal verkregen. Het eerst met loog behandelde materiaal bevatte 61 mg DOC/L tegenover 143 mg/L in het alleen met zuur behandelde materiaal. Daar stond wel tegenover dat het extract 47% minder ijzer bevatte, waardoor uiteindelijk de winst van een extra processtap met loog vrij klein was. Dit kan niet

veroorzaakt zijn door oplossen van ijzer bij pH 12, dus waarschijnlijk is de verklaring de vorming van ijzercomplexen met DOC en verlies van colloïdale ijzerhydroxidedeeltjes. Een schematische weergave van dit onderzoek is te zien in Figuur 2-6.



FIGUUR 2-6: BEHANDELING VAN SLIB MET ZWAVELZUUR OF MET ACHTEREENVOLGENS LOOG EN ZWAVELZUUR VOOR HET TERUGWINNEN VAN VLOKMIDDELEN [21]

De resultaten die met deze opstelling voor ijzer- en DOC-gehalten werden verkregen zijn weergegeven in Tabel 2-6.

TABEL 2-6: IJZER- EN DOC-GEHALTES VAN MONSTERS GENOMEN IN BOVENGENOEMDE MONSTERPUNTEN [21]

monster		Fe (mg/L)	DOC (mg/L)
1	Fe(III)-houdend slib in water	144	270
2	Fe(III)-houdend slib in oplossing met pH 12	1094	1686
3	Fe(III)-houdend slib in oplossing met pH 2	1847	143
4	Eerst met NaOH, daarna met H ₂ SO ₄ behandeld slib	874	61
5	Eerst met NaOH, daarna met H ₂ SO ₄ behandeld slib, na UF en GAC	823	2
6	Eerst met NaOH, daarna met H ₂ SO ₄ behandeld slib, na UF	855	42
7	Eerst met NaOH, daarna met H ₂ SO ₄ behandeld slib, na donnan dialyse en GAC	1072	2
8	Eerst met NaOH, daarna met H ₂ SO ₄ behandeld slib, na donnan dialyse	1056	4
9	Met H ₂ SO ₄ behandeld slib, na UF en GAC	1267	3
10	Met H ₂ SO ₄ behandeld slib, na UF	1285	91
11	Met H ₂ SO ₄ behandeld slib, na donnan dialyse en GAC	2536	13
12	Met H ₂ SO ₄ behandeld slib, na donnan dialyse	2555	29
13	Met H ₂ SO ₄ behandeld slib, na GAC	676	6
14	Eerst met NaOH, daarna met H ₂ SO ₄ behandeld slib, na GAC	898	1

Uit deze tabel blijkt ook dat isolatie van het vlokmiddel met behulp van UF (monsters 5, 6, 9 en 10) of donnanodialyse (monsters 7, 8, 11 en 12), en eventueel nabehandeling met granulaire actieve kool (GAC), leidt tot significant lagere DOC-gehalten. Overigens bleek later dat poederkool (PAC) effectiever is dan GAC in dit proces. Een nadeel van het proces met eerst NaOH gevolgd door H_2SO_4 is dat het materiaal vrij veel natrium kan bevatten.

2.3.3 Haalbaarheid van gerecirculeerd vlokmiddel

In het onderzoek dat ongeveer twintig jaar geleden bij KWR is uitgevoerd werd een tegenstroom extractie voor het oplossen van ijzerhoudend slib van oppervlaktewaterbedrijven ontwikkeld [22]. Het was daarbij mogelijk eventueel arseen te concentreren in één bepaalde fractie, waardoor het verkregen ijzerchloride weinig arseen bleek te bevatten (ca. 0,4 mg/kg). Naarmate het slib ouder was bleek het lastiger te zijn het op te lossen. Het zuur moest dan langer in contact worden gebracht met het slib. Dit zou te maken kunnen hebben met kristallisatie van het ijzer(hydr)oxide tot goethiet, want uit ander onderzoek is inmiddels gebleken dat naarmate het waterijzer ouder is, er meer amorf materiaal gekristalliseerd is [23]. Goethiet heeft een aanzienlijk kleiner specifiek oppervlak dan amorf materiaal, wat waarschijnlijk verklaart waarom een langere reactietijd nodig was. Uiteindelijk werd het aangezuurde slib door middel van centrifugeren gescheiden in een vaste fractie en een vloeistoffractie, waarbij die laatste het teruggewonnen vlokmiddel bevatte. Bij een verhouding van drie mol zuur op één mol ijzer bleek het slib van grondwaterlocaties beter op te lossen dan dat van oppervlaktewaterlocaties. Hoe minder sterk het zuur was des te meer ervan toegevoegd moest worden. Het oplossen van het ijzer verliep dan vaak echter niet snel genoeg. Het bleek mogelijk te zijn al het ijzer uit het slib op te lossen. In een rapport van van den Aker wordt echter aangegeven dat slib van oppervlaktewaterlocaties een hoger rendement opleverde [24]. Tijdens het proces konden echter twee problemen optreden:

1. Geleren van het ijzerchloride, door de overmaat zuur die werd toegevoegd (waardoor de pH < 0 daalde)
2. Een te lange reactietijd van het slib met het zuur, waarschijnlijk als gevolg van een te slechte menging.

Hoewel Heijman concludeerde dat het toepassen van aangezuurd slib waarschijnlijk economisch voordeliger zou zijn dan het toepassen van commercieel ijzerchloride [8], concludeerde van den Aker dat het proces waarschijnlijk te duur zou zijn voor praktische toepassingen.

Indien de samenstelling van het slib gemonitord kan worden, is het wellicht mogelijk om, afhankelijk hiervan, het slib wel of niet te regenereren. Hiermee kan de technische haalbaarheid van hergebruik worden vergroot.

De prijs van zoutzuur op de markt is afhankelijk van de chloorprijs. De kosten voor zwavelzuur bedragen meestal 30-60% van de kosten voor vers aluminiumvlokmiddel, en >60% van de kosten voor vers ijzerzout. Een berekening van de kosten voor zuur en commercieel vlokmiddel in deze studie is gegeven in hoofdstuk 6.

Of grootschalig hergebruik van ijzervlokmiddelen in de praktijk mogelijk is hangt af van zowel regelgeving (welke verontreinigingen in het vlokmiddel zijn acceptabel voor welke toepassing) als kosten. Een overzicht van de verschillende technieken en een SWOT-analyse hiervan, zoals beschreven door Keeley et al. is weergegeven in Bijlage II.

2.4 Isolatie van teruggewonnen ijzerzouten

Hoewel het mogelijk is een aangezuurde oplossing van waterijzer direct als vlokmiddel toe te passen, is er in de literatuur ook veel aandacht besteed aan verschillende isolatiemogelijkheden. Een deel daarvan (UV, GAC, Donnan dialyse) is in paragraaf 2.3 kort ter sprake gekomen, maar er zijn meer voorbeelden beschreven.

De simpelste methode om ijzerzouten opnieuw te kunnen gebruiken, is ze oplossen in een zure oplossing, en vervolgens via filtratie of precipitatie de vloeistoffase te isoleren. Membraanfiltratie blijkt echter vaak effectiever te zijn. Uit onderzoek van Keeley et al. [5, 18] bleek dat teruggewonnen ijzerzouten effectievere vlokmiddelen vormden als ze door middel van ultrafiltratie waren geïsoleerd. Membranen met een Molecular Weight Cut Off (MWCO) van 10 kDa gaven een permeatie van aluminium van meer dan 90%, en hielden 50-66% van het TOC tegen. Bij een MWCO van 5 kDa werd 55-65% van het aluminium teruggewonnen, en COD voor 80% tegengehouden. Toepassing van UF membranen geeft enkele nadelen, zoals vervuiling van de membranen, een beperkte selectiviteit voor ijzer ten opzichte van aanwezige verontreinigingen, en een relatief hoog energieverbruik. !@\$

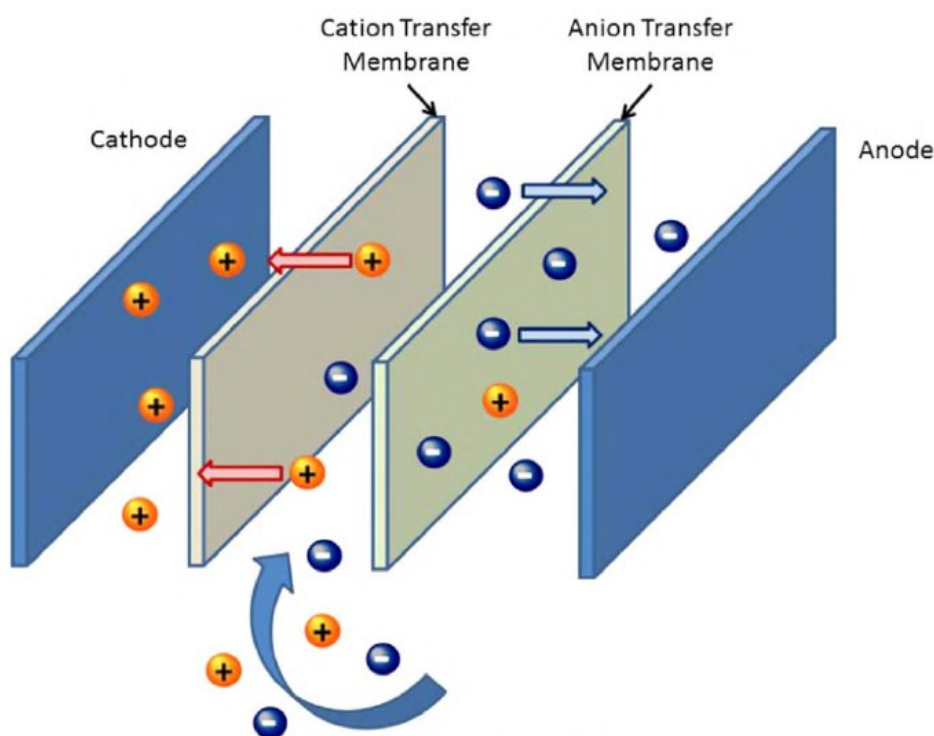
Een praktisch proces is waarschijnlijk het "Donnan Membraanproces" of "Donnan Dialyse" [25]. Hierbij wordt het proces gedreven door een elektrochemische potentiaalgradient over een semipermeabel ionenwisselingsmembraan. Het voordeel hiervan is volgens de auteurs dat het proces in theorie niet gevoelig zou moeten zijn voor vervuiling door fijne deeltjes en/of grote moleculen. Inderdaad bleek het bijvoorbeeld geen verschil te maken of ijzer of aluminium geïsoleerd moest worden, terwijl aluminium een "hard kation" is en Fe(III) een transitietaal-kation. De ionen werden allebei op basis van hun lading afgescheiden, ondanks hun chemische verschillen. Organische verbindingen en mono- en divalente metalen worden tegengehouden. Doordat de elektrochemische potentiaal de drijvende kracht geeft, kunnen metaalionen tegen hun concentratiegradiënt in worden getransporteerd. Nadelen van deze techniek zijn volgens de auteurs de diffusietijd (24 uur) en het benodigde membraanoppervlak, waardoor de financiële haalbaarheid twijfelachtig is. De afvalstroom van het Donnanproces heeft een lage pH. Mogelijk zijn selectieve adsorbentia voor NOM-anionen nodig om het product voldoende zuiver te krijgen. Hoewel dit het proces ingewikkelder maakt, is het NOM-gehalte dat moet worden verwijderd kleiner dan het ijzergehalte van de oplossing, waardoor regeneratie van deze hars minder vaak nodig is.

"Liquid Ion Exchange" (LIE) is ook beschreven voor de isolatie van ijzerzouten uit een zure oplossing [5]. Het zure slibmengsel wordt dan eerste gemengd met een organisch oplosbare extractievloeistof, die de metalen absorbeert door middel van de vorming van organische metaalcomplexen. Vervolgens wordt deze oplossing opgelost in een organische hydrofoob oplosmiddel als kerosine, en uit het restant van het slib verwijderd. De aldus verkregen organische oplossing wordt nu gemengd met een oplossing die het zuur eruit kan strippen, waardoor zowel het ijzerzout als de extractievloeistof terug worden gewonnen. Op deze manier kan >90% van het aluminium uit een slib worden teruggewonnen. Een nadeel van deze techniek is dat een deel van de organische oplossingen in het vlokmiddel terecht kunnen komen, waardoor de kleur en smaak van het water kunnen worden aangetast (en bovendien wellicht meer desinfectiebijproducten gevormd zouden kunnen worden).

Vandaar dat vaste ionenwisselingsmedia praktischer toepasbaar lijken te zijn dan LIE. Selectieve adsorptie van de metalen uit de zure oplossing, waarbij de anionische verontreinigingen achterblijven, of andersom, selectieve verwijdering van de anionen (DOC), waarbij de kationen achterblijven in oplossing, is mogelijk. Regeneratie van de ionenwisselaarshars kan ter plekke plaatsvinden, bijvoorbeeld met NaOH. Dit vereist wel weer een extra pH-aanpassing en toevoeging van extra chemicaliën, en leidt dus tot hogere

kosten. De technische uitvoering kan variëren van een kolomproces tot een soort lopende band, waarmee tegelijkertijd belading en strippen van de resin kunnen plaatsvinden. De relatieve concentratie van metaal ten opzichte van anionische verontreinigingen bepaalt welke techniek het meest praktisch is. Wel moet hierbij in het oog worden gehouden dat de gebruikte chemicaliën hergebruik van het ijzer niet in de weg staan. Bovendien lijkt de techniek vooralsnog relatief duur voor grootschalige toepassingen.

Een techniek die zeker nog niet voor vlokmiddelen in de praktijk is toegepast is electrodialyse (ED), maar in principe zou deze techniek ook geschikt kunnen zijn [26]. Het is wel mogelijk dat fouling met organische verbindingen en scaling van de anode door bijvoorbeeld aluminiumhydroxide het proces bemoeilijken. Balcik-Canbolat, Sengezer [27] hebben ED toegepast om zouten terug te winnen uit RO-concentraat. Op die manier konden schoon water en vast slib, met daarin de zouten, worden verkregen. Marder, Bittencourt [28] pasten met succes ED toe voor de isolatie van natriummolybdaat (Na_2MoO_4) uit water. Millar, Couperthwaite [29] vergeleken diverse ED-technieken (electrodialyse, electrodialyse reversal (EDR), en bipolaire membraanelectrodialyse (BMED)) voor de zuivering van water met een hoge zoutconcentratie, dat vrijkomt bij de winning van steenkoolgas. **Error! Reference source not found.** geeft een schematische weergave van het electrodialyseproces.

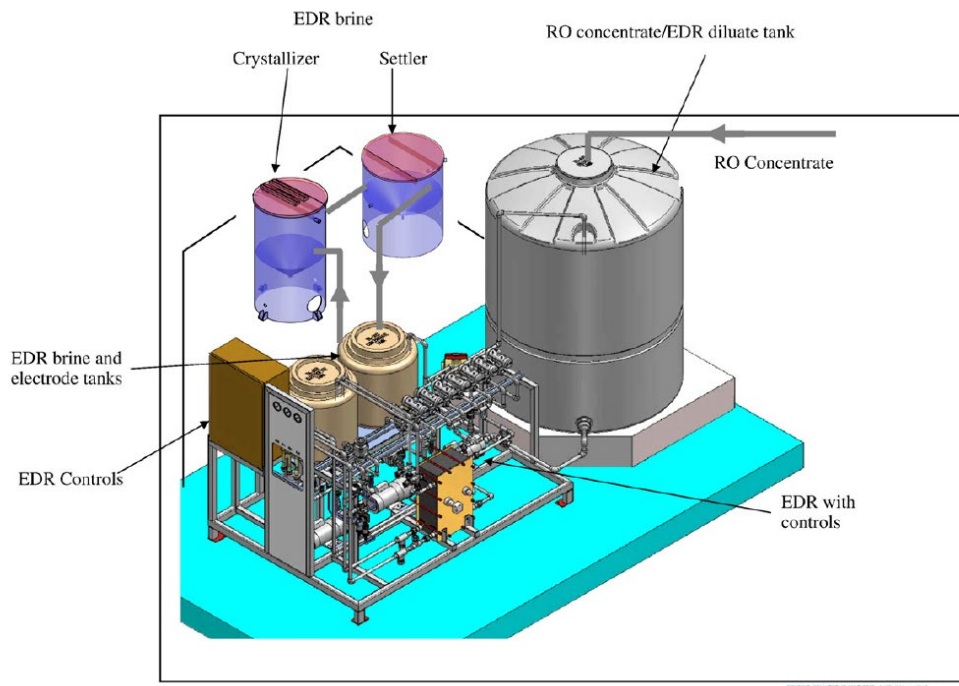


FIGUUR 2-7: SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN HET ELEKTRODIALYSEPROCES [29]

Het principe is gebaseerd op de selectieve beweging van ionen in oplossing onder invloed van een elektrisch veld. De installatie bestaat uit een aantal cellen die gevormd worden kationen- en anionen-uitwisselings membranen geplaatst tussen een kathode en een anode. EDR werkt in principe hetzelfde als ED, met dit verschil dat af en toe de polariteit en celfuncties worden omgekeerd. Op deze manier kunnen “scaling” en “fouling” worden tegengegaan. Bij BMED worden ionselectieve bipolaire membranen toegepast.

Korngold, Aronov [30] pasten ED toe om CaSO_4 in brijn te concentreren, zonder dat het op de membranen zou neerslaan. Het energieverbruik bij een concentratieverhoging van 0,2-2% naar 12-20% bleek ongeveer 1-7 kWh/m³ te zijn (bij verdamping zou hiervoor circa 25

kWh/m³ nodig zijn). De elektrische efficiëntie neemt echter af bij toenemende calciumsulfaatconcentraties (door verdunning in de diluatkamers neemt het geleidingsvermogen af, waardoor de weerstand van de cel toeneemt), en dan slaat het zout ook op de membranen neer. Dit laatste kan worden voorkomen door het water voor te behandelen, waarbij het CaSO₄ voor de ED-eenheid wordt neergeslagen. Een andere methode om dit probleem met neerslag te voorkomen, wordt beschreven door Oren, Korngold [31], die EDR toepasten op RO concentraat van brak water (zie Figuur 2-8). Toch traden ook hier problemen op met de neerslag van silica.



FIGUUR 2-8: EDR OPSTELLING [31]

Morillo, Usero [32] geven een overzicht van verschillende technieken, die kunnen worden gebruikt om RO-concentraat op grote schaal verder te concentreren. Een overzicht van verschillende technieken, waaronder ED, is gegeven in Figuur 2-9. Ook Kim [33] geeft een overzicht van ontzoutingstechnieken, waaronder ED. Hij geeft eveneens aan dat fouling en scaling grootschalige toepassingen van ED vaak nog in de weg staan, en dat het een relatief duur proces is. Indien uit het huidige project zou blijken dat een isolatiemethode wenselijk of nodig, is onderzoek naar deze technieken aan te raden zijn.

Naast toepassing van ED voor het concentreren c.q. terugwinnen van ijzerzouten, zou ED mogelijk ook kunnen worden ingezet voor het terugwinnen van zuren.

Table 5
Comparison of methods.

Technology	Development status	Technical observations	Economic observations
Evaporation ponds	Industrial scale	Large extents of land. Simple operation Possible contamination of groundwater	Possibility of salts recovery. Low economic cost
WAIV technology	Pilot plant scale	Large extents of land Possible contamination of groundwater	Possibility of salt recovery Low economic cost
Evaporation and crystallization systems	Industrial scale	50 to 90% higher evaporation rate than evaporation ponds Technology available	High capital and operating costs
Membrane distillation	Pilot plant scale	More development needed to reduce energy use Technically feasible for treating brine from desalination plants Possible problems with scaling caused by precipitation of salts on membranes	Promising technology for brine management Can be coupled to residual heat (available in industrialized countries) Higher energy consumption relative to energy use of reverse osmosis, but less than traditional evaporation and crystallization systems The energy cost is affordable with energy recovery systems
Two-stage reverse osmosis	Industrial scale	Technology available Increase water recovery	High reagent dosage that considerably increases process cost
Closed circuit desalination	Industrial scale	Technology available Increase water recovery	Higher capital costs due to smaller permeate flow for the same membrane area
Forward osmosis	Pilot plant scale. Extensive research experience	Simple technology. Recycles 76% of water when coupled with reverse osmosis systems Precipitation of salts on membranes diminishes flow. More development needed in membrane technology	Low energy requirements as compared to other technologies
Electrodialysis	Industrial scale	Problems with precipitation on the electrodialysis membrane More than 10% of salinity could be achieved in concentrated brine.	Electric energy use is 7–8 kWh/m ³ of concentrated brine from RO.
SAL-PROC process	Patented. Not tested at industrial scale	Simple technology based on chemical precipitation reactions	Recovers commercial salts Studies show it is economically feasible for brackish inland waters.
ZDD technology	Patented for sea and brackish water	All the processes included in the technology are currently available. Studies based on mathematical models and tests assert 76 to 100% water recovery.	Studies indicate it is economically feasible. Recovers commercial salts
Integrated processes	Pilot plant scale for seawater	Combine various available technologies Up to 95% water recovery	Salt production Asserts production of desalinated water with costs between 0.43 and \$0.71/m ³ Potential benefit for the chlor-alkali industry
Brine adaptation for chlor-alkali industry	Industrial scale	Simple, available technology Need to concentrate and eliminate divalent ions	
Metals recovery	Bench scale	Requires use of selective extraction methods	Elements like Rb, Cs and U are a potentially important benefit.

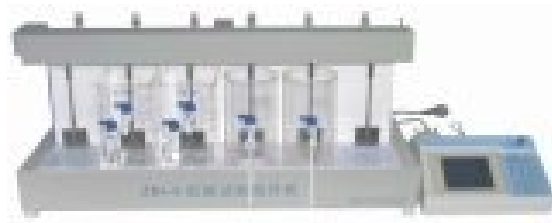
FIGUUR 2-9: VERGELIJKING VAN VERSCHILLENDE TECHNIEKEN OM RO-CONCENTRAAT VERDER TE BEHANDELEN [32]

2.5 Coagulatatie-experimenten op het laboratorium

Sharp, Jarvis [34] beschrijven een apparaat waarmee flocculatie-experimenten op labschaal kunnen worden uitgevoerd: de Phipps and Bird PB-900 six paddle jar tester (zie Figuur 2-10).

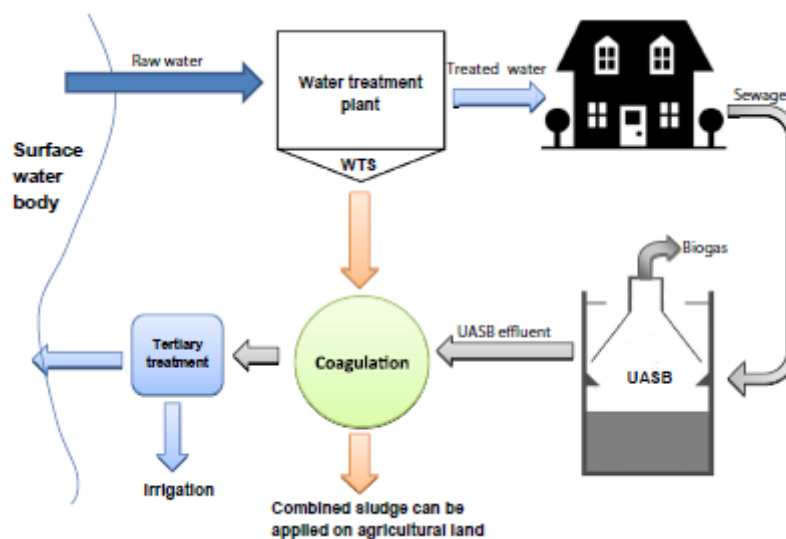


FIGUUR 2-10: PHIPPS AND BIRD PB-900 SIX PADDLE JAR TESTER [34]



FIGUUR 2-11: JAR TESTER VAN ZHONG-RUN JAR TEST INSTRUMENTS, CHINA [35]

Zhou et al. [35] gebruikten een apparaat van Zhong-Run Jar Test Instruments (zie figuur Figuur 2-11). Hierbij werd 1 L water in de bekken (volume 1,4 L) gebracht, en werden monsters 3 cm onder het wateroppervlak genomen. Na toevoeging van het vlokmiddel werd eerst bij 300 rpm geroerd, vervolgens gedurende 1 min. bij 120 rpm, daarna gedurende 15 min. bij 50 rpm, en tenslotte werd het mengsel 20 min. de tijd gegeven te bezinken. Nair and Ahammed [36] beschrijven coagulatie-experimenten, waarmee ze de effectiviteit van slib als vlokmiddel hebben vergeleken met die van vers materiaal. Ze gebruikten hiervoor een bekglasexperiment in een “six-beaker jar test apparatus” van DBK Instruments, Mumbai (India). Aan elke beker werd 500 mL effluent toegevoegd. Na toevoeging van het vlokmiddel wel het geheel gedurende twee minuten gemengd bij 100 rpm, gevolgd door 30 min. bij 20 rpm, waarna het geheel 30 min. de tijd kreeg voor precipitatie. De geteste parameters waren de hoeveelheden vlokmiddel c.q. uit slib teruggewonnen vlokmiddel, en de pH-waarde. De pH werd met behulp van 1 N HCl of 1 N NaOH op de gewenste waarde gebracht. Het droge slib dat voor deze testen werd gebruikt bevatte 112,4 mg Al/g droge stof, en 48,3 mg Fe/g droge stof. Het bleek dat de beste resultaten werden bereikt bij toepassing van een combinatie van zowel slib als vers vlokmiddel. Op basis van hun modelberekeningen bleek de optimale dosis 15 g slib en 4,2 mg vers Al-vlokmiddel per liter te zijn bij een pH van 9. De auteurs hebben een statistisch model gebruikt om te voorspellen wat de verwijderingsefficiëntie zou zijn. Hieruit volgde dat 72% COD en 88% troebelheidssvermindering gehaald zou worden, en in werkelijkheid werd respectievelijk 74% en 89% bereikt. Bovendien bleek dat 79% van het aanwezige fosfaat, 84% van de vaste deeltjes, 78% van het BOD en 99,7% van de aanwezige coliformbacteriën verwijderd werden. Een schematische weergave van de waterkringloop die deze auteurs beschrijven is weergegeven Figuur 2-12.



FIGUUR 2-12: KRINGLOOPLUITING, WAARBIJ HET SLIB DAT VRIJKOMT BIJ COAGULATIE OPNIEUW VOOR COAGULATIEDOELEINDEN WORDT GEBRUIKT [36].

[2] gebruikten met behulp van zuur teruggewonnen aluminiumvlokmiddel voor coagulatie-experimenten. De experimenten werden uitgevoerd op water van de Yamuna-rivier. De optimale condities voor de terugwinning van het vlokmiddel werden bepaald door de concentratie slib te variëren van 0,5 tot 3,5%. Hieraan werd zwavelzuur (met een normaliteit variërend van 0,5 tot 3,5) toegevoegd in hoeveelheden van 0,2 tot 1,2 ml/ml slib. De optimale omstandigheden bleken bereikt te worden als 1% slib werd aangezuurd met zwavelzuur tot een pH-waarde van 2,5. Indien meer alkalisch slib werd gebruikt moest de pH naar 1,5 worden verlaagd. Op deze manier werd alum verkregen met een gehalte van 1000 mg Al/L. Ook nu werd de effectiviteit met behulp van een bekerglastest bepaald, waarbij de dosis alum werd gevarieerd tussen 10 en 35 ml/L. De optimale werking werd verkregen bij de laagste dosis. Ook [21] beschrijven dergelijke bekerglasexperimenten om de effectiviteit van gerecirculeerd vlokmiddel te kunnen vergelijken met die van vers vlokmiddel, waarbij 800 – 2600 mg ijzer/L (en tot 91 mg DOC/L) werd toegevoegd.

[37] beschrijven bekerglasexperimenten om de fosfaatadsorptie in afvalwater door aangezuurd slib te bestuderen. Hiervoor werd de Fe(III) dosis gevarieerd van 0 – 50 mg/L. 1 L afvalwater werd gedurende één minuut bij 200 rpm ($G = 128 \text{ s}^{-1}$) geroerd, gevolgd door 15 min. bij 30 rpm ($G = 7,4 \text{ s}^{-1}$). Daarna vond gedurende 30 minuten precipitatie plaats.

2.6 Toepasbaarheid in de praktijk

In de jaren '70 en '80 van de vorige eeuw werd teruggewonnen vlokmiddel als een goede kwaliteit vlokmiddel beschouwd. In die tijd werd minder aandacht gegeven aan de vorming van desinfectiebijproducten bij gebruik van chloor. Sinds die tijd vindt men het echter belangrijk om de vorming daarvan te beperken, wat betekent dat de hoeveelheid organisch materiaal in water tot een minimum beperkt moet worden. Toch werd het hergebruik van vlokmiddelen ook in het verleden niet echt een groot succes, waarvoor twee redenen aan te wijzen waren [5]:

1. De onmogelijkheid om de variatie in de samenstelling van slib van waterbedrijven te controleren
2. De ophoping van onzuiverheden die oplossen in zuur, vooral mangaan.

De economische haalbaarheid van hergebruik neemt af als de transportafstanden toenemen. Voor toepassing in drinkwater is het, zoals hier boven al aangegeven, belangrijk te kunnen voorkomen dat DOC-gehalten in water toenemen. Van de andere kant betreft het hier wel organisch materiaal dat via coagulatie kan worden verwijderd, en het is dus aannemelijk dat ook bij hergebruik deze componenten weer neergeslagen zullen worden. In die zin is het belangrijkste nadeel van de aanwezigheid van deze stoffen waarschijnlijk dat meer materiaal gedoseerd moet worden, vanwege het lagere ijzergehalte. Terugwinning met behulp van zwavelzuur is goedkoper dan met behulp van andere zuren. Hoe lager de pH, hoe beter de ijzerzouten oplossen, maar bij $\text{pH} < 1$ nemen de kosten voor het zuur exponentieel toe, terwijl ook meer organisch materiaal oplost. Daarom raden Keeley et al. een optimale pH tussen 2 en 4 aan.

Feralco heeft een proces voor het terugwinnen van vlokmiddelen geïmplementeerd:

WO 2005/037714 A1

EP 1507745 A0

WO 03/099728

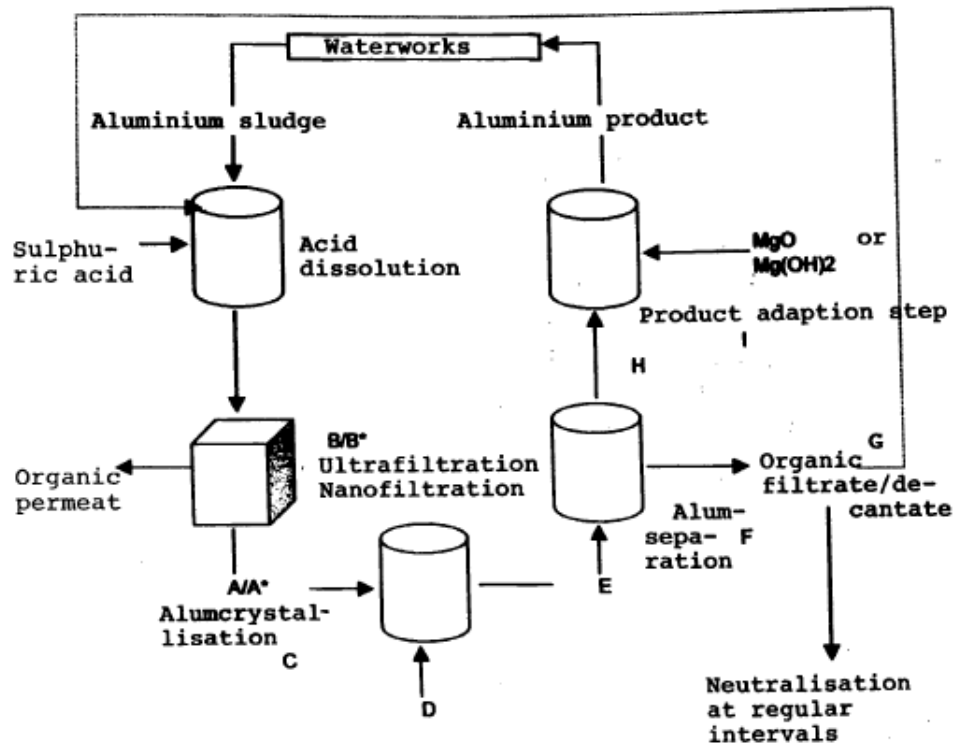
WO 2012/146324

EP 1507745 B1

Hierbij wordt slib behandeld met zuur (bij voorkeur H_2SO_4) bij een $\text{pH} < 3,5$ en een verhoogde temperatuur (ca. 100°C , bij voorkeur tussen 80 en 90°C). Eventueel kan aan dit mengsel een oxidator (als H_2O_2) worden toegevoegd, om zoveel mogelijk Fe(II) ook nog in Fe(III) om te zetten. Op deze manier kan 90% van het ijzer worden teruggewonnen.

Het verkregen mengsel wordt met behulp van MF of UF gefiltreerd, en het permeaat bevat dan het vlokmiddel. Dit kan vervolgens worden geconcentreerd door het permeaat te filtreren met behulp van NF/RO, waarbij het vlokmiddel in het concentraat terecht komt. Hieraan wordt dan sulfaat toegevoegd (bijvoorbeeld K_2SO_4 , Na_2SO_4 of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$). De pH kan met KOH, NaOH, Na_2CO_3 enz. op de goede waarde worden gebracht.

Een afbeelding van het processchema is weergegeven in Figuur 2-13.



FIGUUR 2-13: PROCESSCHEMA VOLGENS WO 2005/037714 A1

Eerder onderzoek in Nederland is voornamelijk gestopt vanwege een significante prijsdaling van commerciële vlokmiddelen, waardoor het proces economisch niet meer interessant was. Inmiddels is de prijs van commerciële vlokmiddelen toegenomen (zie ook hoofdstuk 6). Bovendien is er veel ervaring opgedaan met het toepassen van aangezuurde oplossingen van waterijzer in de mestverwerking, waardoor de verwachting was dat eerdere technische problemen, zoals de vorming van schuim en gips, nu beter op te lossen zouden zijn. Daarnaast bleek uit een LCA-studie dat vlokmiddel dat uit waterijzer wordt geëxtraheerd een significant kleinere milieu-impact heeft dan commerciële vlokmiddelen. Om deze redenen is besloten in het kader van het TKI Topsector Water Programma dit project uit te voeren.

3 Laboratoriumexperimenten

3.1 Opzet experimenten

In deze experimenten werden de volgende factoren en hun effect op de extractie van ijzer en de samenstelling van het extract bestudeerd:

- Het effect van het type slib. Vijf verschillende typen werden in dit onderzoek gebruikt: slib van Ossendrecht, Juliana, Loenderveen, Grubbenvorst en Noardburgum. Gegevens over de samenstelling van deze soorten slib zijn weergegeven in Tabel 3-1. De parameters ijzer, TOC, aluminium, barium, calcium en mangaan werden in deze typen slib bepaald.
- Het effect van het type zuur. Hiervoor werden zuren gebruikt die als bijproduct in de industrie vrijkomen, omdat daardoor de milieu-impact van het gehele proces significant lager is dan wanneer “nieuw geproduceerde” zuren zouden worden gebruikt (zie Bijlage III). De zuren die werden gebruikt zijn geleverd door Feralco. Het betrof 96% en circa 68% H_2SO_4 en circa 33% HCl. Experimenten werden uitgevoerd door een bepaalde hoeveelheid slib aan te vullen met ongeveer 200 ml water, en daarin met behulp van het zuur de pH te verlagen tot de gewenste waarde.
- Effect van ontsluitingsmethode. In de meeste gevallen werd het slibmengsel gedurende 20 minuten bij een bepaalde pH-waarde geroerd. Aangezien de ijzeropbrengst bij de eerste experimenten (met slib van Ossendrecht en WP Juliana) lager was dan verwacht, is geprobeerd die opbrengst te verhogen door ofwel een langere periode aan te houden (24 uur in plaats van 20 min.), ofwel het slib te behandelen met ultrasone trillingen.

Hierbij is gekeken naar de volgende parameters:

- Hoeveelheid ijzer die geëxtraheerd kan worden uit het slib.
- Percentage andere componenten die geëxtraheerd worden.
- Percentage “verontreiniging” in het geëxtraheerde materiaal
- Schuimvorming tijdens hydrolyse

Vervolgens is voor twee typen slib, van Grubbenvorst en van Loenderveen, het effect op de coagulatie van water uit die omgeving bestudeerd. Dat betekent dat het geëxtraheerde slib van Grubbenvorst is getest voor coagulatie van drinkwater van productiebedrijf Heel van WML, en dat het geëxtraheerde slib van Loenderveen is ingezet voor coagulatie (waarbij de parameters ijzer-, TOC-, mangaan- en fosfaatgehalte en troebelheid in drinkwater zijn bestudeerd) en fosfaatverwijdering in influent afvalwater van de Brabantse Delta.

3.2 Praktische uitvoering van testen

3.2.1 Extractietesten

Er werden vijf typen slib onderzocht, waarvan de samenstelling is weergegeven in Tabel 3-1.

TABEL 3-1: SAMENSTELLING VAN VIJF TYPEN SLIB

Slib	waterbedrijf	Droge stof (%)	Al (mg/kg ds)	As (ppm)	Ba (ppm)	Cd (ppm)	Ca (mg/kg ds)	Cr (ppm)	P2O5 (mg/kg ds)	Fe (mg/kg ds)	
Loenderveen	Waternet	10,6	2200	11	540	<0,2	33000	26	8600	400000	
Grubbenvorst	WML	14,2	7800	4	410	<0,2	35000	17	53000	450000	
Noordbergum	Vitens	16,3	84	4	680	<0,2	61000	<10	29000	380000	
Ossendrecht	Evides	14,2	2000	31	110	<0.20	8000	<10	9100	470000	
Prinses Juliana	PWN	57,4	2100	7,2	210	<0.20	40000	33	1500	260000	
		Co (mg/kg ds)	Cu (ppm)	Hg (ppm)	Pb (ppm)	Mg (mg/kg ds)	Mn (mg/kg ds)	Mo (ppm)	Ni (mg/kg ds)	Zn (mg/kg ds)	TOC (g/kg)
Loenderveen	Waternet	<3	6,5	0,59	12	400	450	<1,5	<4	61	91
Grubbenvorst	WML	<3	84	0,12	17	570	11000	<1,5	<4	40	60
Noordbergum	Vitens	<3	<5	0,06	12	850	3100	<1,5	<4	28	29
Ossendrecht	Evides	<3.0	<5.0	0,22	12	31	810	<1.5	<4	65	16
Prinses Juliana	PWN	13	17	0,09	10	1100	890	1,8	20	43	37

Deze experimenten zijn in eerste instantie in enkelvoud uitgevoerd. Later zijn deze testen met bepaalde typen slib (en onder gevarieerde condities) herhaald. Een bepaalde hoeveelheid slib werd afgewogen, hieraan werd water toegevoegd tot een totale massa van ongeveer 200 g, en vervolgens werd met behulp van een zuur de pH tot de gewenste waarde verlaagd. Het mengsel werd gedurende 20 minuten geroerd, waarna opnieuw de pH werd bepaald. Die bleek in veel gevallen niet gelijk te zijn gebleven tijdens het proces, zoals weergegeven in Tabel 3-2. Door verbruik van het zuur zou verwacht kunnen worden dat de pH tijdens het experiment zou stijgen, maar uit de metingen blijkt dat een (kleine) verlaging van de pH vaker voorkomt. Mogelijk wordt dit veroorzaakt door organische zuren uit het slib die in oplossing gaan. Bij Ossendrecht nam de pH inderdaad toe, en bij Juliana nam de pH zelfs significant toe van bv. 0,84 naar 0,33 naar (zie Tabel 3-2). Hierin lijkt ook het gebruikte type zuur een rol spelen. Ook de extraheerbaarheid van het ijzer hangt sterk af van het type slib.

TABEL 3-2: Praktische gegevens experimenten met diverse soorten slib

[illegible]

Voor de coagulatie-experimenten werd het extract van Grubbenvorst (voor coagulatie van ruwwater van pompstation Heel, uit het Lateraal Kanaal) of van Loenderveen (voor fosfaatverwijdering in het influent van RWZI Bath van Brabantse Delta) gebruikt. Deze extracten zijn verkregen door het slib bij pH = 1 te behandelen met 98% H₂SO₄. De samenstelling van het extract is weergegeven in Tabel 3-3.

TABEL 3-3: SAMENSTELLING VAN EXTRACT UIT SLIB VAN LOENDERVEEN EN GRUBBENVORST, VERKREGEN DOOR BEHANDELING MET 68% H₂SO₄ BIJ pH = 1. DIT SLIB IS GEBRUIKT VOOR COAGULATIE-EXPERIMENTEN

Slib	Totaal ijzer (mg/L)	Fe(II) (mg/L)
Grubbenvorst	20.220	400
Loenderveen	14.930	8030

3.2.2 Coagulatie-experimenten

De experimenten werden uitgevoerd in het bekerglasapparaat van KWR (zie Figuur 3-1).



FIGUUR 3-1: BEKERGLASAPPARAAT VOOR COAGULATIE-EXPERIMENTEN BIJ KWR

1,8 L water (influent drinkwater van pompstation Heel van WML (uit het Lateraal Kanaal) of van afvalwater van Brabantse Delta) werd in behandeling genomen. Voor de experimenten met water van WML werd hieraan 4 mg ijzer per L gedoseerd, ofwel uit commercieel FeCl₃ (wat WML zelf gebruikt), ofwel met 68% H₂SO₄ geëxtraheerd ijzersulfaat uit slib van Grubbenvorst. In eerste instantie werd FeCl₃ toegevoegd aan een monster van het water, om te zien wat het effect van de FeCl₃-toevoeging op de pH was, en hoeveel NaOH nodig was om dit te corrigeren. Bij de flocculatie-experimenten werd eerst het vlokmiddel, en daarna de benodigde hoeveelheid NaOH toegevoegd. Het is mogelijk dat de uiteindelijk gemeten pH-waarde dus iets afwijkt van wat de oorspronkelijke richtwaarde was.

Eerst werd het water gedurende 10 s bij 400 rpm geroerd, vervolgens werd gedurende 10 s bij hetzelfde toerental NaOH toegevoegd en gemengd, en daarna gedurende 10 s FeCl₃. Het toerental werd nu teruggebracht tot 70 rpm, waarbij gedurende 15 min. vlokvorming kon plaatsvinden. Vervolgens werd de roerder gedurende 60 min. uitgezet, en trad bezinking op.

Er werden oplossingen met een concentratie van 1 g Fe/L (FeCl_3 ofwel extract van Grubbenvorst, verdund tot deze concentratie) gebruikt, waarvan 7,2 ml gedoseerd. De temperatuur tijdens de experimenten bedroeg 18,5 °C.

Vergelijkbare experimenten werden uitgevoerd met influent afvalwater van Waterschap De Brabantse Delta. Hieraan wordt normaal gesproken FeSO_4 gedoseerd. Door beluchting wordt het Fe(II) omgezet in Fe(III). Bij het referentie-experiment met FeSO_4 werd de oplossing dan ook eerst gedurende 5 min. belucht.

Tijdens de tweede serie experimenten met slib van Grubbenvorst en water van Heel, die op dezelfde wijze als hierboven beschreven werden uitgevoerd, werden verschillende doseringen Fe (als extract) toegepast (0, 2, 4, 6 en 8 mg Fe/L).

Bij de tweede serie experimenten met water van WBD en geëxtraheerd slib uit Loenderveen werden verschillende hoeveelheden extract toegevoegd (zie Tabel 3-4). De pH werd na toevoegen van ijzer met behulp van NaOH op ongeveer 7,5 gebracht.

TABEL 3-4: OMSTANDIGHEDEN TIJDENS COAGULATIE-EXPERIMENTEN MET WATER VAN WBD EN EXTRACT VAN LOENDERVEEN

Experiment	Beschrijving	mg Fe	Voor beluchten pH	t = 0 min.		t = 30 min.	
				T (°C)	pH	T (°C)	pH
1	Water WBD	0	7,48	14,5	7,89	15,1	8,39
2	+ 1,16 ml $\text{FeSO}_4^{*)}$	40,4	7,54	14,5	7,79	15,7	8,43
3	+ 3.65 ml extract ^{**)}	30,3	7,46	16,1	7,20	17,0	8,12
4	+ 4.86 ml extract ^{**)}	40,3	7,46	16,5	7,12	17,2	8,38
5	+ 7.29 ml extract ^{**)}	60,5	7,46	16,9	7,00	17,4	8,41
6	+ 9,73 ml extract ^{**)}	80,8	7,48	17,3	6,73	17,8	8,28

*) 62,7 g Fe/L

**) 14,93 g Fe/L

3.2.3 Antischuimtesten

Bij het toevoegen van zuur aan slib kan er schuimvorming optreden wanneer het aanwezig carbonaat wordt omgezet in CO_2 . Dit kan vooral bij grootschalige processen praktische problemen veroorzaken, en daarom zijn enkele antischuimmiddelen (DCAM 205 SX en DCAM 03 NLD) getest, die bij pH = 1 een goede werking zouden moeten vertonen. Gedetailleerde informatie hierover is te vinden in Bijlage VII. Aangezien DCAM 03 NLD niet goed oplosbaar bleek te zijn in water, zijn de experimenten met slib alleen met DCAM 205 SC uitgevoerd.

Voor deze testen werd aan een bepaalde hoeveelheid slib antischuimmiddel toegevoegd, waarna het volume tot 200 ml werd aangevuld. Vervolgens werd een hoeveelheid zuur toegevoegd, en werden na 10 min. de pH en de temperatuur gemeten. Bovendien werd het totale volume van het mengsel in een bekersglas (inclusief schuim) op het oog bepaald. De hoeveelheid gevormd schuim werd berekend als het verschil tussen het oorspronkelijke volume en het volume na toedienen van het zuur.

Details van de experimenten zijn weergegeven in Tabel 3-5.

TABEL 3-5: UITVOERING VAN TESTEN MET ANTISCHUIMMIDDEL DCAM 205 SC; GEWENSTE pH = 1

Slib	Type zuur	% droge stof	Slib (g)	DCAM (mg/L)	Aangevuld met mQ tot		Zuur (ml)	pH	T (°C)
					ml	g			
WP Juliana	96% H ₂ SO ₄	4,5	108,0	0	200	199,3	7	0,99	24,5
WP Juliana	96% H ₂ SO ₄	4,5	105,9	5	200	198,9	7	1,06	25,4
WP Juliana	96% H ₂ SO ₄	4,5	107,5	50	200	202,6	7	0,47	24,8
WP Juliana	96% H ₂ SO ₄	4,5	114,6	100	200	208,5	7	0,75	25
Loenderveen	96% H ₂ SO ₄	11,8	77,8	0	200	201,4	7	0,70	27
Loenderveen	96% H ₂ SO ₄	11,8	73,6	50	200	198,9	7	0,70	27
Loenderveen	96% H ₂ SO ₄	11,8	79,5	100	200	201,1	7	0,73	26,9
Loenderveen	96% H ₂ SO ₄	11,8	79	500	200	199,2	7	0,71	26,8
Loenderveen	33% HCl	11,8	75,6		200	202,2	14	0,51	22,8
Loenderveen	33% HCl	11,8	75,2	50	200	200,7	14	0,51	22,6
Loenderveen	33% HCl	11,8	74,3	100	200	202,0	14	0,6	22,1
Loenderveen	33% HCl	11,8	76,6	500	200	200,8	14	0,55	21,8
Noardburgum	96% H ₂ SO ₄	10,2	92,4	0	200	200,0	6	0,54	25,6
Noardburgum	96% H ₂ SO ₄	10,2	91,1	100	200	200,5	6	0,49	25,4
Noardburgum	33% HCl	10,2	89,3		200	201,2	15	0,51	22,8
Noardburgum	33% HCl	10,2	92,9	100	200	200,4	15	0,51	23
Grubbenvorst	96% H ₂ SO ₄	11,3	77		200	200,7	7	0,82	28,2
Grubbenvorst	96% H ₂ SO ₄	11,3	79,9	100	200	205,3	7	0,91	27,6

Vervolgens zijn er testen uitgevoerd met de antischuimmiddelen Nalco 131S, DCAM 205 SX en Clarflok DC/A. Een overzicht is gegeven in Tabel 3-6. De testen 1a, 1b en 1c hierin werden uitgevoerd door het antischuimmiddel Nalco 131S eerst op te lossen in het mengsel, en er vervolgens zuur aan toe te voegen. Hierbij werd een vrij grote laag schuim gevormd, die lastig mengde met de oplossing. Hierdoor kon het antischuimmiddel niet in contact komen met de schuimlaag. Daarom werd in de testen 1 t/m 5 het antischuimmiddel pas toegevoegd bovenop de schuimlaag nadat die al gevormd was. Het bleek dat dit effectiever werkte.

TABEL 3-6: UITVOERING VAN TESTEN MET ANTISCHUIMMIDDELEN NALCO 131S, DCAM 205 SC EN CLARFLOK DC/A; GEWENSTE pH = 1

Exp.	Slib	Type zuur	droge stof %	Slib (g)	Antischuimmiddel type	Conc. (mg/L)	Aangevuld met mQ tot		Zuur (ml)
							ml	g	
1a	WP Juliana	96% H ₂ SO ₄	4,5	114,2	Nalco 131S	50	200	199,9	7
1b	WP Juliana	96% H ₂ SO ₄	4,5	109,9	Nalco 131S	100	200	201,5	7
1c	WP Juliana	96% H ₂ SO ₄	4,5	121,1	Nalco 131S	200	200	201	7
2a	WP Juliana	96% H ₂ SO ₄	4,5	107,8	---	100	200	208,5	7
2b	WP Juliana	96% H ₂ SO ₄	4,5	103,2	Nalco 131S	0	200	202	7
2c	WP Juliana	96% H ₂ SO ₄	4,5	109,4	Nalco 131S	50	200	201,4	7
2d	WP Juliana	96% H ₂ SO ₄	4,5	114	DCAM 205 SX	100	200	202,2	7
2e	WP Juliana	96% H ₂ SO ₄	4,5	101,9	DCAM 205 SX	50	200	201,9	7
2f	WP Juliana	96% H ₂ SO ₄	4,5	100	Clarflok DC/A	50	200	199,7	7
2g	WP Juliana	96% H ₂ SO ₄	4,5	99,8	Clarflok DC/A	100	200	101,6	7
2h	WP Juliana	96% H ₂ SO ₄	4,5	100,1	Clarflok DC/A	50	200	199	7
2i	WP Juliana	96% H ₂ SO ₄	4,5	100,3	Clarflok DC/A	100	200	200	7

3.3 Resultaten en discussie

3.3.1 Effect van type zuur en pH-waarde op extractie van slib

In Figuur 3-2 is weergegeven hoeveel ijzer en andere componenten er geëxtraheerd kunnen worden uit slib uit Ossendrecht en Juliana bij gebruik van de verschillende zuren en bij de verschillende pH-waarden. In eerste instantie werden de experimenten uitgevoerd bij een pH tussen 1,5 en 3, maar toen bleek dat de hoeveelheden ijzer, die op die manier konden worden teruggewonnen, lager waren dan eerst was gedacht, en bovendien de extractie beter verliep naarmate de pH lager was, werd besloten de experimenten ook bij pH = 1 uit te voeren. De observatie dat een pH < 2 nodig is, is in overeenstemming met de resultaten van Keefer and Sack [14], Sharma, Thornberg [12], en Parsons and Daniels [15], zoals beschreven in hoofdstuk 2, die eigenlijk een pH ≈ 1,5 (Keefer) of zelfs 0,5 adviseerden als optimum. Omdat een pH < 1 zou betekenen dat onpraktisch grote hoeveelheden zuur zouden moeten worden toegevoegd (elke pH-eenheid betekent immers een factor 10 verschil in concentratie), is ervoor gekozen niet lager dan pH = 1 te gaan in onze experimenten.



FIGUUR 3-2: Effectiviteit van extractie van slibcomponenten bij hydrolyse met behulp van verschillende zuren en bij verschillende pH-waarden. Boven slib van Ossendrecht, onder slib van Juliana. H_2SO_4 a = 96% H_2SO_4 , H_2SO_4 b = 68% H_2SO_4 .

Uit slib van Ossendrecht wordt bij afnemende pH van alle gemeten componenten meer geëxtraheerd. Indien HCl wordt gebruikt als extractiemiddel wordt minder dan 10% van de aanwezige componenten geëxtraheerd, en naarmate de pH toeneemt, neemt dit percentage verder af. Bij gebruik van H_2SO_4 wordt 11 tot ruim 50% geëxtraheerd, afhankelijk van de pH. 96% H_2SO_4 lijkt betere resultaten te geven dan 68% H_2SO_4 , maar beide zijn significant beter dan HCl.

HCl geeft meer extractie van barium, wat veroorzaakt wordt door de lage oplosbaarheid van BaSO_4 (0,002 g/L voor BaSO_4 t.o.v. 2 g/L voor CaSO_4). Hierdoor bevat het extract dus minder

barium. Ook bij calcium wordt wel iets meer extractie gezien met HCl, mogelijk ook door betere oplosbaarheid van CaCl_2 (754 g/L) dan CaSO_4 . Bij pH 1,5 wordt calcium vrijwel volledig geëxtraheerd en mangaan voor ruim 80%. Barium wordt voor ongeveer 70-80% teruggevonden. Van Al wordt met HCl ongeveer 12% geëxtraheerd, terwijl dit bij H_2SO_4 18-30% is (hier lijkt het er overigens op dat met 68% H_2SO_4 meer aluminium geëxtraheerd kan worden dan met 96% H_2SO_4 of met HCl meer aluminium geëxtraheerd kan worden dan met 96% H_2SO_4 of met HCl).

Naarmate de pH lager is gaat ook meer TOC uit het slib van Ossendrecht in oplossing. Dit geldt voor alle drie de typen zuur die zijn getest.

Ook van het slib van WP Juliana wordt meer geëxtraheerd bij lagere pH-waarden. De extractie van ijzer verloopt beter bij dit slib dan bij het slib van Ossendrecht. Met HCl wordt ca. 45% teruggewonnen, bij H_2SO_4 schommelt het ongeveer rond de 40%, maar bij pH = 1 wordt zelfs 53% geëxtraheerd.

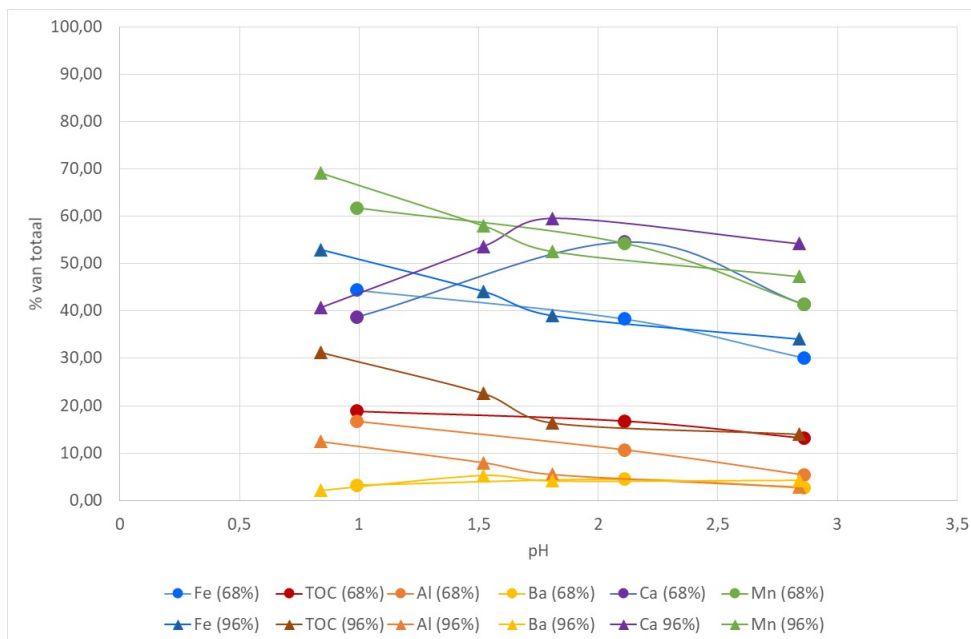
Bij HCl wordt ongeveer 10% van het TOC opgelost, bij gebruik van H_2SO_4 ligt dit rond de 15% voor pH-waarden tussen 1,5 en 3. Bij verdere verlaging naar pH = 1 wordt 30% van het TOC geëxtraheerd.

Over het geheel genomen gaat ongeveer 10% van het aanwezige aluminium in oplossing.

Ook hier is goed te zien dat BaSO_4 slecht oplost, en mogelijk slaat hier ook meer CaSO_4 neer dan CaCl_2 .

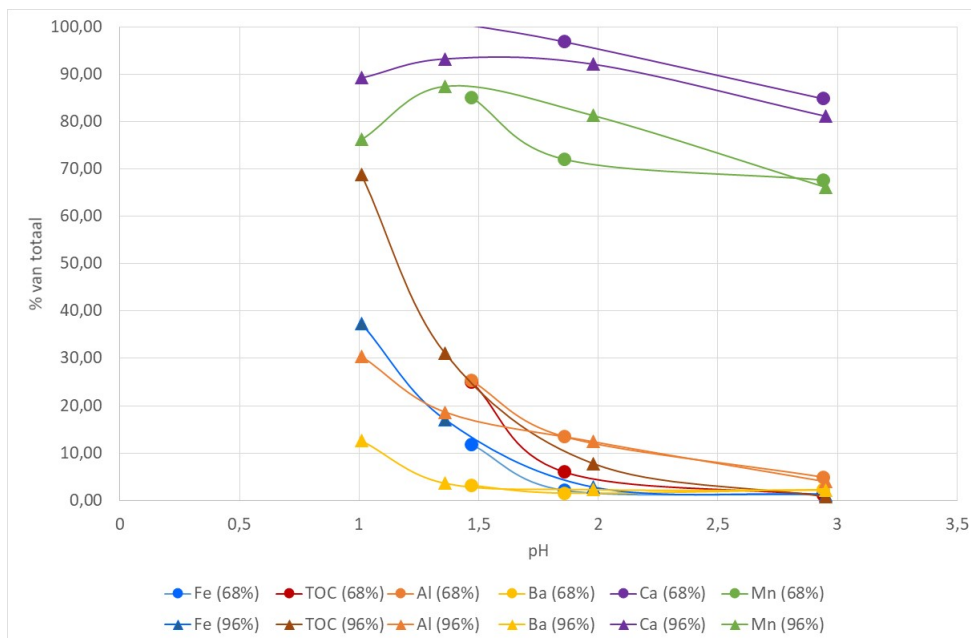
Ongeveer 60% van het Mn kan ook worden opgelost bij pH-waarden tussen 1,5 en 3, maar bij pH = 1 wordt ongeveer 70% teruggevonden in oplossing.

Een overzicht van de percentages die als functie van de pH bij gebruik van 33% HCl en 96% H_2SO_4 worden geëxtraheerd is gegeven in Figuur 3-3 is het geëxtraheerde percentage voor verschillende componenten uitgezet als functie van de pH voor 68% H_2SO_4 en voor 96% H_2SO_4 voor slib van WP Juliana.



FIGUUR 3-3: PERCENTAGE GEEXTRAHEERD ALS FUNCTIE VAN DE pH BIJ GEBRUIK VAN 68% EN 96 % H₂SO₄ EN SLIB VAN WP JULIANA

In Figuur 3-4 is hetzelfde uitgezet voor slib van Ossendrecht.



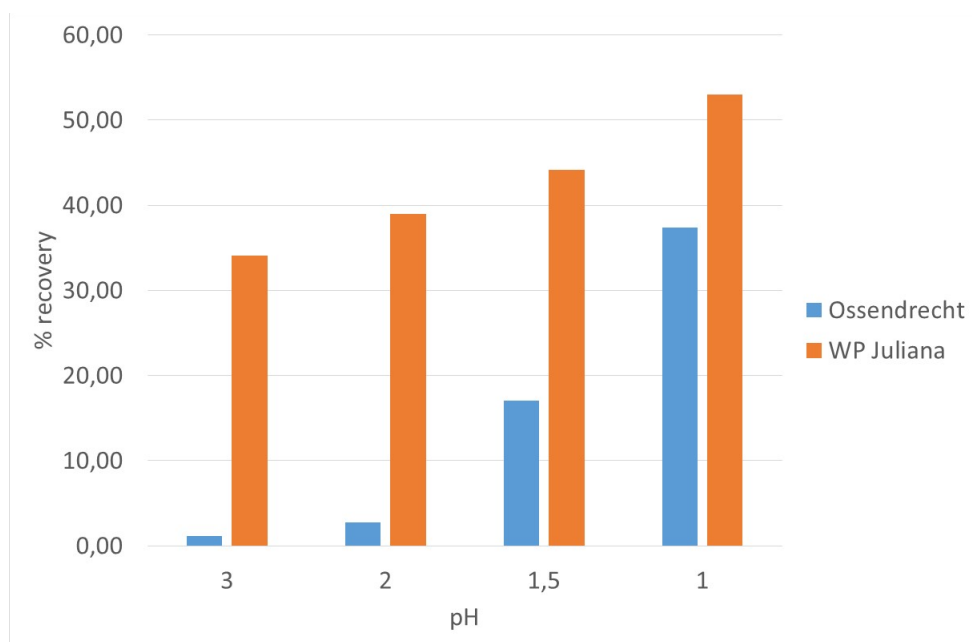
FIGUUR 3-4: PERCENTAGE GEEXTRAHEERD ALS FUNCTIE VAN DE pH BIJ GEBRUIK VAN 68% EN 96 % H₂SO₄ EN SLIB VAN OSSENDRECHT

Uit bovenstaande grafieken blijkt dat het in feite niet zoveel uitmaakt of er 96% of 68% H₂SO₄ wordt gebruikt: de hoeveelheid materiaal die wordt geëxtraheerd wordt bepaald door de pH,

waarbij het overigens wel uitmaakt of er HCl of H_2SO_4 wordt gebruikt, maar niet wat het percentage zuur is.

Uit de metingen bleek verder dat de pH-waarde niet constant blijft tijdens het proces van 20 minuten hydrolyseren, zoals te zien is in Tabel 3-2.

Het effect van de pH op de isolatie van ijzer uit het slib van Ossendrecht en Juliana is weergegeven in Figuur 3-5. Hieruit is duidelijk te concluderen dat de pH een belangrijke factor is: hoe lager de pH, hoe effectiever de hydrolyse wordt. Bij een waarde boven de 1,5 is het eigenlijk niet mogelijk het ijzerzout effectief terug te winnen. Daarom is voor de volgende experimenten een pH-waarde van ongeveer 1 gekozen.



FIGUUR 3-5: effect van pH op percentage ijzer dat geëxtraheerd kan worden uit slib van Ossendrecht en Juliana.

Samenvattend kan worden gezegd dat uit het slib van WP Juliana meer ijzer kan worden teruggewonnen dan uit het slib van Ossendrecht, terwijl er minder van de andere aanwezige componenten wordt geëxtraheerd. Een nadeel van het gebruik van het slib van WP Juliana ten opzichte van dat van Ossendrecht is echter dat het slib van Juliana veel meer schuimvorming gaf, wat de procesvoering lastiger maakt.

N.B. Het effect van antischuimmiddelen is voor enkele typen slib beschreven in paragraaf 3.3.5.

3.3.2 Effect van type slib

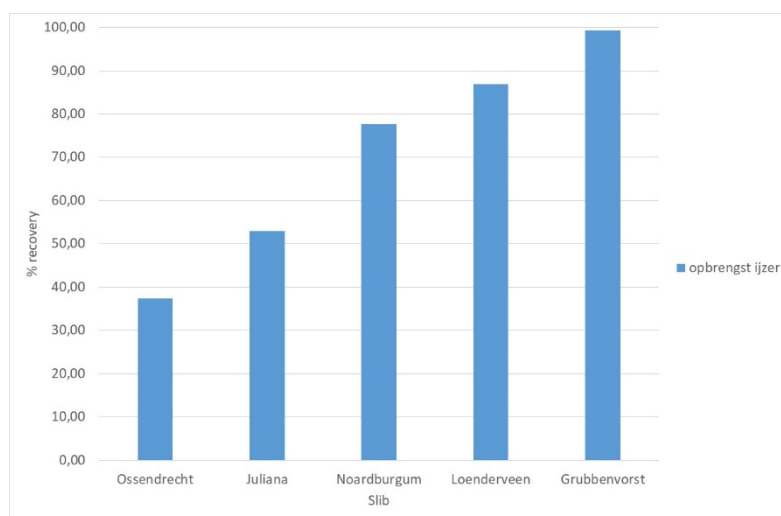
Omdat uit de resultaten die zijn beschreven in paragraaf 3.3.1 was gebleken dat toevoegen van 98% zwavelzuur bij een lagere pH gunstig was voor de extractie van het ijzer, zijn deze experimenten allemaal uitgevoerd met 98% H_2SO_4 bij $\text{pH} \approx 1$. De praktische resultaten zijn weergegeven in Tabel 3-7.

TABEL 3-7: waarnemingen bij extractie-experimenten bij pH 1 (96% H₂SO₄)

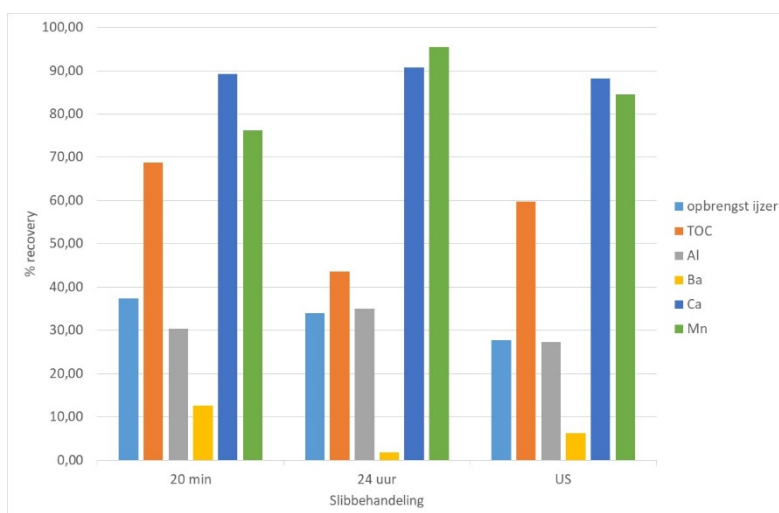
Slib	waarnemingen
Ossendrecht	Schuimt licht.
Juliana	Heftige reactie. Schuimt/buist sterk (tot 550 ml) + rook ontwikkeling, temperatuur loopt op tot 29 °C. Schuim blijft
Noardburgum	Heftige reactie. Schuimt/buist sterk (tot 350 ml) + rook ontwikkeling, temperatuur loopt op tot 31 °C. Na 20 min uitgereageerd (nauwelijks meer schuim).
Loenderveen	Heftige reactie. Schuimt/buist sterk (tot 450 ml) + rook ontwikkeling, temperatuur loopt op tot 29 °C. Bij toevoegen 6 ml H ₂ SO ₄ was pH 1,07. Na 20 min nauwelijks nog schuim
Grubbenvorst	Schuimt/buist sterk (tot 250 ml). Temperatuur loopt op tot 25 °C Bij toevoegen vanaf 3-4 ml blijft pH hangen rond 1,1 Vanaf 6 ml pH tussen 1,0 en 1,1. Na 20 min uitgereageerd (nauwelijks nog schuim).

Hieruit blijkt dat de meeste typen slib een behoorlijke schuimvorming te zien geven, die veroorzaakt wordt door de aanwezigheid van carbonaat. Voor een praktische toepassing is dit een nadelig effect. Alleen het slib uit Ossendrecht schuimt niet veel, maar hieruit leek in eerdere experimenten minder ijzer te isoleren te zijn.

De hoeveelheid ijzer die teruggewonnen kan worden uit de diverse soorten slib is weergegeven in Figuur 3-6.

FIGUUR 3-6: hoeveelheid teruggewonnen ijzer uit diverse typen slib (98% H₂SO₄ en pH = 1)

Uit deze grafiek blijkt dat uit het slib van Grubbenvorst vrijwel alle ijzer teruggewonnen kan worden bij pH 1 (96% H₂SO₄). Uit het slib van Loenderveen kan ongeveer 85% worden teruggewonnen, en uit het slib van Noardburgum ruim 75%. Uit het slib van WP Juliana is iets meer dan 50% terug te winnen, maar bij Ossendrecht blijft het rendement steken op circa 37%. Dit leidde tot de vraag of het wellicht te maken heeft met de ontsluiting van het slib, en of 20 min. roeren wel voldoende zou zijn om het ijzer vrij te maken. Daarom is het slib van Ossendrecht ook behandeld met ultrasone trillingen, of in plaats van 20 minuten 24 uur geroerd bij pH 1. De resultaten hiervan zijn weergegeven in Figuur 3-7.

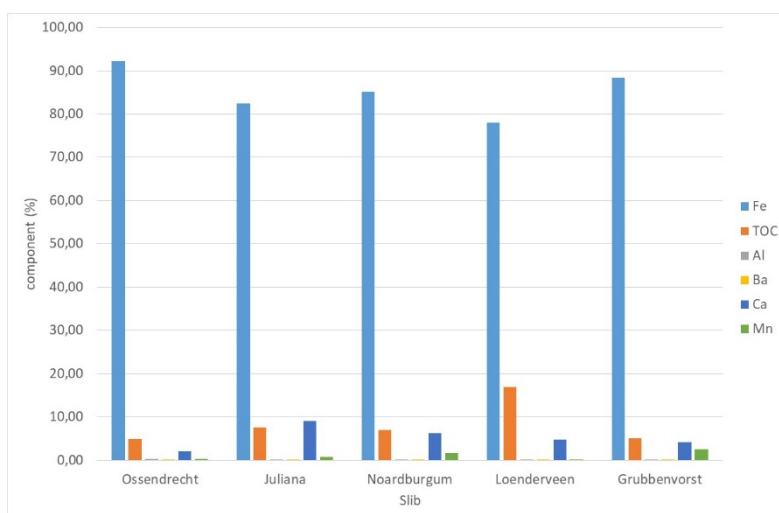


FIGUUR 3-7: effect ontsluitingsmethode op rendement ijzerterugwinning en extractie andere componenten uit slib van Ossendrecht (96% H₂SO₄, pH = 1)

Uit deze grafiek blijkt dat het voor de ijzeropbrengst geen verbetering oplevert als een andere manier van ontsluiten wordt toegepast. In feite zijn de verschillen in opbrengsten voor alle componenten niet erg groot tussen de drie methoden. Zeker voor de componenten die in lage concentraties aanwezig zijn (zoals Al, Ba en Mn) zijn de verschillen waarschijnlijk niet significant. Ook voor Ca lijkt er geen wezenlijk verschil op te treden. Alleen voor TOC lijkt 20 min. roeren een hoger rendement op te leveren dan beide andere methoden (70% ten opzichte van 40-60%), wat ongunstig kan zijn voor de toepassing van het teruggewonnen ijzerzout. De eerder gebruikte methode van 20 minuten roeren lijkt echter voor ijzer het beste resultaat op te leveren: de metingen geven geen aanwijzing dat een andere methode een hoger rendement op zou leveren. Ook vanuit de literatuur zijn hier geen voorbeelden van bekend.

3.3.3 Samenstelling van het extract

In voorgaande paragrafen is vooral gekeken naar hoeveel van een aanwezige component kan worden geëxtraheerd met behulp van een zuur. Aangezien de verschillende componenten in zeer uiteenlopende concentraties voorkomen in het slib, zegt dit niet direct iets over de samenstelling van het teruggewonnen materiaal. In is weergegeven wat de samenstelling van het extract is bij behandeling met 96% H₂SO₄ bij pH 1.



FIGUUR 3-8: samenstelling extract bij behandeling van slib met H_2SO_4 bij pH 1

Uit deze grafiek blijkt duidelijk dat het geëxtraheerde materiaal voor ongeveer 80-90% uit ijzer bestaat. Al, Ba en Mn komen in vrijwel verwaarloosbare hoeveelheden voor. Calcium is een punt van aandacht bij met name het slib van Juliana en Noardburgum, en in iets mindere mate in Loenderveen en Grubbenvorst. Waarschijnlijk bevat dit slib vrij veel calciumcarbonaat, wat ook het schuimen verklaart. Toevoegen van zwavelzuur zal bij aanwezigheid van calcium wel leiden tot neerslag van CaSO_4 (gips) in het residu. In het slib van Ossendrecht speelt dit veel minder een rol. Het TOC-gehalte is met name in Loenderveen een punt van aandacht, want daar is het ongeveer 17%, terwijl het bij de andere extracten <10% blijft. Dit wordt zeer waarschijnlijk veroorzaakt door het hoge TOC-gehalte van het slib (zie Tabel 3-1).

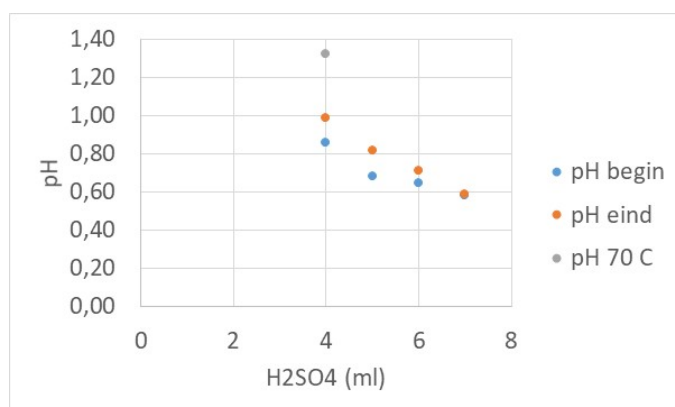
Vanuit praktisch oogpunt, met name het schuimen en het calciumgehalte, zou Ossendrecht het beste slib zijn om te gebruiken voor verder onderzoek. Uit Figuur 3-6 blijkt echter dat slechts ongeveer 37% van het aanwezige ijzer hier teruggewonnen kan worden, terwijl uit het slib van Grubbenvorst vrijwel al het ijzer kan worden geëxtraheerd. In vergelijking met het extract van Ossendrecht heeft het extract van Grubbenvorst ongeveer dezelfde samenstelling. Daarom is het waarschijnlijk het beste te proberen de praktische nadelen van bewerking van het slib van Grubbenvorst op te lossen, en toch met dit materiaal verder te gaan.

Naar aanleiding van de hiervoor vermelde resultaten kwam de vraag op of toepassing van HCl in plaats van H_2SO_4 toch geen voordelen zou hebben, aangezien dat nu slechts voor het slib van Juliana en van Ossendrecht was getest. Bij de testen die hiervoor met slib van Ossendrecht werden uitgevoerd werd tevens het effect van een temperatuurverhoging op de ijzeropbrengst gemeten, omdat ook dat mogelijk een positief effect op de extractie zou kunnen hebben. Bij gebruik van geconcentreerd zwavelzuur stijgt de temperatuur immers ook. Bij een aantal testen met H_2SO_4 werd een bepaalde hoeveelheid zuur toegevoegd, en daarna gemeten welke pH-waarde dat opleverde. Bij de experimenten met HCl werd zuur toegevoegd tot een bepaalde pH-waarde.

TABEL 3-8: EXPERIMENTEN MET SLIB VAN OSSENDRECHT; EFFECT VAN H₂SO₄, HCl EN TEMPERATUUR

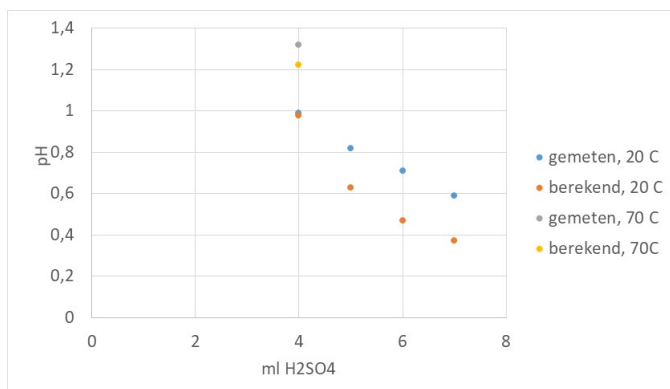
Zuur	H ₂ SO ₄				HCl		
Gewenste pH	--	--	--	--	1	1	1
Hoeveelheid zuur (ml)	4,0	5,0	6,0	7,0	4,0	5,5	5,5
Temperatuur (°C)	20	20	20	20	70	20	70
pH begin	0,86	0,68	0,65	0,58	--	0,98	--
pH eind	0,99	0,82	0,71	0,59	1,32	0,97	1,24
Hoeveelheid slib (g)	80,2	77	77,1	79,4	77,5	77,8	75,9
Totale massa mengsel (g)	218,2	221,8	225,8	228,5	195,30	216	183,8

Het effect van het toevoegen van H₂SO₄ op de pH van de dispersie is weergegeven in Figuur 3-9.

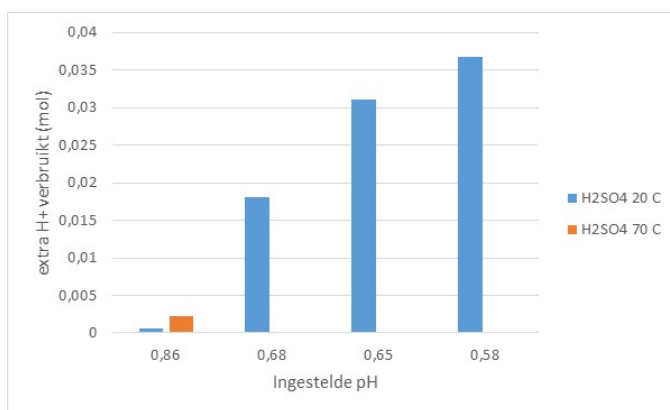


FIGUUR 3-9: EFFECT VAN TOEVOEGEN VAN ZWAVELZUUR OP BEGIN- EN EINDWAARDE pH.

Uit Figuur 3-9 blijkt dat tijdens de reactie van het ijzeroxide met het zuur de pH iets oploopt, wat verklaard kan worden uit het verbruik van het zuur. Bij lagere pH-waarden wordt dit verschil kleiner. Mogelijk hangt dit samen met het lage TOC-gehalte van het slib van Ossendrecht. Aan de hand van de hoeveelheden toegevoegd zuur en geëxtraheerd ijzer is berekend wat de uiteindelijke pH in de oplossing theoretisch zou worden, als alleen ijzer in oplossing zou gaan. Dit is weergegeven in Figuur 3-10. Hieruit blijkt dat bij een pH van ongeveer 1 de berekende en gemeten pH-waarden dicht bij elkaar liggen, maar dat bij lagere ingestelde pH-waardes de gemeten pH hoger is dan de berekende pH. Dit betekent dat er ergens extra zuur is gebruikt. De hoeveelheid extra gebruikt zuur is weergegeven in Figuur 3-11. Deze resultaten lijken erop te wijzen dat een verdere verlaging van de pH onder 1 leidt tot het oplossen van andere componenten, waardoor het teruggewonnen ijzer mogelijk minder zuiver is. Naast de benodigde hoeveelheid zuur, is dit een argument om de pH niet verder te verlagen tot <1.



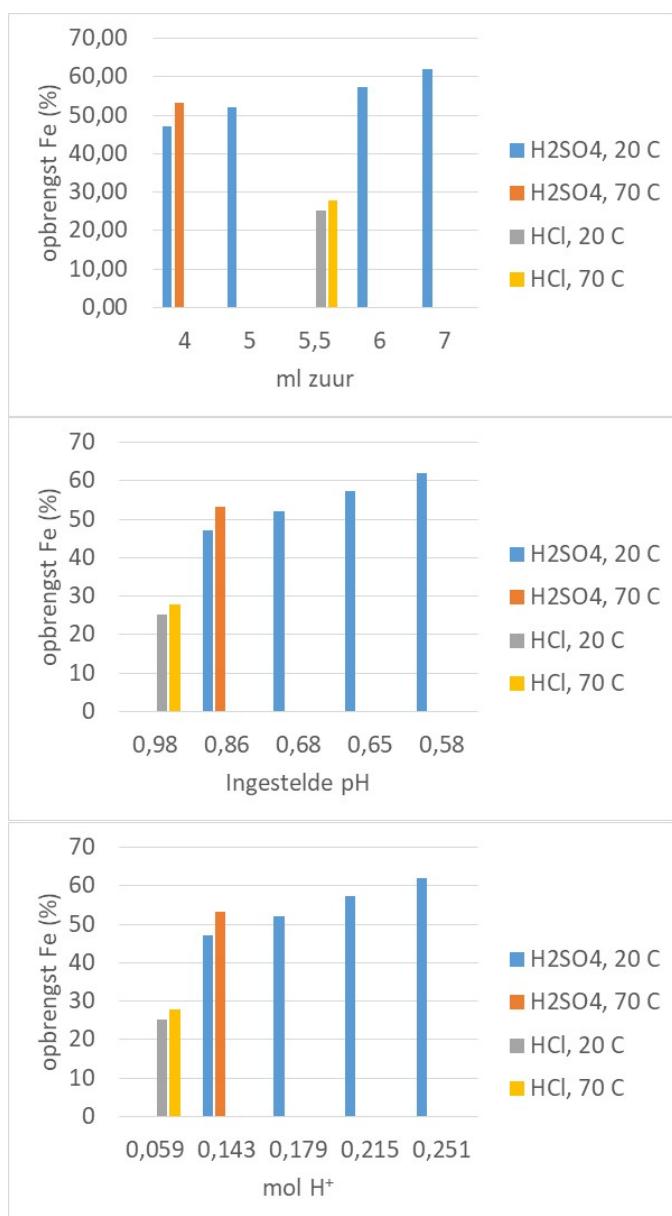
FIGUUR 3-10: BEREKENDE EN GEMETEN pH NA OPLOSSEN IJZER UIT SLIB OSSENDRECHT



FIGUUR 3-11: HOEVEELHEID EXTRA GEBRUIKT H⁺ (MOL) PER MONSTER, ALS FUNCTIE VAN DE INGESTELDE pH.

De ijzeropbrengst in alle bovengenoemde experimenten met slib uit Ossendrecht is berekend als percentage van de maximaal te extraheren hoeveelheid ijzer. De resultaten hiervan zijn weergegeven in Figuur 3-12. Hieruit is duidelijk op te maken dat:

- Verdere verlaging van de pH tot een hogere ijzeropbrengst leidt. Bij een verlaging van de pH van 0,86 naar 0,58 met H₂SO₄ neemt de opbrengst toe van 47% naar 62%
- Toepassing van HCl in plaats van H₂SO₄ een lagere ijzeropbrengst geeft.
- Verhoging van de temperatuur van 20 naar 70 °C slechts een klein verschil in ijzeropbrengst geeft (bij H₂SO₄ van 47 naar 53%, bij HCl van 25 naar 28%).



FIGUUR 3-12: IJZEROPBRENGST ALS FUNCTIE VAN DE INGESTELDE pH-WAARDE OF DE TOEGEVOEGDE HOEEVEELHEID ZUUR IN ML OF IN MOL, BIJ KAMERTEMPERATUUR EN BIJ 70 °C, BIJ GEBRUIK VAN H₂SO₄ OF HCl

Uit bovenstaande grafieken valt wel op dat toevoeging van 0,06 mol HCl leidt tot een iets hogere pH-waarde dan bij gebruik van H₂SO₄, maar dat verschil is kleiner dan op grond van de zuurconcentratie verwacht zou worden. Mogelijk heeft dit te maken met het ook lagere ijzerrendement van de experimenten met HCl. Waardoor dit wordt veroorzaakt is op dit moment nog niet duidelijk: het kan in elk geval niet alleen verklaard worden uit de hoeveelheid teruggewonnen ijzer. Bij 20 °C werd 1177 mg ijzer geëxtraheerd, terwijl bij 70 °C 1268 mg werd teruggewonnen. Hiervoor zou respectievelijk 63 en 68 mmol H⁺ nodig zijn geweest, terwijl volgens berekening slechts 59 mmol was toegevoegd. Dit verschil kan binnen de meetfout vallen, maar verklaart in elk geval niet waardoor de pH-waarde dan toch nog respectievelijk 0,98 (bij 20 °C) of 1,24 (bij 70 °C) was.

Het effect van een temperatuurverhoging bij gebruik van HCl is weergegeven in Tabel 3-9.

TABEL 3-9: EFFECT VAN TEMPERATUURVERHOOGING OP RENDEMENT IJZER EXTRACTIE BIJ GEBRUIK VAN HCl ALS ZUUR

	Fe rendement (%)		
	20 °C, H ₂ SO ₄	20 °C, HCl	70 °C, HCl
Ossendrecht	37	25,22	27,85
Noardburgum	75	66,80	64,48
Loenderveen	85	68,10	82,15

Uit Tabel 3-9 kunnen de volgende conclusies worden getrokken:

- Zwavelzuur lijkt een effectievere extractie van ijzer te geven dan zoutzuur
- Een temperatuurverhoging heeft bij Ossendrecht en Noardburgum weinig effect op de ijzer-extractie met HCl, maar bij het slib van Loenderveen wordt wel een duidelijke verhoging van het rendement waargenomen. Daar komt het rendement in de buurt van wat met zwavelzuur werd verkregen.

Voor flocculatiedoeleinden wordt Fe(III) gebruikt, waarbij Fe₂O₃ of Fe₃(OH)₂ (of een combinatie daarvan) gevormd wordt. Onder anoxische omstandigheden kan het Fe(III) echter weer worden omgezet in Fe(II). In principe zou Fe(II) ook ingezet kunnen worden als vlokmiddel, omdat het onder invloed van zuurstof eerst weer geoxideerd zal worden tot Fe(III). Vooral in afvalwatertoepassingen wordt vaak Fe(II) gebruikt.

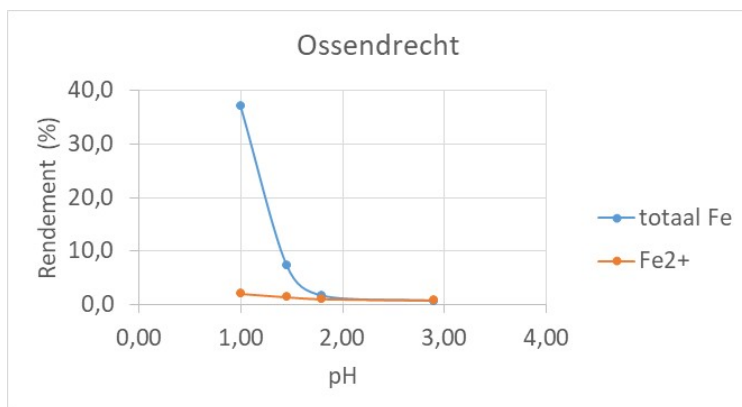
Met behulp van een titratie kan het Fe(II)-gehalte van een monster worden vastgesteld (zie Bijlage VI voor het titratievoorschrift). Door ook het totale ijzergehalte te meten, kan uit het verschil van beide waarden het Fe(III)-gehalte in een monster worden berekend. Dit is gedaan voor alle vijf monsters na extractie bij pH = 1, en voor slib uit Ossendrecht als functie van de extractie-pH. De resultaten van deze metingen zijn weergegeven in Tabel 3-10.

TABEL 3-10: FE(II) EN FE(III) IN GEËXTRAHEERDE SLIBMONSTERS

Slib	pH	Theoretisch tot Fe (mg)	Tot Fe (mg)	Fe(II) (mg)	Fe(III) (mg)	% Fe(II) in monster
Ossendrecht	2,90	4430	31	34	0 ^{*)}	100
Ossendrecht	1,80	4254	72	42	30	58
Ossendrecht	1,45	4470	331	61	270	18
Ossendrecht	1,00	4379	1621	87	1534	5
Grubbenvorst	0,99	4083	3772	94	3678	2
Noardburgum	0,78	3663	1944	51	1893	3
WP Juliana	0,69	1151	1088	944	144	87
Loenderveen	0,75	3743	2350	1510	840	64

*) Het verschil valt binnen de meetfout

In Figuur 3-13 is de ijzeropbrengst van slib uit Ossendrecht uitgezet als functie van de pH.



FIGUUR 3-13: PERCENTAGE IJZEROPBRENGST BIJ EXTRACTIE VAN SLIB UIT OSSENDRECHT BIJ VERSCHILLENDE PH-WAARDEN.

Uit deze metingen aan slib van Ossendrecht valt op te maken dat Fe(II) bij hogere pH gemakkelijker in oplossing gaat, en voor oplossing van Fe(III) een lagere pH-waarde gunstiger is. Tegelijkertijd blijkt ook weer dat bij lagere pH-waarden meer ijzer uit het slib kan worden geëxtraheerd. Naarmate de pH afneemt neemt de hoeveelheid Fe(II) die wordt opgelost toe, maar neemt de hoeveelheid Fe(III) die in oplossing gaat veel sterker toe.

Al eerder was vastgesteld dat een pH-waarde van hoogstens ongeveer 1 nodig is om zoveel mogelijk ijzer uit het slib te kunnen extraheren. Dat in aanmerking nemende, blijkt dat de beide typen oppervlaktewaterslib (WP Juliana en Loenderveen) relatief veel Fe(II) bevatten (64-87%), terwijl dat bij slib uit grondwater hooguit 2-5% is.

3.3.4 Resultaten van coagulatie-experimenten

Er werden in eerste instantie twee series experimenten uitgevoerd:

1. Coagulatie van water van pompstation Heel (WML) met behulp van FeCl_3 of geëxtraheerd slib, afkomstig uit Grubbenvorst.
2. Coagulatie van influent RWZI van Brabantse Delta met behulp van FeSO_4 en
3. beluchting, of geëxtraheerd slib uit Loenderveen.

Analyses van de samenstelling van het geëxtraheerde slib zijn weergegeven in Tabel 3-3. Uit deze gegevens blijkt dat het extract uit Grubbenvorst dit keer 2% Fe(II) bevatte (gelijk aan wat bij een eerdere extract (zie Tabel 3-10) werd gemeten) en dat uit Loenderveen 54%, tegenover eerder 64%.

Het effect van het toevoegen van Fe(III), uit FeCl_3 of geëxtraheerd uit slib van Grubbenvorst, is weergegeven in Tabel 3-11.

TABEL 3-11: EFFECT VAN HET TOEVOEGEN VAN Fe(III) UIT SLIB VAN GRUBBENVORST OF UIT COMMERCIEEL FeCl₃ OP DE EIGENSCHAPPEN VAN INFLUENT VAN POMPSTATION HEEL VAN WML; DUPLO-EXPERIMENTEN WEERGEGEVEN ALS (a) EN (b). IN PRINCIPE WERD 4 MG FE/L TOEGEVOEGD

Parameter	Ruw water	Uit slib (a)	Uit slib (b)	Met FeCl ₃ (a)	Met FeCl ₃ (b)*	Met FeCl ₃ (c)*
TOC (mg C/L)	5,0	5,5	5,0	4,4	6,2	5,9
Troebelingsgraad (FNE)	10	3,5	3,2	2,6	7,8	7,8
Fe (na HNO ₃ destructie) (mg/L)	0,73	2,6	2,3	1,7	2,0	2,0
Mn (na HNO ₃ destructie) (µg/L)	54	130	130	22	40	37
pH	7,28	6,75	6,8	7,09	7,22	7,25

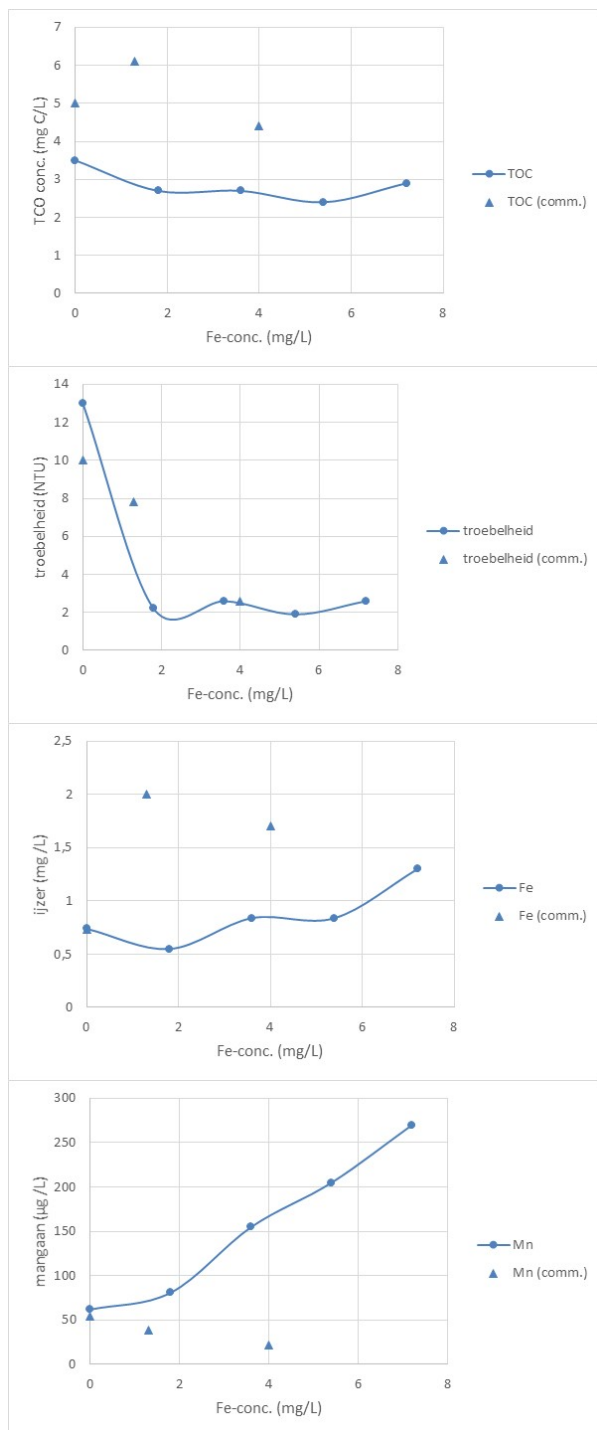
*) Bij deze experimenten is in plaats van 4 mg Fe/L slechts ongeveer 1,3 mg Fe/L toegevoegd.

De experimenten met het uit slib teruggewonnen vlokmiddel laten een redelijke reproduceerbaarheid zien.

Uit deze resultaten blijkt duidelijk dat het vlokmiddel gemaakt uit slib geen verlaging van het TOC-gehalte tot gevolg lijkt te hebben, terwijl het commerciële FeCl₃ daar wel een significante verlaging (van 5 naar 4,4) voor laat zien bij toevoegen van 4 mg Fe/L. De verlaging van de troebelingsgraad is ook minder: van 10 naar circa 3,4 bij slib en naar 2,6 bij FeCl₃. Verder blijkt de oplossing na gebruik van slib iets meer ijzer te bevatten (2,5 mg/L in plaats van 1,7 mg/L). Daarentegen is het mangaangehalte van het water significant toegenomen (van 54 naar 130 µg/L), terwijl dat bij gebruik van commercieel FeCl₃ juist nog iets afneemt (tot 22 µg/L). Door 7,2 ml extract toe te voegen, zou in principe, bij een gehalte van 553 mg Mn/L in het extract, een toename in het Mn-gehalte van 2,21 mg/L verwacht kunnen worden. Een deel hiervan zal in het neerslag terechtkomen, maar verder is de toename hierdoor wel te verklaren. Voor drinkwater is de maximaal toegestane hoeveelheid volgens het Drinkwaterbesluit echter 50 µg/L, dus er zal wel een mogelijkheid moeten worden gevonden om het mangaangehalte bij gebruik van geëxtraheerd vlokmiddel te verlagen voor drinkwatertoepassingen.

Overigens blijkt uit Tabel 3-11 ook dat toevoegen van een kleinere hoeveelheid ijzer minder effectief is. Mogelijk moet bij gebruik van geëxtraheerd vlokmiddel een hoger ijzergehalte worden aangehouden, om TOC- en troebelingsgraad tot het gewenste niveau te verlagen. De vraag is hierbij of dat ook tot een hoger mangaangehalte, of juist tot een effectievere verwijdering van mangaan kan leiden.

Herhaling van de experimenten met verschillende hoeveelheden ijzerextract gaven de resultaten die zijn weergegeven in Figuur 3-14.



FIGUUR 3-14: EFFECT VAN CONCENTRATIE VLOKMIDDEL OP TOC-GEHALTE, TROEBELHEID, Fe-GEHALTE EN Mn-GEHALTE BIJ GEBRUIK VAN GEËXTRAHEERD IJZER IN HET RUWWATER VAN HEEL. ▲ RESULTAAT MET COMMERCIEEL IJZERCHLORIDE, ● MEETWAARDES BIJ GEBRUIK VAN EXTRACT

De verschillen tussen de parameters gemeten met slibextract en met commercieel vlokmiddel worden voor een deel veroorzaakt door verschillen in het uitgangswater. Zo waren de concentraties Fe en Mn in het uitgangswater in beide gevallen vergelijkbaar, maar

was het TOC-gehalte bij de testen met commercieel vlokmiddel hoger en de troebelheid juist lager. Toevoegen van extract tot een concentratie van 2 mg/L leidt tot een duidelijke daling van TOC-gehalte en troebelheid, en ook tot een daling in het Fe-gehalte van het water. Verhoging van het gehalte extract leidt niet tot een verdere verlaging van troebelheid of TOC-gehalte, maar wel tot een toename van het ijzer- en mangaangehalte. Het mangaangehalte neemt sowieso toe met de hoeveelheid toegevoegd extract, omdat het extract Mn bevat. Het is opmerkelijk dat het toevoegen van ongeveer 2 mg Fe/L bij commercieel FeCl_3 lijkt te leiden tot een toename in het TOC-gehalte. Mogelijk heeft dit te maken met de onnauwkeurigheid in de TOC-metingen.

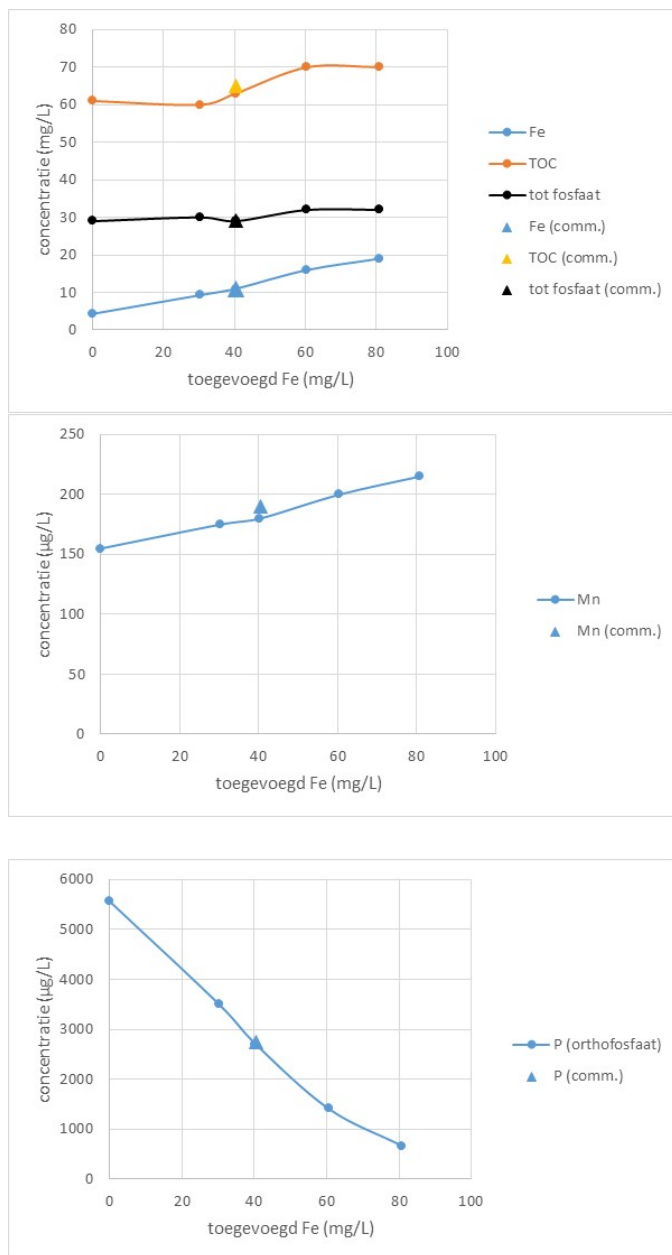
Bij de eerste coagulatie-experimenten met RWZI-influent van Brabantse Delta werd vooral de fosfaatverwijdering gemeten. De resultaten zijn weergegeven in Tabel 3-12.

TABEL 3-12: RESULTATEN COAGUALTIE-EXPERIMENTEN IN RWZI-INFLUENT VAN BRABANTSE DELTA (ALLE EXPERIMENTEN UITGEVOERD IN DUPLO).

Parameter	Influent	FeSO_4	FeSO_4	extract	extract
Orthofosfaat na filtratie 0,45 μm ($\mu\text{g P/L}$)	7275	4325	4200	4820	5080
Ijzer na salpeterzuurdestructie ($\mu\text{g/L}$)	1945	8660	8505	6475	6890
Mangaan na salpeterzuurdestructie ($\mu\text{g/L}$)	130	165	165	145	145
Fosfaat totaal = Aqualab Zuid (mg PO_4/L)	29	27	27	27	27
TOC na salpeterzuurdestructie (mg C/L)	110	98	100	100	100

Het lijkt erop dat het extract iets minder goede resultaten geeft in fosfaatverwijdering dan het commerciële materiaal. Dit wordt echter waarschijnlijk veroorzaakt door het feit dat er abusievelijk minder ijzer is toegevoegd dan bij het commerciële ijzersulfaat, doordat werd gerekend met een concentratie van 19,93 mg/L, terwijl dat 14,93 mg/L had moeten zijn. Het is mogelijk dat bij gelijke ijzerconcentraties betere overeenkomsten zouden zijn gevonden. Dit is vervolgens getest.

In een vervolgserie experimenten met slib uit Loenderveen en influent van Brabantse Delta werden verschillende concentraties vlokmiddel toegepast, zoals weergegeven in Tabel 3-4. De resultaten van deze experimenten zijn weergegeven in Figuur 3-15.

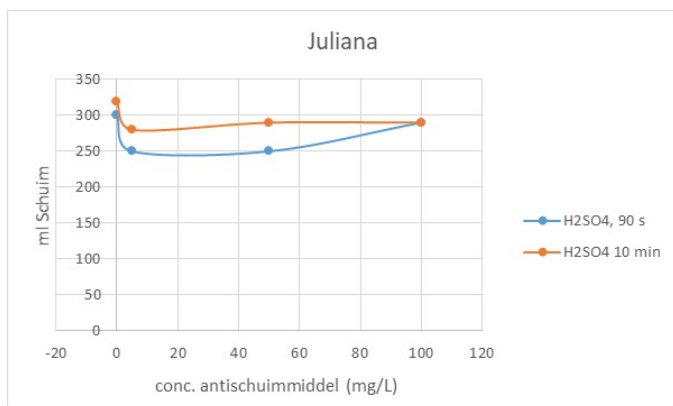


FIGUUR 3-15: EFFECT VAN TOEVOEGEN VAN Fe UIT EXTRACT EN UIT FeSO_4 OP SAMENSTELLING WATER

Uit deze gegevens blijkt dat het extract exact dezelfde effecten laat zien als het commerciële vlokmiddel, voor alle hier gemeten parameters.

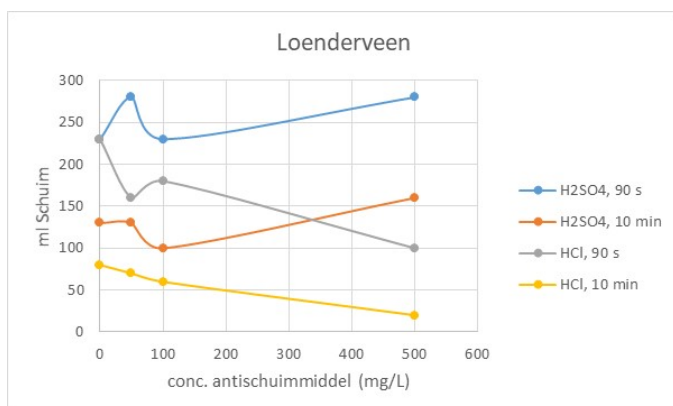
3.3.5 Resultaten van antischuimtesten

De uitvoering van deze testen is beschreven in paragraaf 3.2.3. Bij de antischuimtesten werd het niveau in het bekersglas vastgesteld. De resultaten hiervan zijn weergegeven in Tabel 8-7 in Bijlage VIII. Een overzicht van de resultaten is weergegeven in onderstaande grafieken.



FIGUUR 3-16: EFFECT ANTISCHUIMMIDDEL DCAM 205SX BIJ EXTRACT SLIB VAN WP JULIANA

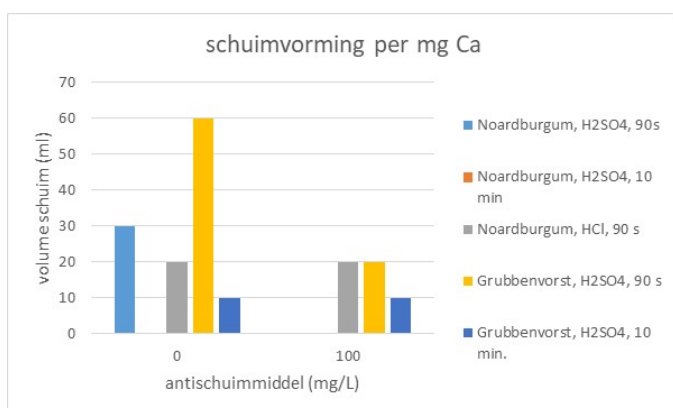
Uit Figuur 3-16 blijkt dat het toevoegen van antischuimmiddel DCAM 205SX niet bijzonder effectief is in het geval van slib van WP Juliana. Het verschil in hoeveelheid schuim na 90 s en na 10 min. is waarschijnlijk niet echt significant. Een vergelijkbaar experiment is uitgevoerd met het slib van Loenderveen (Figuur 3-17).



FIGUUR 3-17: EFFECT ANTISCHUIMMIDDEL DCAM 205SX BIJ EXTRACT SLIB VAN LOENDERVEEN

Hieruit blijkt dat de hoeveelheid schuim na 10 min. significant lager is dan na 90 s. Verder lijkt het antischuimmiddel DCAM 205SX bij het gebruik van HCl in plaats van H_2SO_4 iets effectiever te zijn: de hoeveelheid schuim, zowel na 90 s als na 10 min., is significant kleiner dan zonder gebruik van antischuimmiddel. Opmerkelijk is dat bij H_2SO_4 de hoeveelheid schuim bij de hoogste concentratie antischuimmiddel vrijwel gelijk is aan de hoeveelheid die zonder toevoegen van dit middel werd verkregen, terwijl bij gebruik van HCl toevoeging van het antischuimmiddel wel degelijk tot een kleinere hoeveelheid schuim leidde.

In Figuur 3-18 is de relatie uitgezet tussen de hoeveelheid toegevoegd antischuimmiddel DCAM 205SX (0 of 100 mg/L) en de hoeveelheid schuim die is gevormd in experimenten met slib uit Noardburgum en Grubbenvorst..

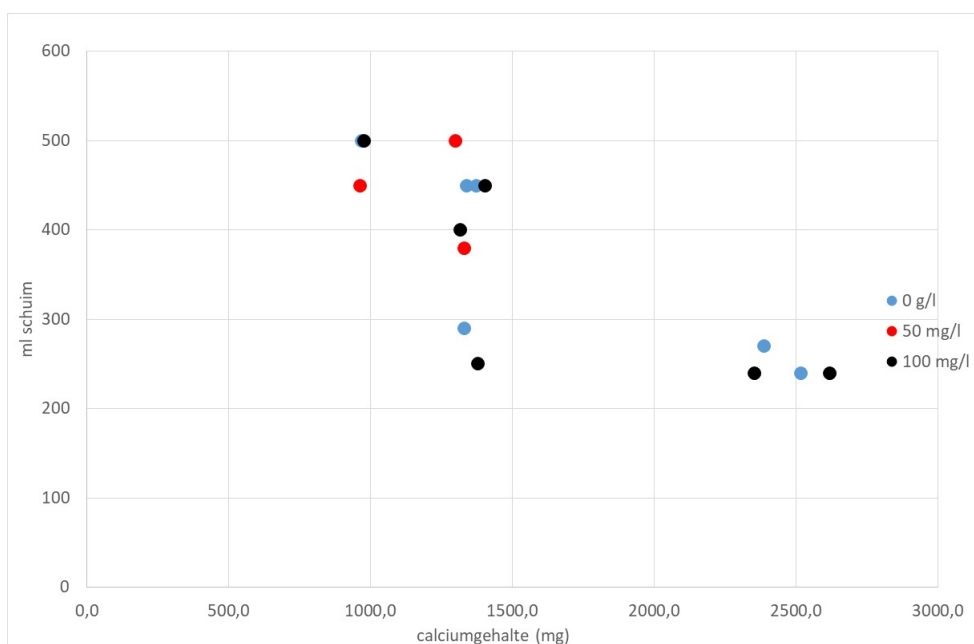


FIGUUR 3-18: EFFECT ANTISCHUIMMIDDEL BIJ EXTRACT SLIB VAN NOARDBURGUM EN GRUBBENVORST

In het geval van het slib uit Noardburgum leidde toevoeging van antischuimmiddel DCAM 205SX tot het vrijwel totaal verdwijnen van de hoeveelheid schuim na 90 s. Opmerkelijk is echter dat de hoeveelheid schuim na 10 min. in beide gevallen, met of zonder antischuimmiddel, vrijwel 0 was. Blijkbaar ontweek het CO₂, wat de schuimvorming veroorzaakt, vrij snel uit het extract, zonder al teveel schuimvorming te veroorzaken. Dit blijkt ook uit het feit dat de hoeveelheid schuim bij toepassing van slib uit Noardburgum slechts maximaal 30 ml was, terwijl bij slib van WP Juliana of Loenderveen bijna een factor tien meer schuim gevormd werd. Bij toepassing van HCl in plaats van H₂SO₄ werd wel een beetje schuim gevormd (ca. 20 ml, dus ongeveer 10% van het totale volume), maar had het toevoegen van 100 mg antischuimmiddel/L hier geen significant effect op.

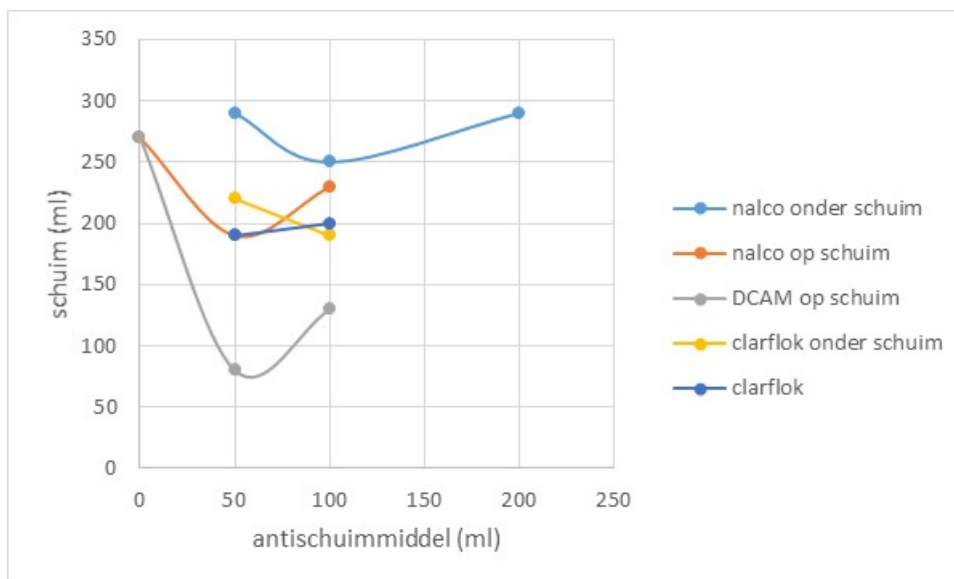
Bij de experimenten met slib uit Grubbenvorst valt op dat na 90 s de werking van het antischuimmiddel heel duidelijk zichtbaar is, maar dat na 10 min. geen effect meer wordt gezien van het al dan niet toepassen van antischuimmiddel.

In Figuur 3-19 is de hoeveelheid schuim per theoretisch Ca-gehalte uitgezet als functie van de hoeveelheid toegevoegd antischuimmiddel. Aangenomen dat carbonaat vooral voorkomt in de vorm van calciumcarbonaat, is het calciumgehalte bruikbaar als een soort indicator voor de hoeveelheid carbonaat die in het monster aanwezig is. Er is aangenomen dat alle calcium wat theoretisch in het monster aanwezig is, opgelost is in het extract. Het lijkt erop dat de hoeveelheid gevormd schuim afneemt met de hoeveelheid calcium die in oplossing aanwezig kan zijn, vrijwel ongeacht de hoeveelheid antischuimmiddel die is toegevoegd. Dit wijst erop dat andere componenten in het slib zeker ook een grote rol spelen in de schuimvorming.



FIGUUR 3-19 RELATIE TUSSEN DE HOEEVEELHEID SCHUIMMIDDEL DCAM 205SX PER MG Ca IN HET MONSTER, EN DE TOEGEVOEGDE CONCENTRATIE ANTISCHUIMMIDDEL.

Het effect van het toevoegen van antischuimmiddelen Nalco, DCAM of Clarflok, onder of bovenop het schuim, is weergegeven in Figuur 3-20.



FIGUUR 3-20: EFFECT VAN HET TOEGEVOEGEN VAN NALCO EN DCAM ANTISCHUIMMIDDE, ONDER OP OP HET SCHUIM

Het lijkt er op dat het DCAM een effectiever middel is dan Nalco. Bovendien lijkt het toevoegen op het schuim effectiever te zijn dan toevoegen in de oplossing voordat het schuim ontstaat. Clarflok lijkt niet echt een positief effect te hebben op de schuimvorming, noch bij het toevoegen in de oplossing vóór toediening van het zuur, noch nadat schuimvorming heeft plaatsgevonden (bovenop het gevormde schuim).

4 Wet- en regelgeving

4.1 Resultaat brainstorm

Op 12 december 2018 kwam bij Evides in Kralingen een werkgroep, bestaande uit Etteke Wypkema (Brabantse Delta), Bas Hofs (Evides), René Bouwman (Feralco), Ronny Theune (AquaMinerals) en Roberta Hofman (KWR) bij elkaar voor een brainstorm over toepassingsmogelijkheden voor geëxtraheerd ijzersulfaat of- chloride.

Aandachtspunten voor het hergebruik van slib zijn de concentraties zware metalen (zoals As), chlorides en sulfaten, kristalvorming van het ijzeroxide, en, om praktische redenen, schuimvorming tijdens het terugwinnen van het ijzer met zuur. Dit kan allemaal ook een effect hebben op de LCA. Het verkleinen van de milieu-impact van vlokmiddelen was een belangrijke reden om dit onderzoek te starten, en het is dus van groot belang dat die milieu-impact dan ook zo klein mogelijk wordt. Vandaar dat tijdens dit overleg werd besloten dat een uitgebreidere LCA-studie zou worden uitgevoerd, en in een volgend hoofdstuk aandacht hieraan wordt gegeven (zie hoofdstuk 5).

De vraag werd gesteld of het mogelijk is dat op deze manier teruggewonnen ijzer een KIWA Water Mark certificaat kan krijgen. Als dit een probleem is, zou het een drempel kunnen vormen voor hergebruik van het waterijzer in drinkwaterzuivering. Daarom is besloten in eerste instantie het (pilot)onderzoek vooral te richten op het gebruik als vlokmiddel in afvalwaterbehandeling. Wel zou het binnen de drinkwaterwereld wellicht toegepast kunnen worden voor de behandeling van spoelwater.

Daarnaast is het interessant na te gaan wat de mogelijkheden zijn om slib-extract toe te passen bij de ontwatering van slib, want zowel de businesscase als de duurzaamheid bij gebruik van “vers” FeCl_3 zijn niet erg gunstig.

Naast vragen over de technische mogelijkheden om ijzerzouten terug te winnen uit slib, speelt ook de vraag wat duurzaamheid mag kosten. Dit kan worden gedaan door een prijs te koppelen aan CO_2 , maar die prijzen kunnen per bedrijf verschillen. Sommige bedrijven rekenen bijvoorbeeld met een prijs van 50-60 euro/ton CO_2 , andere met €110/ton CO_2 . In de berekeningen voor een businesscase zullen twee situaties worden meegenomen: één met een prijs van €55/ton CO_2 , en één met een prijs van €110/ton CO_2 .

4.2 KIWA Water Mark

Voor stoffen/chemicaliën die in de drinkwaterproductie worden gebruikt, is een erkende kwaliteitsverklaring volgens de Regeling vereist. Hoe zit dat echter, wanneer het gebruikte materiaal afkomstig is uit de eigen zuivering? Is een dergelijke kwaliteitsverklaring nodig als het teruggewonnen ijzer wordt ingezet in de spoelwaterbehandeling of bij de bereiding van drinkwater? Deze vraag is voorgelegd aan de Contactgroep ATA Drinkwaterbedrijven (CAD). “ATA” staat voor “Attest Toxicologische Aspecten”, en is inmiddels vervangen door de certificering “Water Mark”.

In eerste instantie werd aangegeven dat het om producten gaat in contact met drinkwater, die dus over een erkende kwaliteitsverklaring dienen te beschikken. In de daarop volgende discussie over spoelwaterbehandeling en de terugwinning van water ten behoeve van de bereiding van drinkwater, werd uiteindelijk vastgesteld dat in het laatste geval een erkende

kwaliteitsverklaring nodig is in lijn met de calciumcarbonaat pellets. In het geval spoelwater wordt geloosd, is die noodzaak er niet. Er werd voorgesteld het onderwerp op de agenda van het College van Deskundigen (CvD) te plaatsen in verband met het beproeven op uitloging (vergelijk filtermaterialen) in plaats van het hanteren van zuiverheidseisen. Aangezien het hier een oplossing van ijzerzouten betreft, lijkt dat in dit verband niet zo relevant te zijn. Tevens zou een CAD-notitie over hergebruik van materialen en chemicaliën binnen de drinkwatersector kunnen worden opgesteld. Voor de voorzitter gaat het ondanks het hergebruik toch om de beoordeling als een willekeurig product.

5 Levenscyclusanalyse

5.1 Inleiding

Voordat dit project werd opgestart, is eerst een LCA uitgevoerd op basis van stoichiometrische hoeveelheden zuur (zie Bijlage III). Hieruit bleek dat toepassing van geëxtraheerd ijzerzout, bij gebruik van zuren die vrijkomen als bij- of nevenproduct in de industrie, een kleinere milieu-impact geeft dan toepassing van “vers” vlokmiddel. Uit het huidige onderzoek is echter gebleken dat de pH van de oplossing een belangrijke rol speelt: die moet ≤ 1 zijn, om het ijzer effectief te kunnen extraheren ten opzichte van “vers” vlokmiddel. Dit betekent dat er meer zuur nodig is, dan op basis van de reactie-stoichiometrie verwacht zou worden, en hiermee was in de eerste LCA-studie geen rekening gehouden. Bovendien kunnen er ook andere componenten als mangaan uit het slib worden geëxtraheerd, waar ook zuur voor gebruikt wordt. Daarom is een nieuwe berekening uitgevoerd, waarbij het effect van het gebruik van grotere hoeveelheden zuur is uitgezocht. Bovendien is een sensitiviteitsanalyse uitgevoerd op de transportafstanden, zowel voor de chemicaliën als voor het extract naar bijvoorbeeld een RWZI.

5.2 Uitvoering

Voor deze LCA is gebruik gemaakt van SimaPro 8.1.1.16 software. De achtergrondinformatie hiervoor is afkomstig uit de Ecoinvent 3.0 database. De berekeningen zijn uitgevoerd met ReCiPe Endpoint E V1.10/Europe ReCiPe E/A, en uitgedrukt in ecopunten. Voor de data is gebruik gemaakt van data die gelden voor de wereld (“ROW” in de Ecoinvent database) (bij verschillende chemicaliën bevat de database verschillende gegevens die betrekking hebben op verschillende landen). In de berekeningen zijn alleen “consumables” van de chemicaliën in aanmerking genomen, niet de eventuele bouw van installaties en aanleg van leidingen. Als functionele eenheid is 1 kg ijzer (Fe) genomen.

In de loop van het onderzoek was ook duidelijk geworden dat bij toepassing in afvalwater ook Fe(II) in plaats van Fe(III) wordt gebruikt, waarbij het Fe(II) door beluchting in Fe(III) wordt omgezet. Daarom is in deze nieuwe LCA een berekening gemaakt voor zowel FeSO_4 als $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. In de Ecoinvent database komt echter alleen “ijzersulfaat” voor. Daarom is in de berekeningen wel dezelfde stof gebruikt, en zijn de berekeningen gebaseerd op dezelfde hoeveelheid ijzer. Het verschil komt tot uiting in de hoeveelheid materiaal die getransporteerd moet worden.

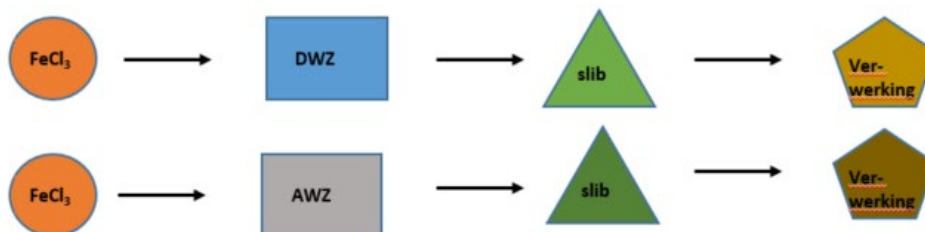
De berekeningen zijn zowel in kg CO_2 per kg ijzer als in ecopunten per kg ijzer uitgedrukt. In de hier gerapporteerde analyse komen 1.000 ecopunten (Pt) overeen met de milieu-impact van één West-Europees persoon per jaar [38].

5.3 Systeemgrenzen

Een heel belangrijk punt in een LCA-studie is de systeemkeuze: waar liggen de grenzen van het systeem dat in beschouwing wordt genomen? Hier hangt ook mee samen welke componenten en processen wel of niet worden meegenomen in de berekeningen, en of er bijvoorbeeld sprake is van een “vermeden emissie”. In dit onderzoek is niet meegenomen dat er in het drinkwaterproces minder, maar wel zuur, slib overblijft, met een andere samenstelling dan gebruikelijk (lager ijzergehalte). Dit slib moet, eventueel na neutralisatie met kalkkorrels, geloosd worden. Het feit dat het gevormde waterijzer nu niet in andere toepassingen gebruikt kan worden (zoals in vergisters) is eveneens buiten beschouwing

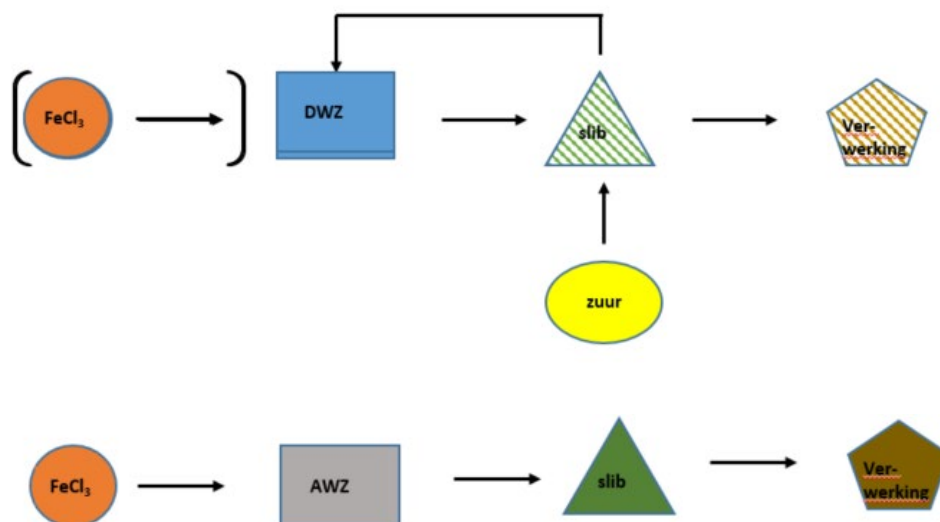
gelaten. Verder is niet meegenomen dat de samenstelling van het slib dat in de afvalwaterzuivering wordt gevormd, mogelijk iets afwijkt ten opzichte van het huidige slib.

In dit onderzoek leek dat in eerste instantie vrij eenvoudig te zijn, en de systemen waarvan toen werd uitgegaan zijn weergegeven in Figuur 5-1.



FIGUUR 5-1: SYSTEEM VOOR DRINKWATERZUIVERINGSSLIB (BOVEN) EN AFVALWATERZUIVERINGSSLIB (BENEDEN). DWZ = DRINKWATERZUIVERING; AWZ = AFVALWATERZUIVERING.

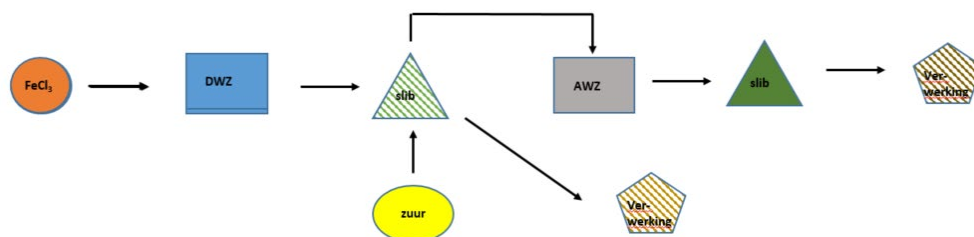
Indien slibextractie zou worden toegepast in het drinkwaterproces, met direct hergebruik in het drinkwater, zou het systeem eruit zien als weergegeven in Figuur 5-2. Aan het AWZ-systeem is hier niets veranderd.



FIGUUR 5-2: SYSTEEM VOOR DRINKWATERZUIVERINGSSLIB MET EXTRACTIE EN HERGEBRUIK VAN IJZER (BOVEN) EN AFVALWATERZUIVERINGSSLIB (BENEDEN). DWZ = DRINKWATERZUIVERING; AWZ = AFVALWATERZUIVERING.

Toen bleek dat hergebruik binnen drinkwaterzuivering lastig zou worden in verband met de benodigde certificeringen, werden beide systemen aan elkaar gekoppeld, zoals weergegeven in Figuur 5-3.

In de systemen zoals weergegeven in Figuur 5-1 wordt zowel in drinkwaterzuivering (DWZ) als in afvalwaterzuivering (AWZ) ijzerzout toegevoegd en wordt een slib verkregen dat voor een substantieel deel uit ijzerverbindingen bestaat. Het slib uit de DWZ kan in vergistingsprocessen worden ingezet, wat gunstig is voor de milieu-impact van het hele proces (Hofman-Caris 2018). Slib uit afvalwaterzuiveringen wordt voor minstens 99% verbrand.



FIGUUR 5-3: GEBRUIK VAN GEËXTRAHEERD SLIB UIT DWZ IN AWZ

Door beide systemen aan elkaar te koppelen, bestaat de grootste milieuwinst uit het feit dat er minder vers ijzerzout nodig is in de AWZ. Bovendien wordt er minder slib gevormd in de DWZ. Het slib van de DWZ bestaat grotendeels uit ijzerverbindingen, en het ijzer wordt voor een substantieel deel geëxtraheerd. Ook Ba, Ca en Mn worden voor een groot deel uit het slib geëxtraheerd. Dit betekent dat er dus een klein volume slib overblijft met relatief veel organische materiaal, en mogelijk nog wat metalen. Afhankelijk van de oorsprong van het slib zal hier ook ijzer in zitten, maar het is te betwijfelen of deze ijzerverbindingen te gebruiken zijn in een vergistingsinstallatie. Het resterende slib heeft bovendien een lage pH-waarde. Mogelijk kan het geneutraliseerd worden door kalkkorrels (uit onthardingsinstallaties van de DWZ) toe te voegen. Het slib kan geloosd worden of wellicht aan het influent van een AWZ worden toegevoegd. Aangezien vrij weinig bekend is over hoeveelheid slib die op deze manier wordt gevormd en de exacte samenstelling hiervan (zijn het bijvoorbeeld voornamelijk humuszuren?), is deze component in de huidige LCA-studie niet meegenomen. Er is ook geen vergelijking gemaakt met andere toepassingen van waterijzer, bijvoorbeeld in vergistingsinstallaties, omdat ook hier verschillende scenario's mogelijk zijn.

Het slib dat in de AWZ ontstaat na toepassing van ijzer-extract heeft mogelijk een iets andere samenstelling dan bij gebruik van verse ijzerzouten. Dit wordt veroorzaakt door stoffen als mangaan die zich in het extract bevinden en nu in dit slib neerslaan. Aangezien er echter relatief weinig ijzerzout nodig is als vlokmiddel, kan worden aangenomen dat dit effect klein zal zijn. Dit aspect is, mede vanwege de onzekerheden in zowel het type componenten als hun hoeveelheden, in deze LCA-studie dan ook niet meegenomen.

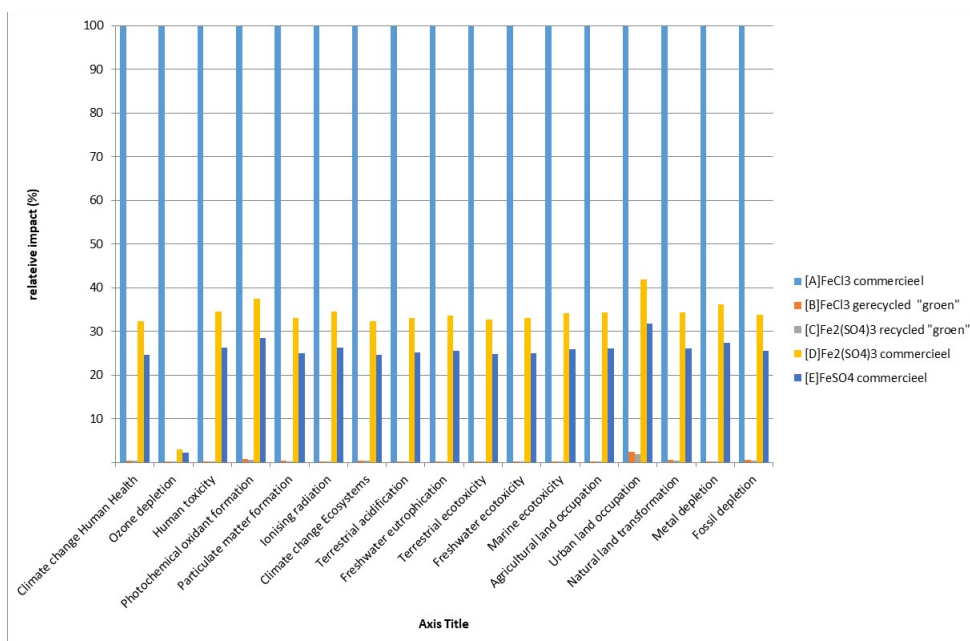
In de LCA-studie zijn wel meegenomen de benodigde hoeveelheden zuur en ijzerzout, en het transport van zowel ijzerzouten, zuren en extract.

5.4 Resultaten LCA

De volgende scenario's zijn uitgewerkt:

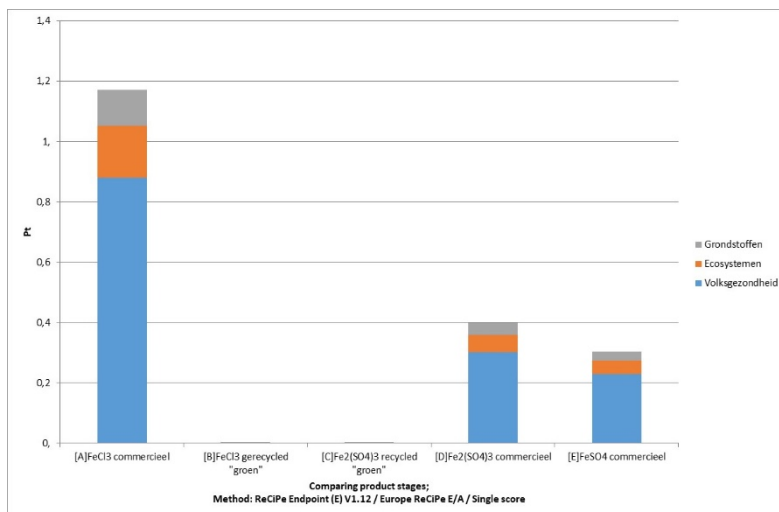
- Commercieel FeCl_3
- Geëxtraheerd FeCl_3
- Geëxtraheerd $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
- Commercieel $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$
- Commercieel FeSO_4

De resultaten van de midpoint-karakterisering zijn weergegeven in Figuur 5-4.



FIGUUR 5-4: MID-POINT KARAKTERISERING

In Figuur 5-4 is de variant met de hoogste impact op 100% gesteld, en zijn de andere varianten daaraan gerelateerd. Hieruit blijkt dat in alle gevallen commercieel FeCl_3 de hoogste impact geeft. De impact van Fe(III)sulfaat bedraagt ongeveer 35% van de impact van het FeCl_3 , en die van Fe(II)sulfaat ongeveer 25% van die van FeCl_3 . De impact van beide geëxtraheerde varianten is vrijwel verwaarloosbaar in vergelijking met de commerciële vlokmiddelen. Alleen bij de factor “stedelijk landgebruik” is wel een impact zichtbaar, maar van hooguit enkele procenten in vergelijking met FeCl_3 . De bijbehorende boomstructuren zijn afgebeeld in Bijlage IV. De single point analyse is weergegeven in Figuur 5-5, en bevestigt het beeld van de midpoint karakterisering, dat de impact van geëxtraheerd ijzerzout verwaarloosbaar is in vergelijking met die van verse vlokmiddelen. De totale impact van commercieel FeCl_3 bedraagt ongeveer 1,17 ecopunten, die van commercieel $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 0,40 Pt en die van FeSO_4 0,30 Pt. De impact van geëxtraheerd FeCl_3 is echter slechts circa 2,6 mPt en die van geëxtraheerd $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ongeveer 2,0 mPt, wat neerkomt op ongeveer 0,25-0,5% van de impact van de commerciële vlokmiddelen.



FIGUUR 5-5: SINGLE POINT ANALYSE

Zoals hierboven al aangegeven, is in werkelijkheid meer zuur nodig dan op basis van de reactie-stoechiometrie verwacht zou worden, omdat bij een lagere pH gewerkt moet worden, en ook andere componenten kunnen oplossen. Uit een berekening bleek dat de benodigde pH-verlaging tot een toename van ongeveer 10% in de hoeveelheid zuur leidt, en dat voor het oplossen van andere componenten uit het slib eveneens ongeveer 10% extra zuur nodig is. Een sensitiviteitsanalyse op de hoeveelheid zuur is weergegeven in Tabel 5-1. en Tabel 5-2. Bij de commerciële vlokmiddelen wordt de pH niet verlaagd, dus daarvoor is de impact niet apart aangegeven bij andere hoeveelheden zuur.

TABEL 5-1: SENSITIVITEITSANALYSE OP DE HOEVEELHEID BENODIGD ZUUR IN mPT

Scenario	Basis: +0%	+10%	+20%	+30%	+40%
A	1,17*10 ³	--	--	--	--
B	2,63	3,14	3,7	4,31	4,97
C	2,03	2,42	2,84	3,30	3,80
D	400	--	--	--	--
E	304	--	--	--	--

TABEL 5-2: SENSITIVITEITSANALYSE OP DE HOEVEELHEID BENODIGD ZUUR IN mCO₂-EQUIVALENTEN

Scenario	Basis: +0%	+10%	+20%	+30%	+40%
A	3,19*10 ³	--	--	--	--
B	15,5	18,5	21,8	25,4	29,3
C	12	14,3	16,8	19,5	22,4
D	1030	--	--	--	--
E	782	--	--	--	--

Uit bovenstaande tabellen blijkt dat de impact van de geëxtraheerde zouten inderdaad toeneemt. Indien 20% meer zuur nodig is dan op basis van stoechiometrie verwacht zou worden, neemt de impact met ongeveer 40% toe, wat een significante toename betekent. Bij

40% zuur neemt de impact zelfs met bijna 90% toe. In vergelijking met de impact van de commerciële vlokmiddelen is deze impact echter nog steeds vrijwel verwaarloosbaar. Dit betekent dat, ondanks dat meer zuur nodig is, het toch nog steeds beter is voor het milieu om geëxtraheerde vlokmiddelen te gebruiken.

Er zijn ook sensitiviteitsanalyses uitgevoerd op de transportafstanden. Deze zijn weergegeven in Tabel 5-3 t/m Tabel 5-6. Voor de chemicaliën is uitgegaan van in principe een transportafstand van 50 km, maar uit onderstaande tabellen blijkt dat de afstand weliswaar invloed heeft op de milieu-impact, maar dat die van het geëxtraheerde ijzerzout in alle gevallen significant lager is dan die van de commerciële vlokmiddelen, zowel in ecopunten als in CO₂-equivalenten. Hetzelfde geldt voor het transport naar een RWZI, waarbij in principe is uitgegaan van een afstand van 10 km, maar zelfs een afstand van 100 km weliswaar een grotere impact geeft, maar nog steeds aanzienlijk kleiner (< 1%) dan die van commerciële vlokmiddelen.

TABEL 5-3: SENSITIVITEITSANALYSE CHEMICALIËN TRANSPORT IN mPT

Scenario	Basis: 50	10	100	200
A	1,17*10 ³	1,16*10 ³	1,18*10 ³	1,19*10 ³
B	2,63	0,675	5,07	9,95
C	0,00203	0,555	3,86	7,55
D	400	397	403	410
E	304	302	307	312

TABEL 5-4: SENSITIVITEITSANALYSE CHEMICALIËN TRANSPORT IN CO₂-EQUIVALENT (KG)

Scenario	Basis: 50	10	100	200
A	3,19	3,16	3,23	3,31
B	0,0155	0,00398	0,0299	0,0587
C	0,012	0,00328	0,0228	0,0446
D	1,03	1,01	1,05	1,09
E	0,782	0,77	0,797	0,827

TABEL 5-5: SENSITIVITEITSANALYSE TRANSPORT NAAR AWZI IN mPT. (DEZE COMPONENT ZIT ALLEEN IN SCENARIO B EN C).

Scenario	Basis: 10	20	50	100		
A	1,17*10 ³	1,17*10 ³	1,17*10 ³	1,17*10 ³		
B	2,63	2,81	3,37	4,31		
C	2,03	2,22	2,78	3,71		
D	400	400	400	400		
E	304	304	304	304		

TABEL 5-6: SENSITIVITEITSANALYSE TRANSPORT NAAR AWZI IN CO₂-EQUIVALENT (KG) (DEZE COMPONENT ZIT ALLEEN IN SCENARIO B EN C).

Scenario	Basis: 10	20	50	100		
A	3,19	3,19	3,19	3,19		
B	0,0155	0,0166	0,0199	0,0254		
C	0,012	0,0131	0,164	0,0219		
D	1,03	1,03	1,03	1,03		
E	0,782	0,782	0,782	0,782		

Uit deze gegevens kan geconcludeerd worden dat de milieu-impact van geëxtraheerde vlokmiddelen minstens 100 keer zo klein is als die van commerciële materialen, en dat zelfs grotere transportafstanden en meer zuurgebruik nog steeds tot een aanzienlijke milieuwinst zullen leiden in vergelijking tot de toepassing van commerciële ijzerzouten.

6 Verbruikskosten en CO₂-beprijzing

6.1 Verbruikskosten

Door Feralco en AquaMinerals zijn de verbruikskosten uitgerekend voor het teruggewonnen vlokmiddel. In is een overzicht gegeven van de kostprijs voor een 40% oplossing als functie van de hoeveelheid ijzer die kan worden geëxtraheerd uit het slib. In eerste instantie is uitgegaan van de volgende gemiddelde parameters (Tabel 6-1:

TABEL 6-1: GEMIDDELDE PARAMETERS BEREKENING KOSTPRIJS; DATA AFKOMSTIG VAN AQUAMINERALS

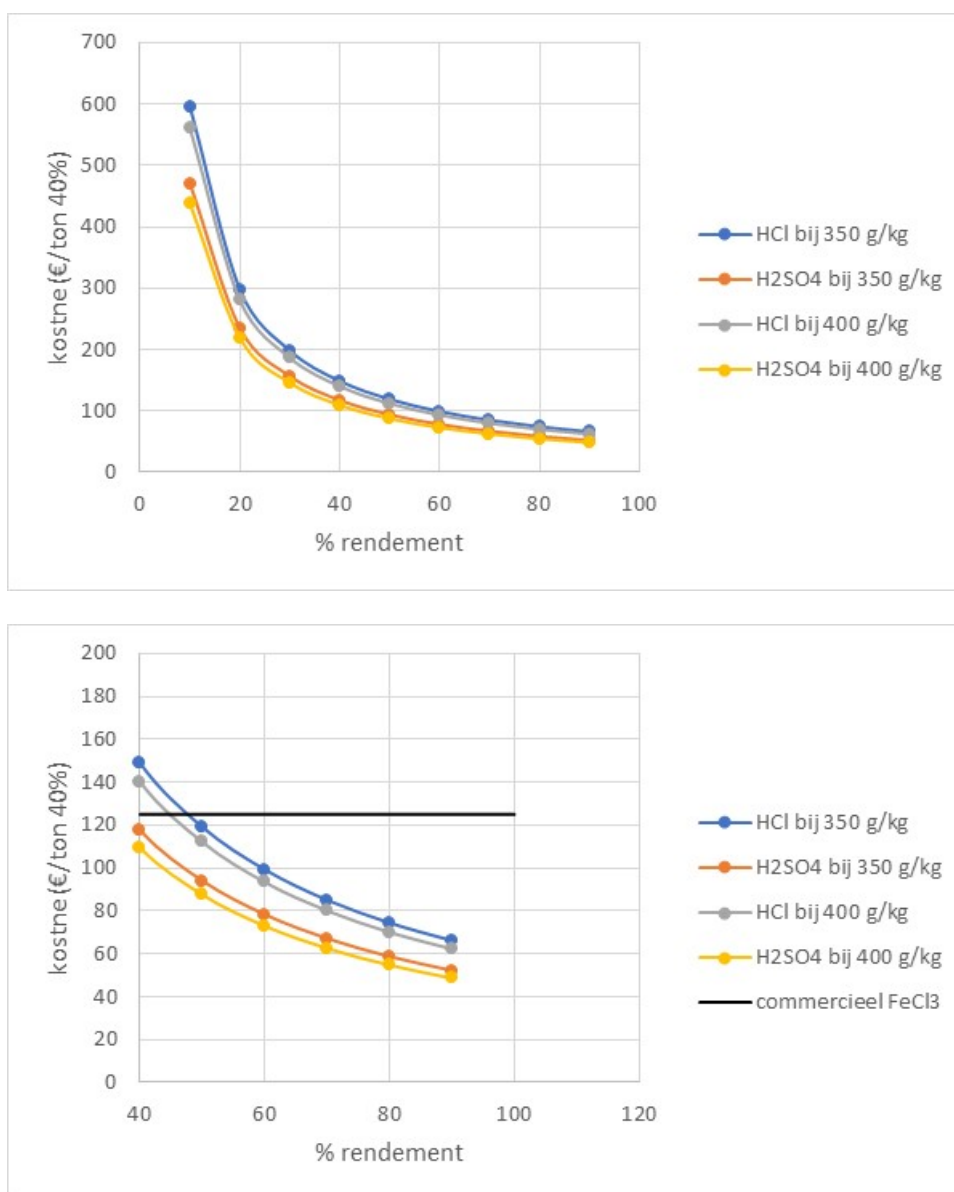
Parameter	hoeveelheid
Totaal volume slib	65.000 ton
Geschikt volume slib	62.000 ton
Droge stofgehalte	9,1%
Fe-gehalte	350 g/kg
Maximale hoeveelheid slib te gebruiken als vlokmiddel	50%
Rendement Fe-oplossen	75%
Kosten slib	€6,50
Kosten technisch HCl	€35,00
Kosten technisch H ₂ SO ₄	€60,00

Dit leidt tot een kostprijs van €79,40 per ton 40% FeCl₃-oplossing, of €62,71 per ton Fe₂(SO₄)₃-oplossing (met hetzelfde gehalte Fe als een 40% FeCl₃-oplossing). De prijs van commercieel vlokmiddel is €125,00 per ton 40% FeCl₃-oplossing.

Veel experimenten zijn gedaan met slib uit Grubbenvorst en Loenderveen. Hiervan is het gehalte aan ijzer hoger (≥ 400 g/kg), en is ook het rendement hoger ($\geq 98\%$). In Figuur 6-1 is de prijsontwikkeling te zien als functie van het rendement bij een ijzergehalte van zowel 350 g/kg als 400 g/kg. Transportkosten zijn niet meegenomen in dit overzicht. Voor Grubbenvorst en Loenderveen is dit terecht, omdat gebruik van dit slib in de nabijheid van de drinkwaterlocatie mogelijk zou zijn.

Hieruit volgt dat de prijs significant daalt als functie van het rendement, maar dat bij een rendement $>60\%$ de verschillen beduidend kleiner worden. Tevens volgt hieruit dat het effect van het ijzergehalte van het slib op de uiteindelijke prijs van een oplossing extract niet heel groot is. In alle gevallen ligt de huidige kostenraming beduidend onder de commerciële kostprijs van FeCl₃, die €125,- per ton 40% FeCl₃ oplossing bedraagt.

Een overzicht van alle gegevens is weergegeven in Figuur 6-1.



FIGUUR 6-1: PRIJSONTWIKKELING VOOR EEN 40% FeCl_3 -OPLOSSING OF VERGELIJKBARE $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ -OPLOSSING ALS FUNCTIE VAN HET RENDEMENT VAN DE IJZEREXTRACTIE BIJ EEN IJZERGEHALTE VAN HET SLIB VAN 350 EN 400 G/KG DROGE STOF. BENEDEN EEN UITSNEDE VAN DE TOTALE GRAFIEK, MET DAARIN OOK DE KOSTPRIJS VAN COMMERCIEEL FeCl_3 WEERGEGEVEN ALS ZWARTE LIJN.

In dit overzicht is nog geen rekening gehouden met de hoeveelheid zuur die nodig is om de pH op een waarde van 1 te krijgen. Als we uitgaan van het voorbeeld van Grubbenvorst, bevat het extract maximaal 20,110 mg Fe/L. Dit komt overeen met 0,36 mol/L, en daarvoor is dus 0,54 mol H_2SO_4 nodig. Om deze oplossing op pH 1 te brengen is nog 0,1 mol H_3O^+ , ofwel 0,05 mol H_2SO_4 , ofwel 10%, extra nodig. In werkelijkheid is misschien iets meer zuur nodig, omdat ook andere componenten in oplossing kunnen gaan, maar aangezien die hoeveelheden in totaal $\leq 10\%$ van het geheel uitmaken, betekent dit dat de hoeveelheid zuur mogelijk 20% hoger is. Dit brengt de kostprijs op €68,43 in plaats van €62,71 per ton, wat nog steeds aanzienlijk lager is dan de prijs van €125,- per ton voor het commerciële vlokmiddel.

6.2 CO₂-beprijzing

In de EU worden constant prijzen vastgesteld voor CO₂-emissies

(<https://markets.businessinsider.com/commodities/co2-european-emission-allowances>).

Op 25 sept. 2019 bedroeg de handelsprijs voor emissie-rechten per ton CO₂ €25,59. In hoofdstuk 5 is berekend hoeveel CO₂-emissie er is voor commercieel vlokmiddel en wat het zou zijn voor geëxtraheerd ijzerzout bij verschillend zuurgebruik (zie Tabel 5-2). Voor de CO₂-beprijzing is uitgegaan van een soort "worst case" scenario, waarbij 40% extra zuur nodig is. De resultaten van deze berekening zijn weergegeven in .

TABEL 6-2: CO₂-BEPRIJZING VOOR VERSCHILLENDE VLOKMIDDELEN

Vlokmiddel	ton CO ₂ /ton Fe	kosten (€/ton Fe)
commercieel FeCl ₃	3,19	81,63
geëxtraheerd FeCl ₃	29,3*10 ⁻³	0,75
geëxtraheerd Fe ₂ (SO ₄) ₃	22,4*10 ⁻³	0,57
commercieel Fe ₂ (SO ₄) ₃	1,030	26,36
commercieel FeSO ₄	0,782	20,01

6.3 Totale verbruikskosten en CO₂-beprijzing

Combinatie van de gegevens in paragraaf 6.1 en 6.2 levert voor een 40% FeCl₃-oplossing of sulfaat-oplossing met hetzelfde ijzergehalte het kostenplaatje op dat is weergegeven in Tabel 6-3. Hierin is ook uitgegaan van een "worst case", waarbij 40% extra zuur nodig is. Er is uitgegaan van een 40% FeCl₃-oplossing, of een extract met hetzelfde ijzergehalte als deze oplossing. In deze berekeningen is de investering, die nodig is om het ijzer uit het slib te extraheren, niet meegenomen.

TABEL 6-3: TOTALE VERBRUIKS- EN CO₂-KOSTEN IN €PER TON 40% FeCl₃-OPLOSSING OF VERGELIJKBARE OPLOSSING OP BASIS VAN Fe-GEHALTE.

vlokmiddel	verbruikskosten	CO ₂ -emissie	totale kosten
commercieel FeCl ₃	125,00	11,25	136,25
geëxtraheerd FeCl ₃	89,98	0,10	90,08
geëxtraheerd Fe ₂ (SO ₄) ₃	71,61	0,08	71,69

Uiteraard zal de uiteindelijk kostprijs van het geëxtraheerde vlokmiddel hoger liggen, omdat de benodigde investering nog verrekend moet worden. Ondanks dat, kan wel geconcludeerd worden dat het ook financieel interessant kan zijn om vlokmiddel uit ijzerslib te extraheren. De kostprijs zal, inclusief die investering, nog steeds ongeveer 30% lager kunnen zijn dan die van commercieel ijzerzout.

7 Conclusies en aanbevelingen

7.1 Conclusies

Uit dit onderzoek is gebleken dat er grote verschillen bestaan in de samenstelling van waterijzer van verschillende locaties. Daarnaast bestaan er ook grote verschillen in de mate waarin het aanwezige ijzer door extractie met zuur uit het slib kan worden geëxtraheerd: bij sommige typen slib is dit hooguit 40%, terwijl bij andere typen slib 99% kan worden teruggewonnen. Voor een effectieve extractie is een $\text{pH} \leq 1$ nodig, maar naarmate de pH lager is lossen er wel meer andere componenten, zoals TOC, op. Dit is een nadeel van het toepassen van een lagere pH. In principe kan hiervoor zowel zwavelzuur als zoutzuur worden toegepast, en het gebruik van zuren die vrijkomen als bij- of nevenproduct in de industrie is geen probleem. Wel lijkt H_2SO_4 een iets hoger rendement te geven dan HCl. Verhitten van het mengsel (tot 70 °C) of een langere contacttijd (24 uur in plaats van de gebruikelijke 20 min.) zorgt niet voor een beter rendement van de ijzer-extractie.

Bij lab-experimenten leken de extracten dezelfde effecten te geven als commerciële vlokmiddelen, gebaseerd op de hoeveelheid ijzer.

LCA-berekeningen lieten zien dat de milieu-impact van geëxtraheerde ijzerzouten significant (een factor 50-100) lager is dan die van commerciële ijzerzouten. Bovendien bleek uit berekeningen van de kosten voor “consumables” dat het extraheren van ijzer uit slib financieel gunstiger is dan het gebruik van verse ijzerzouten. Ook indien de benodigde investeringen voor het extraheren van slib worden meegenomen, kan nog steeds een besparing van zeker 30% worden bewerkstelligd.

Voorlopig is het echter nog niet mogelijk om extract te gebruiken in de drinkwaterzuivering, omdat hiervoor een KIWA-Watermark certificering nodig zou zijn. Er loopt wel nog een discussie of het dan ook niet toegepast zou kunnen worden in de behandeling van spoelwater. Voor toepassing in afvalwaterzuiveringsprocessen is dit echter geen probleem. Wel kan in sommige gevallen schuimvorming optreden, en hier zal bij toepassing op grote schaal een technische oplossing hiervoor gevonden moeten worden. Op labschaal leken antischuimmiddelen minder effectief te zijn dan verwacht.

7.2 Aanbevelingen

Tot nu toe zijn alle experimenten alleen op labschaal uitgevoerd. Het verdient aanbeveling de experimenten ook op pilotschaal uit te voeren, om te zien of ook dan gunstige resultaten worden verkregen wat betreft de extractie en de effectiviteit als vlokmiddel. Bovendien moet het probleem van de schuimvorming hier worden opgelost, voordat het proces inderdaad op grote schaal kan worden ingezet.

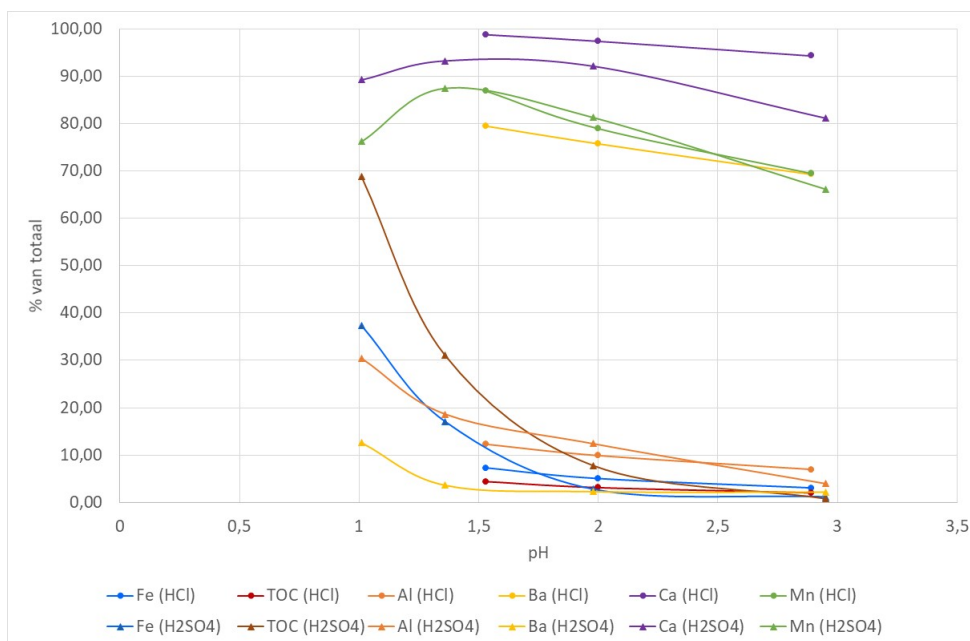
8 Literatuur

1. Ahmad, T., K. Ahmad, and M. Alam, *Characterization of Water Treatment Plant's Sludge and its Safe Disposal Options*. Procedia Environmental Sciences, 2016. **35**: p. 950-955.
2. Ahmad, T., K. Ahmad, A. Ahad, and M. Alam, *Characterization of water treatment sludge and its reuse as coagulant*. Journal of Environmental Management, 2016. **182**: p. 606-611.
3. Ahmad, T., K. Ahmad, and M. Alam, *Sustainable management of water treatment sludge through 3'R' concept*. Journal of Cleaner Production, 2016. **124**: p. 1-13.
4. Babatunde, A.O. and Y.Q. Zhao, *Constructive approaches toward water treatment works sludge management: An international review of beneficial reuses*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2007. **37**(2): p. 129-164.
5. Keeley, J., P. Jarvis, and S.J. Judd, *Coagulant recovery from water treatment residuals: A review of applicable technologies*. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2014. **44**(24): p. 2675-2719.
6. Anastas, P.T. and J.C. Warner, *Green Chemistry: Theory and Practice*. 1998, New York: Oxford University Press.
7. Jewell, W.M., *Method of purifying water*, U.S.P. Office, Editor. 1903.
8. Heijman, B., *Nuttige inzet van drinkwaterslib*. 1995, Kiwa Onderzoek en Advies/ Vewin.
9. Ahmad, A., L.A. Richards, and P. Bhattacharya, *Arsenic remediation of drinking water: an overview.*, in *Best practice guide on control of arsenic in drinking water*, P. Bhattacharya, Jovanovich, D., Polya, D., Editor. 2016, IWA publishing. p. 120-138.
10. Rodríguez, N.H., S.M. Ramírez, M.T.B. Varela, M. Guillem, J. Puig, E. Larrotcha, and J. Flores, *Re-use of drinking water treatment plant (DWTP) sludge: Characterization and technological behaviour of cement mortars with atomized sludge additions*. Cement and Concrete Research, 2010. **40**(5): p. 778-786.
11. Dahhou, M., M. El Moussaouiti, M. El Morhit, S. Gamouh, and S. Moustahsine, *Drinking water sludge of the Moroccan capital: Statistical analysis of its environmental aspects*. Journal of Taibah University for Science, 2017. **11**(5): p. 749-758.
12. Sharma, A.K., D. Thornberg, and H.R. Andersen, *Application of waterworks sludge in wastewater treatment plants*. International Journal of Environmental Science and Technology, 2013. **10**(6): p. 1157-1166.
13. Li, C.W., J.L. Lin, S.F. Kang, and C.L. Liang, *Acidification and alkalization of textile chemical sludge: Volume/solid reduction, dewaterability, and Al(III) recovery*. Separation and Purification Technology, 2005. **42**(1): p. 31-37.
14. Keefer, G.B. and W.A. Sack, *Sludge recycle and reuse in acid mine drainage treatment*. Journal of the Water Pollution Control Federation, 1983. **55**(3 I): p. 278-284.
15. Parsons, S.A. and S.J. Daniels, *The use of recovered coagulants in wastewater treatment*. Environmental Technology (United Kingdom), 1999. **20**(9): p. 979-986.
16. Chen, N., N. Liu, Y. Liu, and S. Wang. *Study on recycling iron-rich sludge produced by Fenton process in pulping waste water treatment*. in *World Automation Congress Proceedings*. 2012.
17. Chen, N., N. Liu, Y. Liu, and S. Wang, *Study on recycling iron-rich sludge produced by Fenton process in pulping waste water treatment*, in *World Automation Congress (WAC)*. 2012, IEEE: Puerto Vallarta, Mexico, Mexico.
18. Keeley, J., A.D. Smith, S.J. Judd, and P. Jarvis, *Reuse of recovered coagulants in water treatment: An investigation on the effect coagulant purity has on treatment performance*. Separation and Purification Technology, 2014. **131**: p. 69-78.

19. Miyanoshita, T., N. Oda, N. Hayashi, M. Fujiwara, and H. Furumai, *Economic evaluation of combined treatment for sludge from drinking water and sewage treatment plants in Japan*. Journal of Water Supply: Research and Technology - AQUA, 2009. **58**(3): p. 221-227.
20. Pigeon, P.E., K.D. Linstedt, and E.R. Bennett, *Recovery and reuse of iron coagulants in water treatment*. Journal / American Water Works Association, 1978. **70**(7): p. 397.
21. Keeley, J., P. Jarvis, A.D. Smith, and S.J. Judd, *Coagulant recovery and reuse for drinking water treatment*. Water Research, 2016. **88**: p. 502-509.
22. Onkenhout, R., *In tegenstroom oplossen van ijzerhoudend drinkwaterslib*. 1995, Kiwa Onderzoek en Advies: Nieuwegein.
23. Hofman-Caris, C.H.M., A. A., W. Siegers, S. Rahn, J.W. Voort, and O.v.d. Kolk, *Pelletized drinking water treatment residuals for the removal of arsenic and phosphate from water*. 2017, KWR Watercycle Research Institute.
24. van den Aker, R., *Het aanzuren van ijzerslib*. 1996, Kiwa Onderzoek en Advies.
25. Prakash, P. and A.K. Sengupta, *Selective coagulant recovery from water treatment plant residuals using donnan membrane process*. Environmental Science and Technology, 2003. **37**(19): p. 4468-4474.
26. Kurchatov, I.M., N.I. Laguntsov, Y.P. Neschimenko, and D.Y. Feklistov. *The reagent-sorption technology of water treatment*. in *Physics Procedia*. 2015.
27. Balcik-Canbolat, C., C. Sengezer, H. Sakar, A. Karagunduz, and B. Keskinler, *A study on near zero liquid discharge approach for the treatment of reverse osmosis membrane concentrate by electrodialysis*. Environmental Technology (United Kingdom), 2018.
28. Marder, L., S.D. Bittencourt, J. Zoppas Ferreira, and A.M. Bernardes, *Treatment of molybdate solutions by electrodialysis: The effect of pH and current density on ions transport behavior*. Separation and Purification Technology, 2016. **167**: p. 32-36.
29. Millar, G.J., S.J. Couperthwaite, and C.D. Moodliar, *Strategies for the management and treatment of coal seam gas associated water*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. **57**: p. 669-691.
30. Korngold, E., L. Aronov, N. Belayev, and K. Kock, *Electrodialysis with brine solutions oversaturated with calcium sulfate*. Desalination, 2005. **172**(1): p. 63-75.
31. Oren, Y., E. Korngold, N. Daltrophe, R. Messalem, Y. Volkman, L. Aronov, M. Weismann, N. Bouriakov, P. Glueckstern, and J. Gilron, *Pilot studies on high recovery BWRO-EDR for near zero liquid discharge approach*. Desalination, 2010. **261**(3): p. 321-330.
32. Morillo, J., J. Usero, D. Rosado, H. El Bakouri, A. Riaza, and F.J. Bernaola, *Comparative study of brine management technologies for desalination plants*. Desalination, 2014. **336**(1): p. 32-49.
33. Kim, D.H., *A review of desalting process techniques and economic analysis of the recovery of salts from retentates*. Desalination, 2011. **270**(1-3): p. 1-8.
34. Sharp, E.L., P. Jarvis, S.A. Parsons, and B. Jefferson, *The impact of zeta potential on the physical properties of ferric-NOM flocs*. Environmental Science and Technology, 2006. **40**(12): p. 3934-3940.
35. Zhou, Z., Y. Yang, X. Li, W. Gao, H. Liang, and G. Li, *Coagulation efficiency and flocs characteristics of recycling sludge during treatment of low temperature and micro-polluted water*. Journal of Environmental Sciences, 2012. **24**(6): p. 1014-1020.
36. Nair, A.T. and M.M. Ahammed, *The reuse of water treatment sludge as a coagulant for post-treatment of UASB reactor treating urban wastewater*. Journal of Cleaner Production, 2015. **96**: p. 272-281.
37. Keeley, J., A.D. Smith, S.J. Judd, and P. Jarvis, *Acidified and ultrafiltered recovered coagulants from water treatment works sludge for removal of phosphorus from wastewater*. Water Research, 2016. **88**: p. 380-388.
38. Baayen, H., *Eco-indicator 99; manual for designers; A damage oriented method for Life Cycle Impact Assessment*. 2000, Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment: The Hague, The Netherlands.

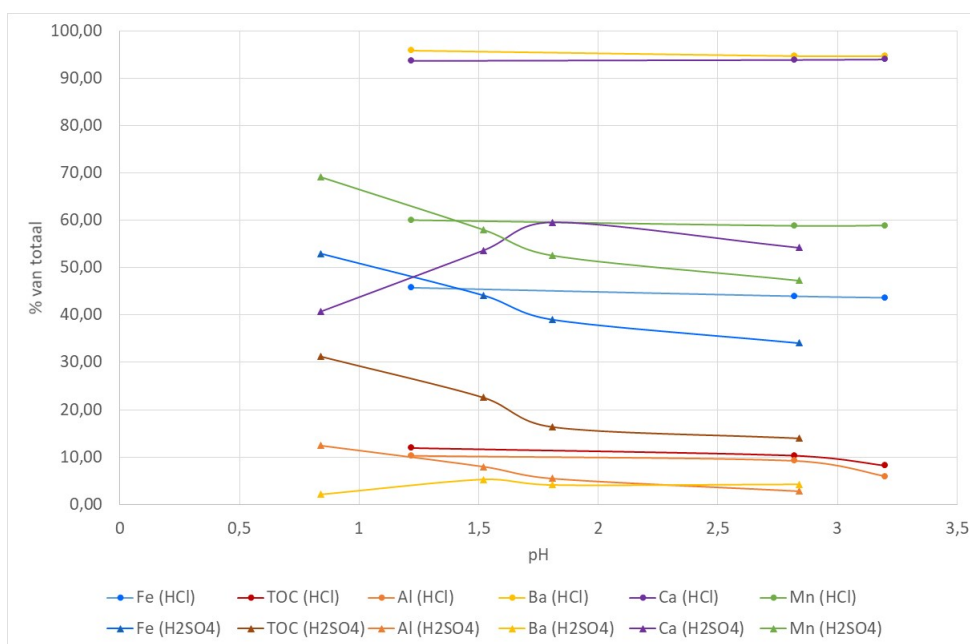
Bijlage I

Effect van pH en type zuur op extractie



FIGUUR 8-1: EFFECT VAN pH EN TYPE ZUUR (33% HCL OF 96% H2SO4) OP EXTRACTIE VAN SLIB VAN WP JULIANA.

Uit deze figuur blijkt dat bij pH < 1,5 duidelijk meer ijzer oplost. Vanaf pH $\approx$ 1,5 is de hoeveelheid ijzer die wordt geëxtraheerd vrijwel gelijk. Voor TOC geldt echter dat met H₂SO₄ duidelijk meer wordt geëxtraheerd dan met HCl. Voor Al geldt vrijwel hetzelfde beeld als voor Fe. Bij barium wordt met H₂SO₄ veel minder Ba in het extract gevonden dan bij HCl, maar dat heeft waarschijnlijk te maken met de slechte oplosbaarheid van BaSO₄. Dezelfde verklaring, in iets mindere mate, geldt ook voor CaSO₄. Bij Mn is het geëxtraheerde gehalte vrijwel gelijk, ongeacht het type zuur. Wel geldt ook hier dat bij toenemende pH het gehalte aan Mn in het extract afneemt. Waarom het ook bij lage pH lijkt af te nemen is niet duidelijk.



FIGUUR 8-2: EFFECT VAN PH EN TYPE ZUUR (33% HCL OF 96% H2SO4) OP EXTRACTIE VAN SLIB VAN OSSENDRECHT

Voor het slib van Ossendrecht gelden vrijwel dezelfde observaties, met dit verschil dat het calciumgehalte in het met H_2SO_4 verkregen slib veel lager is dan bij HCl. Het is niet duidelijk waardoor dit verschil veroorzaakt wordt.

Bijlage II

Overzicht van technieken en SWOT-analyse, en van kosten [5]

TABLE 7. A performance summary and SWOT analysis of key coagulant recovery options

Recovery approach	Typical recovery performance			Strengths	Weaknesses	Opportunities (common to all)	Threats (common to all)	References
	M ³⁺ yield (%)	M ³⁺ conc. (mg/L)	DOC conc. (mg/L)					
Simple acid solubilization	90	2,500	500	Simple, low cost, relatively well understood	Nonselective, heavy metal and organic compound contamination	Developments in other fields that can be transferred to CR.	Increased acid and alkali costs relative to commercial coagulants	Saunders and Roeder (1991) and King et al. (1975)
Simple alkali solubilization	80	950	Higher than acid	Simple, rejects heavy metals	Higher cost, specific to alum, low recovery concentrations, worse DOC contamination	Increased commercial coagulant prices	More stringent treated water and coagulant quality regulations	Masschelein et al. (1985), and Isaac and Vahidi (1961)
Ultrafiltration	80	560	75	Relatively selective, low cost and well understood technology	Considerable organic compound permeation and fouling	Decreased commercial coagulant quality	Competition from alternative reuse options	Lindsey and Tongkasame (1975)
<i>ReAl</i> process	85	12,500	<2	Capable of recovering very pure and concentrated alum	Multistage approach elevates costs and complexity	Increased landfill costs	Diminished raw water quality placing greater stress on metal-contaminant separation processes	Ulmert and Sarnier (2005)
Liquid ion exchange	90	30,000	—	Allows high concentrations to be achieved in the stripping stage, quite selective	Risk of toxic solvent carryover, and process complexity	More stringent landfill regulations		Westerhoff and Cornwell (1978), and Cornwell (1979)

Cation exchange resins	95	5,000	—	Capable of high yields and purity	Regeneration is inefficient and costly. Problems with scale-up	Petruzzi et al. (2000)
Anion exchange resins	90	—	60% removal	Potential to reduce organic contaminant levels in other processes	Inadequate performance to stand alone, adds complexity when used as a polishing stage	Anderson and Kolarik (1994)
Donnan membranes	80	4,700	17	Robust performance in terms of purity and concentration	Slow kinetics require large membrane areas or contact time, harming process economics	Prakash and Sengupta (2004)
Electrodialysis	—	—	—	May be able to accelerate the slow kinetics of other ion exchange membrane processes	Poorly understood in this role and likely to face problems with fouling, scaling and high energy demand	—

(Continued on next page)

TABLE 7. A performance summary and SWOT analysis of key coagulant recovery options (*Continued*)

Dosing to wastewater	—	—	—	Bypasses many of the quality issues faced in potable CR while still yielding significant treatment benefits	Fails to solve the problem of coagulant demand at potable works. Recovered coagulant transport between sites is dependent on proximity	Babatunde and Zhao (2007) and Parsons and Daniels (1999)
----------------------	---	---	---	---	--	--

TABLE 8. A Comparison of operating costs for key coagulant reuse options against conventional coagulant dosing practice

Coagulant operating costs as \$/1,000 mols of M^{3+} recovered or purchased	Pressure filtration	Donnan dialysis	Electrodialysis	Dosing to WW	Conventional practice	
					Alum	Ferric
Solubilization acid	20	20	36	20		
Recovery chemicals (cleaning chemicals ^a ; dialysis acid)	2	20	2			
Electricity	3		8			
Membranes ^b	26	34	11			
Landfill gate fees ^c	10	10	10	10	20	20
Intersite transport ^d				20		
Commercial coagulant					60	35
Total	61	84	67	50	80	55

Adapted from current prices and published performance data as listed in Keeley et al. (2012), unless stated otherwise:

a) Estimated to be 3% of total operating costs (Verrecht et al., 2010)

b) Considered as a consumable

c) Including neutralization to moderate pH, if required. Excluding transport costs.

d) Based on transporting 20% DS WTRs to a WWTP 20 miles away, in 30 tonne loads, using fuel consumption data from Coyle (2007)

TABLE 9. Coagulant markets and price dynamics

Coagulant	North American market share (%)	Average US price increase 2008–2009 (%) ¹	Average UK price increase 2008–2009 (%) ²	Cost drivers (coagulant type affected, in parentheses)
Aluminum coagulants	20–25	14–51	5–18	Fuel (universal) Bauxite (alum) Sulfuric acid (alum) Aluminum trihydrate (PACl*) Aluminum metal (ACH) [†] Hydrochloric acid; chlorine (PACl, ACH)
Ferric chloride	10–15	22	N/A	Scrap steel/pickle liquors Hydrochloric acid; chlorine
Ferric sulfate	10–15	40	13	Sulfuric acid Iron ore

Adapted from Henderson et al. (2009); ¹Association of Metropolitan Water Agencies (AMWA) survey with 42 responses from water utilities; ²AMWA survey with seven responses from water utilities (Walsh, 2009).

*Poly aluminum chloride, [†]Aluminum chlorohydrate

Bijlage III

LCA Studie

Deze studie is in opdracht van Evides en AquaMinerals uitgevoerd en gerapporteerd in een apart memo. Aangezien de resultaten van dit memo rechtstreeks aanleiding gaven tot het in dit rapport beschreven onderzoek, is het memo hieronder weergegeven.

Bestemd voor: B. Hofs (Evides), O. v.d. Kolk (AquaMinerals)

Betreft: LCA aan productie flocculatiemiddel uit waterijzer

Kopie / afschrift: B. Wols (KWR)

Van: R. Hofman-Caris en T. van den Brand

Datum: 6 januari 2017

Inleiding

Bij de productie van drinkwater uit oppervlaktewater wordt vaak een flocculatiemiddel toegepast als ijzerchloride (FeCl_3). Hierdoor wordt ijzer(hydr)oxide gevormd, dat neerslaat. Ook bij de beluchting van ijzerhoudend grondwater wordt een dergelijk neerslag gevormd. In totaal wordt er op deze manier ca. 75.000 ton waterijzer (ijzerhoudend slib) gevormd in Nederland (± 27.000 ton steekvast materiaal met een vast stofgehalte van ongeveer 30%, en ± 48.000 ton slib met een vaste stofgehalte van ca. 10%).

Met behulp van een zuur is het in principe mogelijk om het (hydr)oxide te hydrolyseren, en er weer een zout van te maken. Door zoutzuur toe te voegen kan er weer FeCl_3 van worden gemaakt, dat vervolgens opnieuw als flocculatiemiddel voor de productie van drinkwater kan worden toegepast. Door in plaats van zoutzuur zwavelzuur te gebruiken ontstaat ijzer(III)sulfaat, dat als flocculatiemiddel in de mestverwerking kan worden toegepast.

In dit memo worden de resultaten van een LCA-studie beschreven naar het op deze manier hergebruiken van waterijzer. Hierbij wordt zowel de impact van het gebruik van “vers” zwavel- of zoutzuur als die van gerecycled zuur bekeken.

Uitvoering

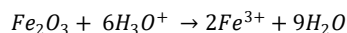
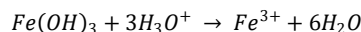
Voor deze LCA is gebruik gemaakt van SimaPro 8 software. De achtergrondinformatie hiervoor is afkomstig uit de Ecolnvent 3.0 database. De berekeningen zijn uitgevoerd met ReCiPe Endpoint € V1.10/Europe ReCiPe E/A, en uitgedrukt in ecopunten. Voor de data is gebruik gemaakt van data die gelden voor de wereld (ROW) (bij verschillende chemicaliën bevat de database verschillende gegevens die betrekking hebben op verschillende landen).

In de hier gerapporteerde analyse komen 1.000 ecopunten (Pt) overeen met de milieu-impact van één West-Europees persoon per jaar. Overigens maakt Ecolnvent 3.0 geen verschil tussen FeSO_4 en $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, en dat hebben we in deze studie dus ook niet gedaan.

Verder hebben we alleen “consumables” van de chemicaliën in aanmerking genomen, niet de eventuele bouw van installaties en aanleg van leidingen.

Als functionele eenheid is 1 kg ijzer (Fe) genomen.

Waterijzer bestaat voor een groot deel uit een mengsel van ijzeroxide en ijzerhydroxide. Tijdens de hydrolyse onder invloed van een zuur kunnen onderstaande reacties optreden:



Op basis van bovenstaande reactievergelijkingen kunnen de verhoudingen, weergegeven in **Error! Reference source not found.**, worden berekend.

TABEL 8-1: HOEVEELHEDEN BENODIGD ZUUR EN GEVORMD ZOUT PER GRAM EN PER MOL FE

Fe	H ₂ SO ₄	Gevormd Fe ₂ (SO ₄) ₃	HCl	Gevormd FeCl ₃
1.00 g	2.63 g	3.58 g	1.96 g	2.90 g
1.0 mol	1.5 mol	0.5 mol	3.0 mol	1.0 mol

Bij deze LCA-studie is de impact vergeleken die het hydrolyseren van waterijzer en het hergebruiken van het ontstane zout (als flocculatiemiddel voor hetzij drinkwater, hetzij de mestverwerking) heeft op het milieu in vergelijking met het aankopen en transporteren van commercieel FeCl₃ of Fe₂(SO₄)₃. Hierbij is bovendien gekeken naar zowel vers zuur als gerecycled zuur (hiermee bedoelen we ook zuur dat als bijproduct in een ander proces wordt verkregen). Volgens de definities van het LCA-concept wordt de milieu-impact van het recyclen van een stof toegerekend aan degene die deze stof produceert, en niet aan degene die de stof koopt en gebruikt. Met andere woorden: de milieu-impact van een gerecyclede stof is per definitie 0. Dat betekent voor deze studie dat bij gebruik van gerecycled zuur in feite alleen de impact van het transport moet worden meegenomen in de berekening. Daardoor hoeft de impact van het totale scenario dus niet 0 te zijn, ook al is die van het zuur zelf wel 0.

In Tabel 8-3 en **Error! Reference source not found.** is de globale samenstelling van een aantal typen waterijzer van verschillende Nederlandse locaties weergegeven. Bij de berekening van de benodigde hoeveelheid zuur is ervan uitgegaan dat het waterijzer voor 100% uit ijzer(hydr)oxide bestaat. Uiteraard is dit niet helemaal juist, maar aangezien de andere oxides op een vergelijkbare manier zullen reageren maakt dat voor de hoeveelheid

benodigd zuur niet zoveel uit. Bij de sensitiviteitsanalyse is ook nagegaan wat de invloed is van het ijzergehalte van het slib op de milieu-impact (als het slib minder ijzer bevat, moet relatief meer zuur worden gebruikt om dezelfde hoeveelheid FeCl_3 of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ te verkrijgen).

TABEL 8-2: IJZERGEHALTES (M%) IN HET GEDROOGDE WATERIJZER VAN VERSCHILLENDE POMPSTATIONS, EN IN HET COMMERCIËLE FERROSORP.

Pompstation	Ijzergehalte (m%)
Metingen van AquaMinerals	
P.S. (Olde) Eibergen	41
P.S. Amersfoort	40
P.S. Breehei	40
P.S. Bremerberg	39
P.S. Dalen	38
P.S. Eemdijk	37
P.S. Hammerflier	41
P.S. Heel	38
P.S. Helmond	37
P.S. Hoogeveen	40
P.S. Kolff	41
P.S. Kruidhaars	39
P.S. Leidsche Rijn	39
P.S. Loenderveen	37
P.S. Noordbergum	41
P.S. Oldeholtgade	39
P.S. Rodenmors	38
P.S. Roosendaal	40
P.S. Sellingen	38
P.S. Spannenburg	40

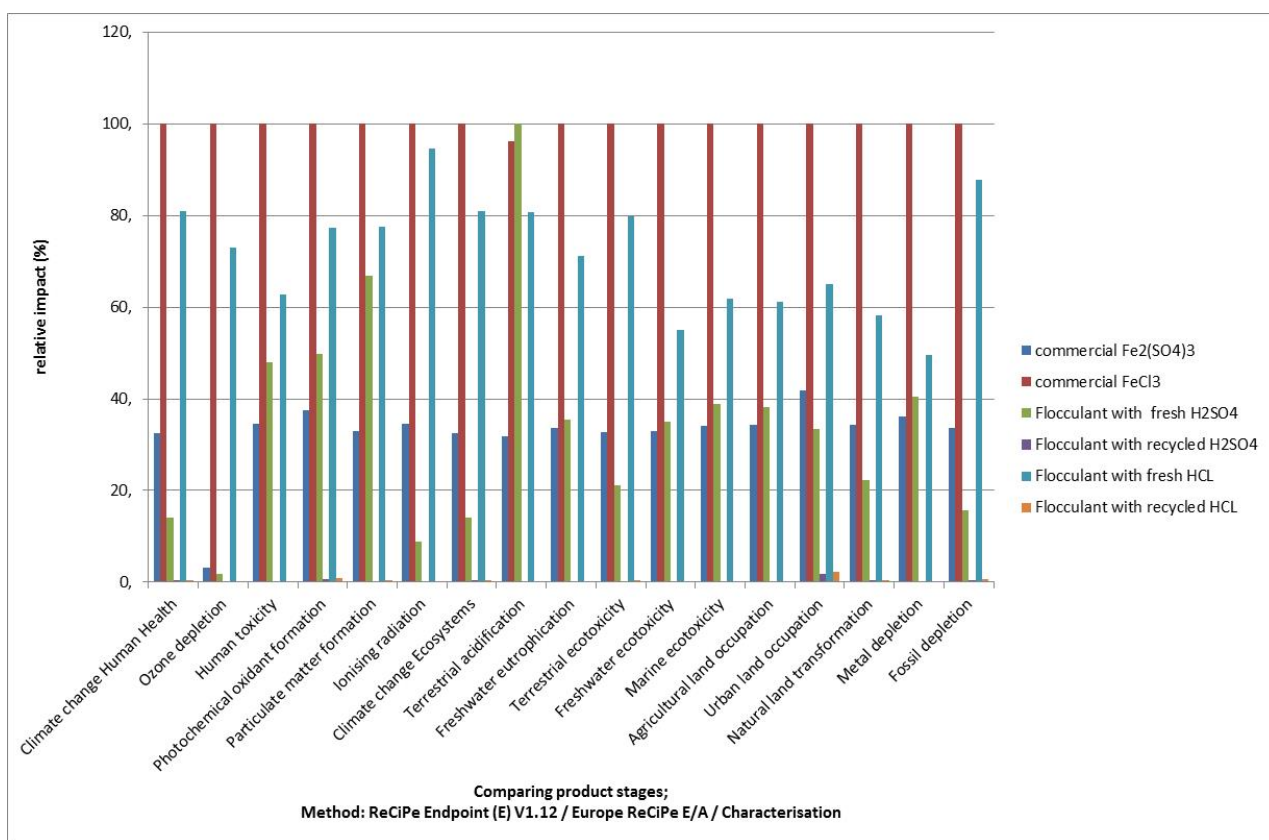
P.S. Valtherbos	37
P.S. Velddriel	39
P.S. Vlierden	38
P.S. Witharen	40
P.S. Woudenberg	37
P.S. Zevenbergen	37
Eigen metingen	
Ferrosorp	49.4
Spannenburg	52.6
Kralingen	58.5
Witharen	34.0
Huibergen	59.9

TABEL 8-3: SAMENSTELLING VAN MONSTERS DROOG WATERIJZER, AANGENOMEN DAT HET ALLEMAAL OXIDEN ZIJN (HET KUNNEN ECHTER OOK (DEELS) HYDROXIDEN ZIJN).

Oxide	Spannenburg	Kralingen	Witharen	Huijbergen	Ferrosorp
Fe ₂ O ₃	75.1	83.6	48.6	85.7	71.8
CaO	8.7	7.0	8.4	4.8	11.0
SiO ₂	10.9	4.9	--	5.4	13.0
MgO	0.3	0.8	0.1	0.6	1.0
P ₂ O ₅	3.4	1.1	1.1	3.0	1.1
MnO	0.3	0.3	0.2	0.6	1.4
Al ₂ O ₃	<0.2	0.4	0.1	--	0.3
Na ₂ O	--	--	--	0.1	--
SO ₃	<0.3	0.5	--	0.2	0.2

Resultaten

Voor de berekening van de milieu-impact is aangenomen dat het droge waterijzer voor 75% uit Fe_2O_3 (over $\text{Fe}(\text{OH})_3$) bestaat. Dit levert het resultaat op weergegeven in Figuur 8-3. Hierbij is de impact van de productie van commercieel FeCl_3 of $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, het gebruik van “nieuw” (via verbranding verkregen) en gerecycled zoutzuur of zwavelzuur voor de hydrolyse van waterijzer, en het transport hiervan meegenomen in de berekening. De impact van commercieel FeCl_3 is op 100% gesteld, en de impact van de andere componenten is hieraan gerelateerd. SimaPro maakt onderscheid tussen verschillende milieu-aspecten waarop een product of proces invloed kan hebben. Deze zijn afzonderlijk weergegeven in Figuur 8-3.



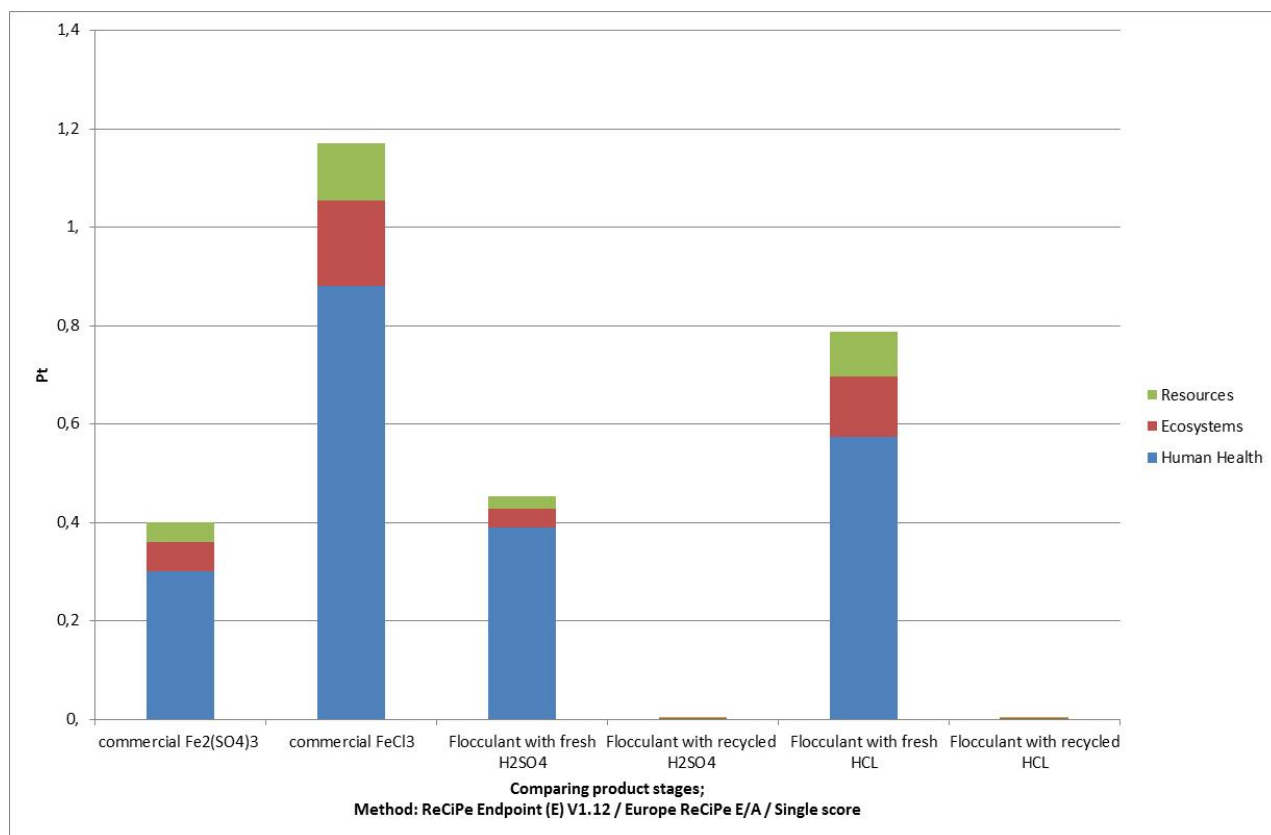
FIGUUR 8-3: RELATIEVE IMPACT VAN HET GEBRUIK VAN COMMERCIEEL FeCl_3 EN VAN HERGEBRUIKT IJZERZOUT, GEWONNEN DOOR MIDDEL VAN ZURE HYDROLYSE VAN WATERIJZER, OP DIVERSE ASPECTEN VAN HET MILIEU. DE IMPACT VAN COMMERCIEEL FeCl_3 IS OP 100% GESTELD.

Als de impact van commercieel FeCl_3 op 100% wordt gesteld, is duidelijk dat voor alle milieu-aspecten het zelf geproduceerde flocculatiemiddel FeCl_3 gunstiger is (rode versus paarse balkjes). Dit geldt ook duidelijk bij gebruik van “nieuw” zoutzuur. Vooral voor wat betreft de ecotoxiciteit van zoetwater en de uitputting van metalen scoort het zelf geproduceerde FeCl_3 veel gunstiger (de invloed wordt dan ongeveer gehalveerd). Met name op het gebied van ioniserende straling en uitputting van fossiele grondstoffen is het verschil echter klein. Over

het algemeen kan worden gesteld dat zelfgemaakt FeCl_3 50-80% minder milieubelastend is dan commercieel FeCl_3 , indien nieuw zoutzuur wordt toegepast. Aangezien de impact van gerecycled zoutzuur per definitie 0 is, tellen bij toepassing hiervan alleen de gevolgen van het transport mee. Uit Figuur 8-3 blijkt duidelijk dat de impact van het geproduceerde FeCl_3 (de oranje balkjes) in dat geval verwaarloosbaar is. Alleen in de categorieën “fotochemische oxidatorvorming” en “stedelijk landgebruik” is een heel klein effect van het transport zichtbaar.

Bij $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ is de situatie beduidend anders indien nieuw zwavelzuur wordt toegepast bij de vorming van ijzersulfaat (blauwe versus groene balkjes). In sommige gevallen, zoals het effect op klimaatverandering en gezondheid of ecosystemen, ioniserende straling en uitputting van fossiele grondstoffen scoort het zelf geproduceerde ijzersulfaat beter dan het commerciële, maar in andere opzichten, zoals toxiciteit, het vormen van fotochemische oxidatoren of van deeltjes, en vooral verzuring, scoort het commerciële ijzersulfaat (veel) beter. Indien echter gerecycled zwavelzuur wordt toegepast (paarse balkjes) blijkt dat de impact van het totale scenario van het zelf produceren van $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ vele malen gunstiger is voor het milieu dan het gebruik van commercieel $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Ook nu is alleen bij “stedelijk landgebruik” een heel klein balkje zichtbaar, maar het effect van het transport is op het geheel in feite verwaarloosbaar, en de impact van gerecycled H_2SO_4 zelf is per definitie 0.

In Figuur 8-4 is de milieu-impact in enkele categorieën gerangschikt.



FIGUUR 8-4: MILIEU-IMPACT (IN ECOPUNTEN) VAN COMMERCIEEL FeCl_3 EN $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, EN VAN MET H_2SO_4 OF HCl GEHYDROLYSEERD WATERIJZER VOOR DE BRONNEN, DE ECOSYSTEMEN EN VOOR MENSELIJKE GEZONDHEID.

Het is duidelijk dat met name op het gebied van gezondheid het commerciële FeCl_3 bij gebruik van nieuw HCl veel slechter scoort dan het hergebruikte materiaal. Bij gebruik van gerecycled HCl is de impact van hergebruikt FeCl_3 verwaarloosbaar.

Bij commercieel en met nieuw H_2SO_4 uit waterijzer geproduceerd ijzersulfaat is het verschil klein, maar scoort het uit waterijzer geproduceerde materiaal iets slechter dan de commerciële variant. Dit heeft te maken met het productieproces van het ijzersulfaat. Het transport van flocculatiemiddel of zuren draagt relatief weinig bij aan de totale milieu-impact (dit geldt overigens ook voor FeCl_3). Dit verklaart ook waarom, net als bij FeCl_3 , de impact van met gerecycled zwavelzuur geproduceerd $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ verwaarloosbaar is ten opzichte van die van commercieel materiaal.

Aangezien er nogal wat variatie bestaat in het ijzergehalte van verschillende typen waterijzer is een sensitiviteitsanalyse uitgevoerd, waarbij het effect van het ijzergehalte van het slib als variabele is meegenomen. De resultaten hiervan zijn weergegeven in Tabel 8-4. De impact is vergeleken met de impact van een gelijke hoeveelheid FeCl_3 , dat als flocculatiemiddel voor drinkwater van een commerciële partij wordt ingekocht, of commercieel $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, dat als flocculatiemiddel bij de mestverwerking kan worden toegepast (N.B. "gelijke hoeveelheid" is gebaseerd op een gelijke hoeveelheid ijzer).

TABEL 8-4: SENSITIVITEITSANALYSE VOOR HET IJZERGEHALTE VAN WATERIJZER; MILIEU-IMPACT IN ECOPUNTEN BIJ GEBRUIK VAN NIEUW ZUUR.

Gehalte ijzeroxide (m%)	FeCl ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃	H ₂ SO ₄	HCl
50	1,17	0.397	0,681	1,18
60	1,17	0.397	0,567	0,984
70	1,17	0.397	0,486	0,843
75	1,17	0.397	0,454	0,787
80	1,17	0.397	0,425	0,738

Uiteraard is de milieu-impact kleiner bij een hoger ijzeroxidegehalte van het slib (dan is immers minder zuur nodig voor de hydrolyse van andere verbindingen). Bij een gehalte van 50% ijzeroxide (wat overeenkomt met 35% ijzer) is de impact van HCl vergelijkbaar met die van commercieel FeCl₃, maar bij hogere gehalten kan die verbeteren tot ongeveer 74% bij HCl. Uit Tabel 8-2 en Tabel 8-3 blijkt dat veel waterijzer een hoger ijzergehalte bevat.

Ook bij Fe₂(SO₄)₃ is de invloed van het ijzergehalte van het slib zichtbaar, maar daar wordt het omslagpunt pas bereikt bij gehalten boven 80%, wat in de praktijk niet realistisch is. Het produceren van Fe₂(SO₄)₃ uit waterijzer is voor het milieu niet gunstiger dan commercieel Fe₂(SO₄)₃ te kopen. Overigens moet hierbij wel worden opgemerkt dat de gebruikte database Ecolnvent geen onderscheid maakt tussen Fe(II) en Fe(III)sulfaat. Mogelijk is het verschil in milieu-impact van beide ijzerzouten verwaarloosbaar, maar daar zijn gegevens van beschikbaar.

Zoals hierboven vermeld is bij de berekeningen uitgegaan van "nieuw" zuur, maar het is in principe ook mogelijk om zuur in te kopen dat via recycling of als bijproduct is verkregen. In dat geval vervalt de impact van de productie van het betreffende zuur, en moet in feite alleen de impact van het transport worden meegenomen. Bij een gemiddelde transportafstand van 125 km (informatie Olaf v.d. Kolk), betekent dit voor HCl een impact van 0.0046 ecopunten bij een gehalte van 75% ijzeroxide, en voor H₂SO₄ van 0,0061 ecopunten. Wat dit betekent voor de totale milieu-impact van het zelf gemaakte FeCl₃ of Fe₂(SO₄)₃ is weergegeven in Tabel 8-5.

TABEL 8-5: SENSITIVITEITSANALYSE VOOR HET IJZERGEHALTE VAN WATERIJZER BIJ GEBRUIK VAN GERECYCLED ZUUR; MILIEU-IMPACT IN ECOPUNTEN

Gehalte ijzeroxide (m%)	FeCl ₃	Fe ₂ (SO ₄) ₃	H ₂ SO ₄	HCl
50	1,17	0.397	0,0092	0,0069
60	1,17	0.397	0,0076	0,0058
70	1,17	0.397	0,0065	0,0049
75	1,17	0.397	0,0061	0,0046
80	1,17	0.397	0,0057	0,0043

Mogelijk zal in de praktijk gebruik worden gemaakt van een mengsel van nieuw en gerecycled zuur, waardoor de totale milieu-impact tussen de waarden van Tabel 8-4 en Tabel 8-5 in komt te liggen. Wel kan worden geconcludeerd dat, bij gebruik van minder belastend zuur voor de hydrolyse van het waterijzer, de duurzaamheid van zelf gemaakt flocculatiemiddel al snel veel beter scoort dan het gebruik van commercieel flocculatiemiddel, zowel bij FeCl_3 als bij $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Bij andere toepassingen van waterijzer, bijvoorbeeld als adsorbent voor fosfaat, speelt de kristalliniteit van het materiaal een belangrijke rol, maar voor hydrolyse met behulp van een zuur zal dat weinig effect hebben. Dat betekent dat ook relatief "oud" (en dus gekristalliseerd) waterijzer hiervoor zal kunnen worden toegepast.

Conclusies

Het hydrolyseren van waterijzer met behulp van (nieuw) zoutzuur, waarbij het flocculatiemiddel FeCl_3 (terug) wordt gevormd is voor het milieu ongeveer 35% beter dan het gebruik van commercieel FeCl_3 als flocculatiemiddel. Dit geldt bij een ijzer(hydr)oxidegehalte van het waterijzer van ongeveer 75%. Wanneer het gehalte beduidend lager is neemt de milieuwinst af, en bij een ijzer(hydr)oxidegehalte van ongeveer 50% in het droge slib (wat overeenkomt met een ijzergehalte van 35%) zijn beide wat milieu-impact betreft vergelijkbaar. Aangezien in veel gevallen het ijzer(hydr)oxidegehalte in de orde van 70-80% is, zal het zelf produceren van FeCl_3 uit waterijzer voor het milieu gunstiger zijn dan het inkopen van commercieel FeCl_3 flocculatiemiddel.

Indien gerecycled HCl wordt gebruikt voor de hydrolyse van het waterijzer vervalt de impact van het zuur, en blijft alleen de invloed van het transport over, die echter relatief klein is. Hierdoor komt de impact van het zelf met gerecycled zoutzuur geproduceerde FeCl_3 op ongeveer 0,5% van die van commercieel FeCl_3 , ongeacht het ijzergehalte van het slib.

Het hydrolyseren van waterijzer met behulp van nieuw zwavelzuur, waarbij het flocculatiemiddel $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ wordt gevormd (dat wordt gebruikt in de mestverwerkende industrie) is iets minder gunstig voor het milieu dan het gebruiken van commercieel $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$. Indien hier echter ook gebruik wordt gemaakt van gerecycled H_2SO_4 blijkt ook in dit geval het zelf geproduceerde flocculatiemiddel veel duurzamer dan het commerciële materiaal, ongeacht het ijzergehalte van het slib. De impact van het zelf, met behulp van gerecycled zwavelzuur, geproduceerde $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ bedraagt ongeveer 2% van die van commercieel $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Indien in de praktijk een mengsel van nieuw en gerecycled zuur wordt toegepast, zal de totale impact ergens tussen de impact van beide scenario's in komen te liggen, afhankelijk van de verhouding tussen nieuw en gerecycled zuur.

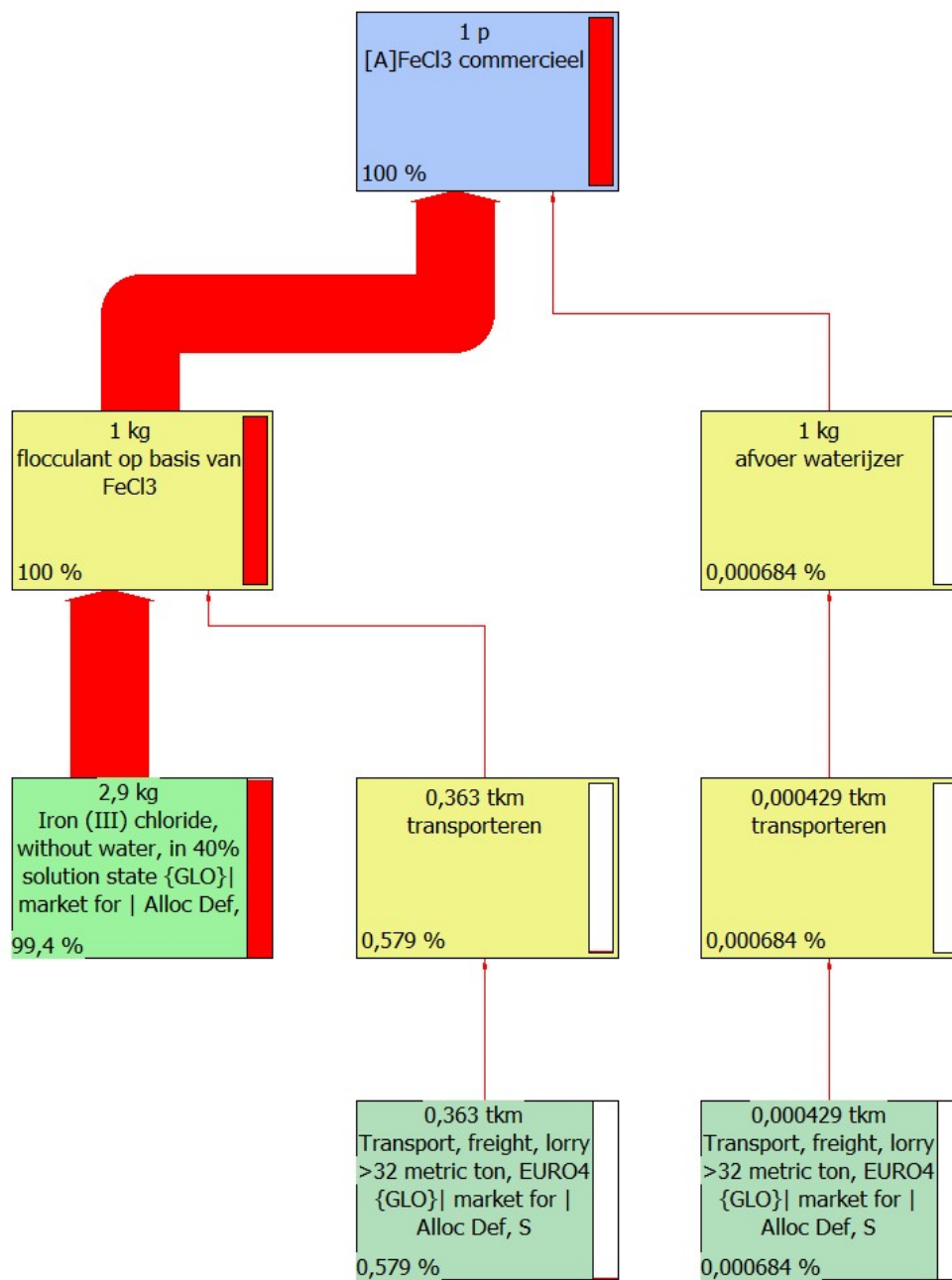
Bijlage 1

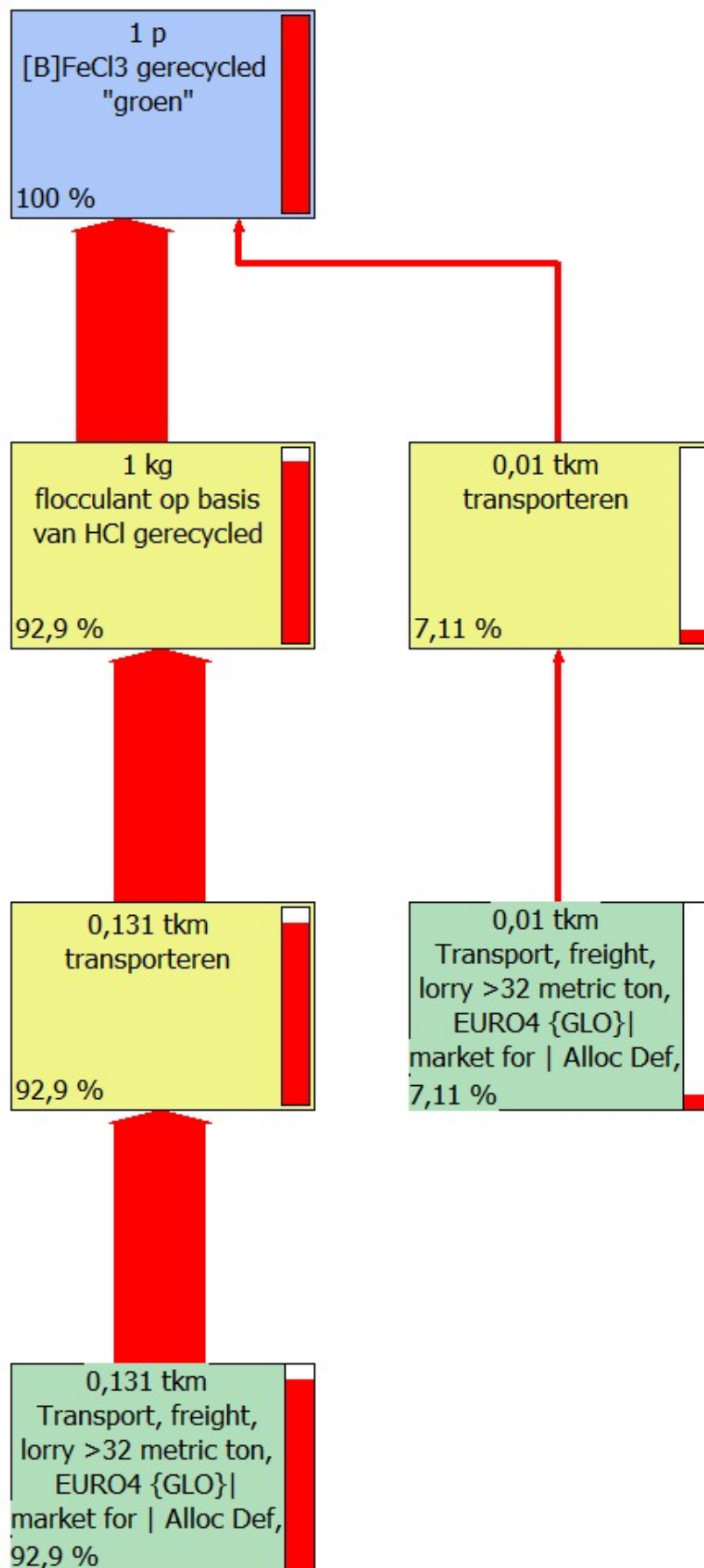
TABEL 8-6: MOLMASSA'S VAN DE BETROKKEN VERBINDINGEN

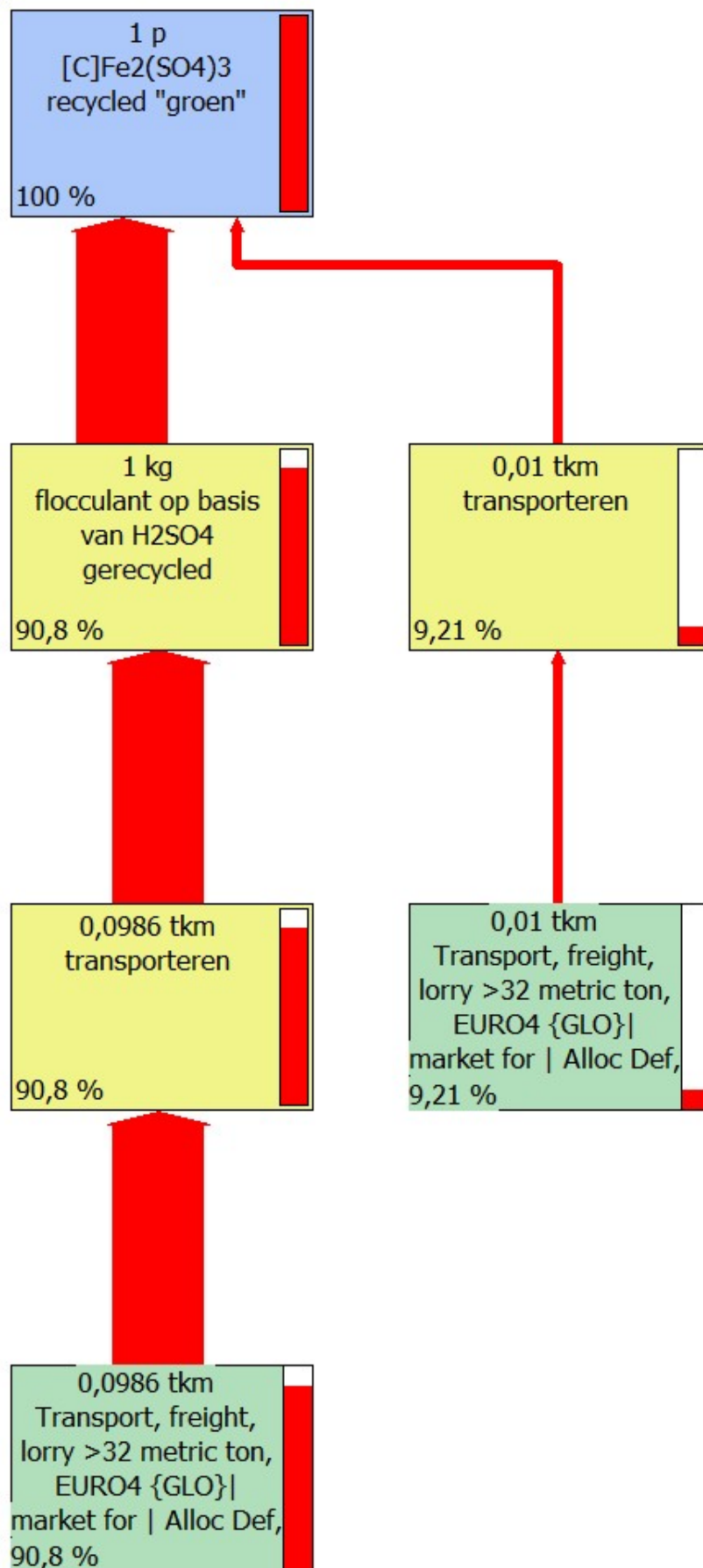
Stof	Molmassa (g/mol)
Fe	55.845
Fe ₂ O ₃	159.69
Fe(OH) ₃	106.867
H ₂ SO ₄	98.079
HCl	36.461
Fe ₂ (SO ₄) ₃	399.88
FeCl ₃	162.1

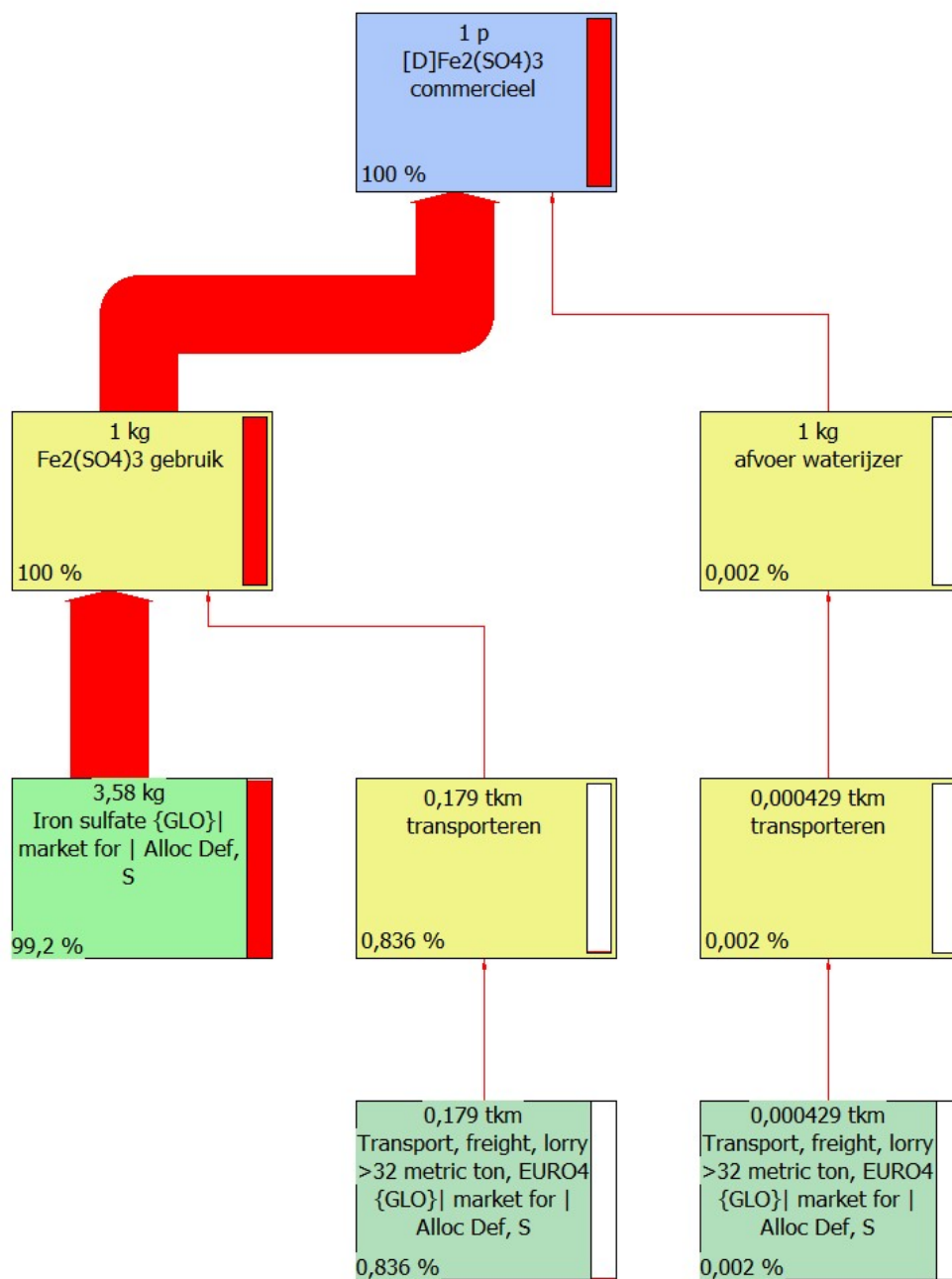
Bijlage IV

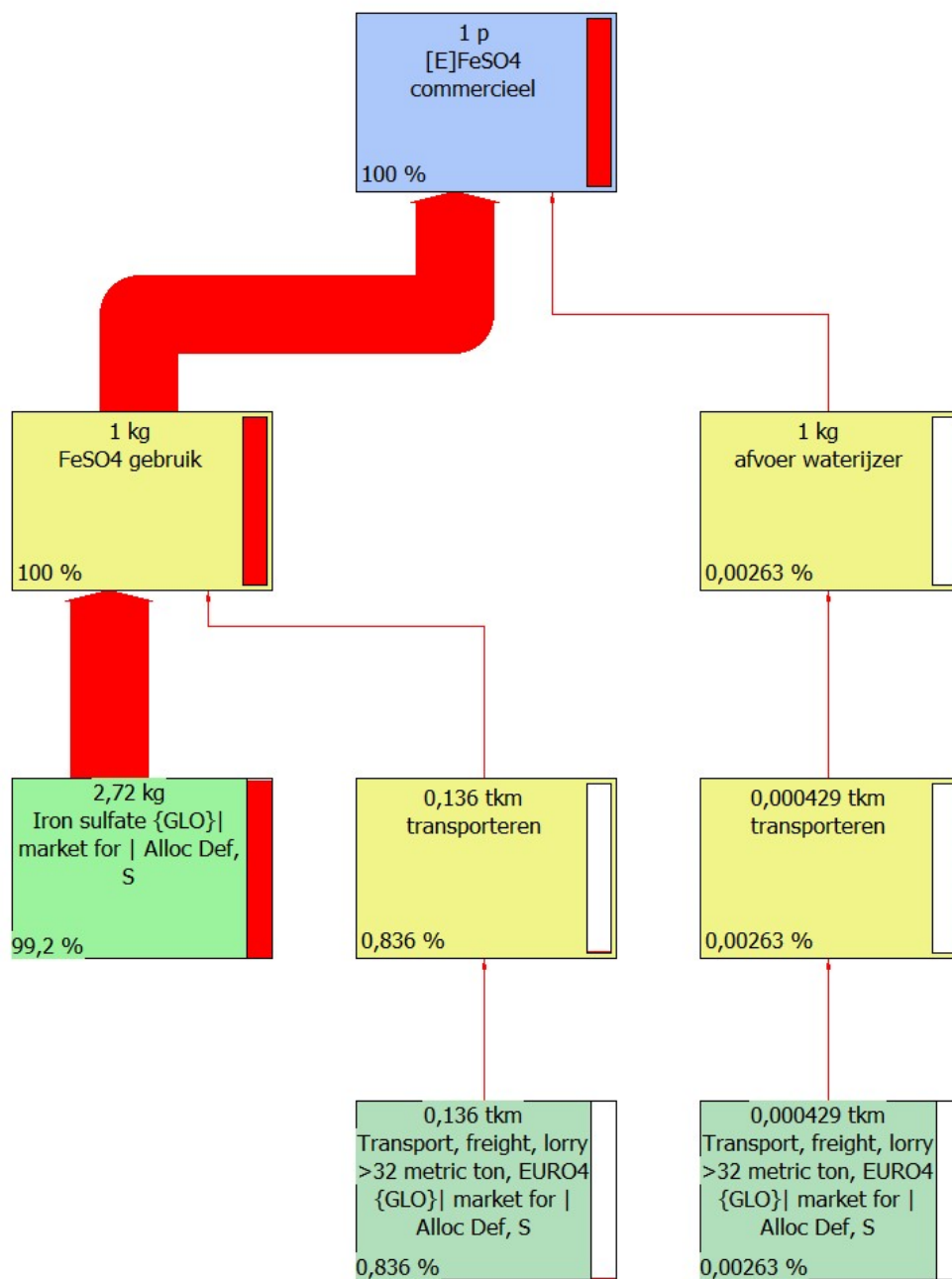
Boomstructuren nieuwe LCA's.











Bijlage V

Specificaties van gebruikte zuren

Specificatie van zoutzuur:



PRODUCT SPECIFICATION

HYDROCHLORIC ACID 34% TECHNICAL GRADE

PDS-HCL-34%-0002-version7-April 2016

Some applications of this product may be regulated or restricted by national or international standards (e.g. for food additives, water treatment, the pharmaceutical industry, etc.). The buyer and the eventual user, in his sole and entire liability, shall respect those standards, orders of any relevant authority, and all existing patents and intellectual properties rights; and shall comply with the laws and the regulations applicable to our products and/or to his activity. The buyer and the eventual user must independently determine the suitability of this product for any particular purpose and its manner of use.

Product Identification:

Hydrochloric Acid is a strong acid and is a colourless to yellow liquid, with a pungent odour.

Hydrochloric Acid	HCl	ID Number	017-002-01-X
Molecular Weight	36,47	EC Number (EINECS)	231-595-7
CAS Number	7647-01-0	UN Number	1789

For further information on product handling, transport, storage and product properties please consult us.

Product Specifications:

Characteristic	Unit	Value ⁽¹⁾	Method of analysis ⁽²⁾
Hydrochloric Acid (HCl)	g/kg	330 - 360	Titrimetry
Sulphate (SO ₄)	mg/kg	≤ 20	Turbidimetry
Fluoride (F)	mg/kg	≤ 5	Ionometry
Iron (Fe)	mg/kg	≤ 1	Spectrophotometry
Heavy Metals ⁽⁴⁾	mg/kg	≤ 2	ICP-AES ^{(3)*} or precipitation test ⁽⁵⁾

(1) The values are expressed per kg solution as such

(2) The product is analysed with the mentioned methods or using local methods depending on laboratory equipment.

(3) As Heavy Metals following elements are analysed: As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb and Se.

(4) Heavy Metals is the sum of As, Cd, Cr, Hg, Ni, Pb, Sb and Se.

(5) Heavy Metals are expressed as Pb.

Production Plants:

Tavaux (France), Rheinberg (Germany), Runcorn (United Kingdom)

Please consult us for our Safety Data Sheet.

To our present knowledge, the information contained herein is accurate as of the date of this document. However, we do not make any warranty, express or implied, or accept any liability in connection with this information or its use. We give also no warranty to the fitness of any product for a particular purpose. This information is for use by technically skilled persons at their own discretion and risk and does not relate to the use of this product in combination with any other substance or any other process. This is not a license under any patent or other proprietary right. The user alone must finally determine suitability of any information or material for any contemplated use, the manner of use in compliance with relevant legislations and whether any patents are infringed. We reserve our right to make additions, deletions, or modifications to the information at any time without prior notification.

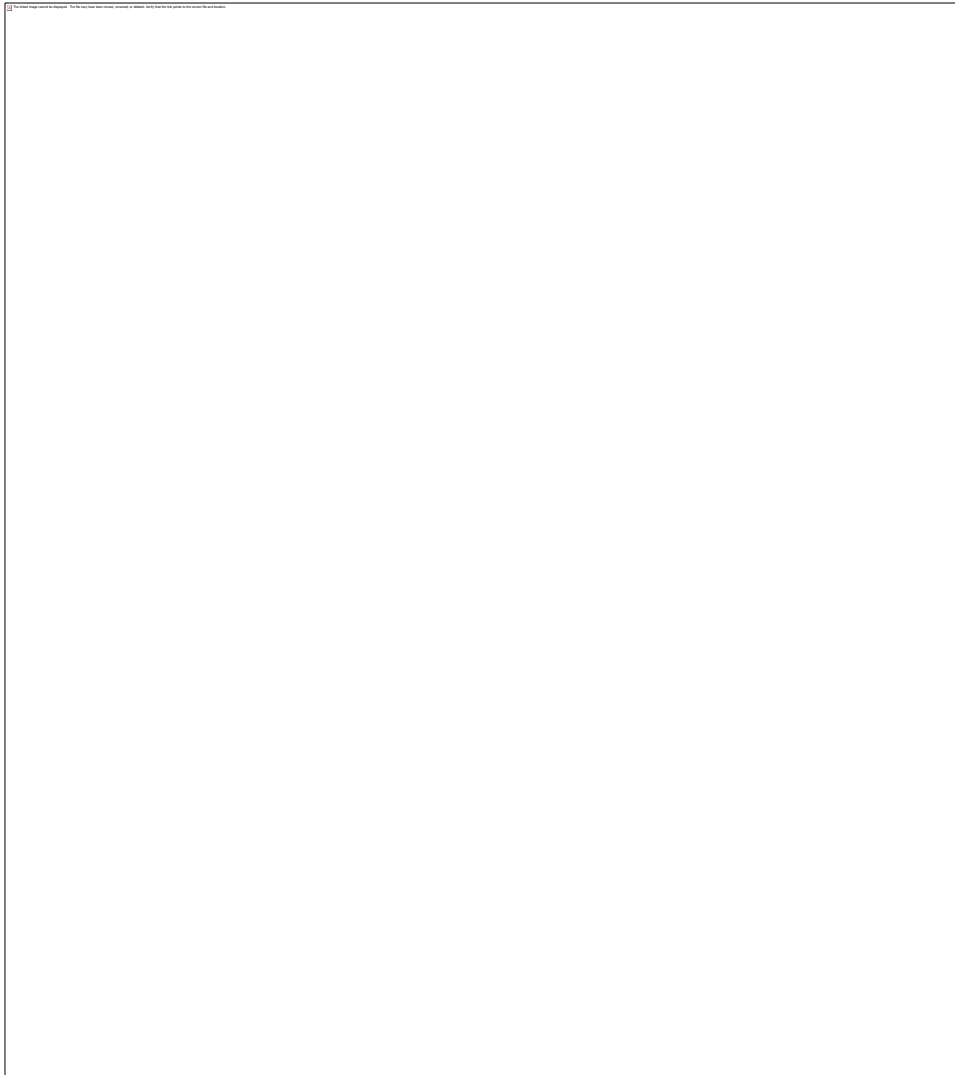
INOVYN Trade Services S.A.
Rue de Ransbeek 310,
1120 Brussels
Belgium

INOVYN ChlorVinyls Limited
Runcorn Site HQ
South Parade – POBox 9 Runcorn Cheshire
WA7 4JE
United Kingdom

INOVYN Produzione Italia S.p.A.
Via Piave, 6
57013 Rosignano Solvay LI
Italia

INOVYN is a trademark, a property of INOVYN ChlorVinyls Limited.
For other Company trademarks please refer to our website.
www.inovyn.com

Specificatie van zwavelzuur:

A large, empty rectangular box with a thin black border, intended for the specification of sulfuric acid. The box is currently blank.

Bijlage VI

Analysemethode voor ijzer

Methode voor totaal ijzer

Danny ~~oe~~ 10/18

ANALYSIS FOR DETERMINATION OF TWO-YEAR IRON (Fe^{2+})

USE

The method is used by divalent iron (Fe^{2+})

CHEMICALS / REAGENTS

Barium diphenylamine sulfonate solution ($\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{BaN}_2\text{O}_6\text{S}_2$)

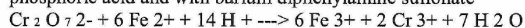
Phosphoric acid 85% (H_3PO_4)

0.0167 M Potassium dichromate solution ($0.1\text{N K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

Hydrochloric acid 32% (HCl)

PRINCIPLE

Determination of iron (II) by titration with potassium dichromate solution, in the presence of phosphoric acid and with barium diphenylamine sulfonate



NOTE! Potassium dichromate solution is toxic, and can: cause cancer, cause birth defects, give hereditary genetic damage, impaired reproduction - Handling should only be done in the draw cabinet and use personal protective equipment.

Phosphoric acid and hydrochloric acid are corrosive. Protective goggles and gloves should therefore be used.

EQUIPMENT

Analytical scale, measuring glass, dispenser 5 ml, 10 ml (all pipette), E-flask, pipette, titration equipment

PERFORMANCE

- The analysis wave is taken and zero - enter approx. 3 g sample in a 250 ml E-flask,
- note the weight (w g)
- Transfer to add 200 ml of water (measuring glass)
- Add 10 ml of hydrochloric acid 32% (pipette)
- Add 5 ml phosphoric acid 85% (pipette)
- Add 3 to 4 drops of barium diphenylamine sulfonate solution
- Titrate with potassium dichromate solution until a violet color appears.
- Note the amount (V ml)

CALCULATIONS

$$\% \text{Fe}^{2+} = \frac{V \cdot 55.845 \cdot 100 \cdot C}{1000 \cdot W}$$

V ml = volume of potassium dichromate solution required for the sample.

55.85 = atomic weight of iron g / mole.

1/1000 = conversion to liters

100 = conversion to %

202
↓

C = Potassium dichromate solution in equivalents / l
W = Weighted amount of sample in g.

SIMPLIFIED

If C = 0,100 N (equivalent/l)

$$\% \text{Fe}^{2+} = \frac{0,56 \cdot V}{W}$$

ITRIMETRIC METHOD FOR DETERMINATION OF IRON-total USE

The method is used for the determination of iron in iron chloride.

CHEMICALS / REAGENTS

0.150 M EDTA solution (0.150 M $C_{10}H_{14}N_2Na_2O_8 \cdot 2H_2O$)

20% Acetate buffer ($NaCl \cdot 2H_2O \cdot 3H_2O$)

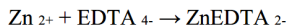
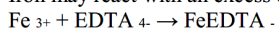
Indicator, yellow color (Xylenolorange)

0.100 M zinc solution (0.100 M $ZnSO_4$)

PRINCIPLE

Iron is determined by complexometric titration.

Iron may react with an excess of EDTA then reflux with zinc solution.



SAFETY

Because iron chloride is corrosive, goggles should be used.

EQUIPMENT

Analytical wave, hotplate with magnetic stirrer, pipettes 1 ml, 20 ml and 30 ml, 100 ml E-flask, stirrer magnets and titration equipment.

PERFORMANCE

Spread between
duplicate:

Max. 0.1% w / w

Blind samples are done in the same way as below but exclude samples (V_0 ml) - should be close
30 ml.

Add 20.0 ml 0.150 M EDTA solution (titration equipment) - Mix

- Add 20 ml 20% Acetate buffer (dispenser) - Mix
- Check the analysis wave and zero - route in 0.4-0.6 g sample. Print the weight (W g)
- Heat the sample with stirring to 85-90 ° C and keep the temperature for 15 minutes
- Cool to room temperature
- Add a knife shot indicator, Xylenolorange
- Titrate with 0.100 M $ZnSO_4$ to cover from yellow to red, the color would be red-blue
acetic acid is added to yellow color
- Note the amount (V ml)

CALCULATION

$$\frac{(V_0 - V) \cdot 55,8 \cdot 100 \cdot C}{1000 \cdot W} = \text{w\% j\ddot{a}rn}$$

V_0 ml = the volume of zinc solution that is required for the blank sample.

V ml = the volume of zinc solution required for the sample.

55.8 = atomic weight for iron.

1/1000 = conversion to liters.

100 = conversion to %.

c = concentration of zinc solution in mol / l

W = inverse amount of sample in g.

SIMPLIFIED

If $c=0,100$ mol/l

$$\frac{(V_0 - V) \cdot 0,56}{W} = \text{w\% j\ddot{a}rn}$$

Methode voor Fe(II)

ANALYSIS FOR DETERMINATION OF TWO-YEAR IRON (Fe²⁺)

USE

The method is used by divalent iron (Fe²⁺)

CHEMICALS / REAGENTS

Barium diphenylamine sulfonate solution (C₂₄H₂₀BaN₂O₆S₂)
 Phosphoric acid 85% (H₃PO₄)
 0.0167 M Potassium dichromate solution (0.1N K₂Cr₂O₇)
 Hydrochloric acid 32% (HCl)

PRINCIPLE

Determination of iron (II) by titration with potassium dichromate solution, in the presence of phosphoric acid and with barium diphenylamine sulfonate

$$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Fe}^{2+} + 14\text{H}^+ \rightarrow 6\text{Fe}^{3+} + 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$$

NOTE! Potassium dichromate solution is toxic, and can: cause cancer, cause birth defects, give hereditary genetic damage, impaired reproduction - Handling should only be done in the draw cabinet and use personal protective equipment.
 Phosphoric acid and hydrochloric acid are corrosive. Protective goggles and gloves should therefore used.

EQUIPMENT

Analytical scale, measuring glass, dispenser 5 ml, 10 ml (all pipette), E-flask, pipette, titration equipment

PERFORMANCE

- The analysis wave is taken and zero - enter approx. 3 g sample in a 250 ml E-flask,
- note the weight (w g)
- Transfer to add 200 ml of water (measuring glass)
- Add 10 ml of hydrochloric acid 32% (pipette)
- Add 5 ml phosphoric acid 85% (pipette)
- Add 3 to 4 drops of barium diphenylamine sulfonate solution
- Titrate with potassium dichromate solution until a violet color appears.
- Note the amount (V ml)

CALCULATIONS

$$\% \text{Fe}^{2+} = \frac{V \cdot 55.845 \cdot 100 \cdot C}{1000 \cdot W}$$

V ml = volume of potassium dichromate solution required for the sample.
 55.85 = atomic weight of iron g / mole.
 1/1000 = conversion to liters
 100 = conversion to %

C = Potassium dichromate solution in equivalents / l
W = Weighted amount of sample in g.

SIMPLIFIED

If C = 0,100 N (equivalent/l)

$$\% \text{Fe}^{2+} = \frac{0,56 \cdot V}{W}$$

Bijlage VII

Anitschuimmiddelen

Clarflok

Technische Fiche Antischuim Clarfoam

Clarfoam DC/AM 03

Omschrijving

Het antischuimmiddel DC/AM 03 is een dispersie van organische vaste deeltjes op basis van koolwaterstoffen.

Toepassing

Wij bevelen dit antischuimmiddel aan om schuimvorming in waterig midden te behandelen.

Dit product wordt gebruikt in de volgende industriële processen :

- Behandeling van afvalwater (AWZI)
- Cellulose productie

Specificaties

Dichtheid : 0,84 g/cm³
Viscositeit : 250 mPas
Uitzicht : ondoorzichtige vloeistof

Gebruiksaanwijzing

Dit antischuimmiddel kan verdund of onverdund gebruikt worden. Voor een betere werking is het aan te raden vooraf een verdunning uit te voeren.

Voor raadgevingen betreffende verdunning en in werkingstelling van het product, aarzel niet ons te contacteren.

Aangeraden dosering : 5 à 25ppm

Voor de inwerkingstelling van het product de veiligheidsfiche raadplegen.

Opslag

Te bewaren bij een temperatuur van 15 à 20°C om een verandering van de viscositeit te vermijden.

Stabiliteit van het product in de tijd : 3 maand

Indien een lichte scheiding optreedt door langdurige stockage volstaat een eenvoudige menging om de originele eigenschappen terug te bekomen.

Verpakking

- Container van 1000 l
- Vaten van 20 l / 200 l
- Bulk

SA. Clarflok NV
Nieuwlandlaan 16 B – IZ B411
3200 Aarschot
Tel: 016/49 09 04
Fax: 016/49 09 05

E-mail: info@clarflok.be
www.clarflok.be

Clarflok DS01/06

CLARFLOK

AQUAPROX

Technische Fiche Antischuim Clarfoam

DC/AM 205 SX

Omschrijving

Het antischuimmiddel DC/AM 205 SX is een emulsie op basis van polysiloxaan zonder minerale olie.

Toepassing

Wij bevelen dit antischuimmiddel aan om schuimvorming in waterig midden te behandelen.

Dit product kan gebruikt worden in verschillende processen zoals:

- Landbouw- en voedingsbedrijven
- Vergistingsprocédés
- Suikerindustrie
- Zoutindustrie

Fysisch-chemische eigenschappen

- uitzicht : melkwhite viskeuze emulsie
- dichtheid : 1,00 g/cm³
- viscositeit : 500 mPas @ 20°C
- Oplosbaarheid : dispergeerbaar in water onder menging
- Actieve stof : < 25%

Gebruiksaanwijzingen

Dit antischuimmiddel kan verdund of onverdund gebruikt worden. Toevoegen kan op een continue of discontinue wijze, manueel of met een doseerpomp.

Voor raadgevingen betreffende verdunning en in werkingstelling van het product, aarzel niet ons te contacteren.

Aangeraden dosering : 50 à 100 ppm

Bij contact van het behandelde water met voedingsmiddelen, steeds een laatste wasfase voorzien met drinkbaar water.

Reglementaire status

Dit antischuimmiddel is conform de Franse wetgeving toegelaten als technische hulpstof in de productie van zout, suiker, aardappelen, erwten, boontjes.

TECHNIQUES DE SÉPARATION - ÉQUIPEMENTS ET RÉACTIF - CONDITIONNEMENT DES EAUX - ADJUVANTS DE FILTRATION - CHARGES
AFSCHEIDINGSTECHNIKEN - UILTRUSTINGEN EN REAGENS - WATERBEHANDELINGEN - FILTERHULPMIDDELEN - VULSTOFFEN
Mechelsesteenweg 122 2860 Sint-Katelijne-Waver - Belgium - Tel: +32 (0)15 67 79 92 - Fax: +32 (0)15 33 17 57
www.clarflok.be - info@clarflok.be

RPR Leuven - BTW / TVA BE 0437 524 141 - KBC BE46 4313 6720 0136 - ING BE78 3300 7214 2186
Membre de VAL-I-PAC - Entrepreneur 437524 141 012701 - Lid van VAL-I-PAC - Aannemer 437 524 141 012701

CLARFLOK

AQUAPROX

ZUIVERHEIDSCRITERIA	Ja	Zware metalen: Pb<5ppm, As<1ppm, Cd<1ppm, Cr<1ppm, Hg<1ppm
	Ja	Residuele monomeren (EO+PO)<25ppm
VERTROUWELIJKHEIDSTATUS	Neen	Kosher: enkel beschikbaar op vraag
	Neen	Halal: enkel beschikbaar op vraag
	Ja	Dit product bevat geen ingrediënten van dierlijke oorsprong (waaronder oliën, vetten en gelatine) noch ethylalcohol
VERONTREINIGINGEN	Ja	Product vrij van BSE/TSE
	Ja	Bevat geen pesticiden
	Ja	Werd niet behandeld door ionisatie
GMO STATUS	Ja	Bevat geen nanomaterialen volgens de definitie van aanbeveling 2011/696/EU
	Ja	Bevat geen genetisch gemodificeerde organismen en wordt ook niet geproduceerd vanuit genetisch gemodificeerde organismen

ALLERGENEN	AANWEZIGHEID	RISICO OP KRUISVERONTREINIGINGEN
Granen welke gluten bevatten	neen	neen
Schaal- en schelpdieren	neen	neen
Eieren en producten op basis van eieren	neen	neen
Pinda's en aanverwanten	neen	neen
Soja en aanverwanten	neen	neen
Melk en aanverwanten	neen	neen
Noten en aanverwanten	neen	neen
Selder en aanverwanten	neen	neen
Mosterd en aanverwanten	neen	neen
Sesam en aanverwanten	neen	neen
Zwaveloxide en sulfieten >10ppm	neen	neen
Lupine en aanverwanten	neen	neen
Vissen en aanverwanten	neen	neen
Weekdieren en aanverwanten	neen	neen

Hantering en opslag

Voor de inwerkingstelling van het product de veiligheidsfiche raadplegen.
 Bewaren in een droge, koele en goed geventileerde ruimte. Verwijderd houden van warmte. Vorstvrij bewaren.
 Stabiliteit van het product in de tijd : 6 maand

Verpakking

- Container van 1000 l
- Vaten van 25 l / 200 l
- Bulk

TECHNIQUES DE SÉPARATION - ÉQUIPEMENTS ET RÉACTIF - CONDITIONNEMENT DES EAUX - ADJUVANTS DE FILTRATION - CHARGES
 AFSCHIEDINGSTECHNIKEN - UILTRUSTINGEN EN REAGENS - WATERBEHANDELINGEN - FILTERHULPMIDDELEN - VULSTOFFEN
 Mechelsesteenweg 122 2860 Sint-Katelijne-Waver - Belgium - Tel: +32 (0)15 67 79 92 - Fax: +32 (0)15 33 17 57
www.clarflok.be - info@clarflok.be

RPR Leuven - BTW / TVA BE 0437 524 141 - KBC BE46 4313 6720 0136 - ING BE78 3300 7214 2186
 Membre de VAL-I-PAC - Entrepreneur 437524 141 012701 - Lid van VAL-I-PAC - Aannemer 437 524 141 012701

Bijlage VIII

Resultaten antischuimtesten

TABEL 8-7: RESULTATEN VAN ANTISCHUIMTESTEN: TOTALE VOLUME VOOR EN NA TOEVOEGEN VAN ZUUR

Slib	Type zuur	DCAM (mg/L)	Voor toevoegen zuur	Na toevoegen zuur		
				Na 30 s	Na 90 s	Na 10 min.
WP Juliana	96% H ₂ SO ₄	0	200	400	500	520
WP Juliana	96% H ₂ SO ₄	5	200	350	450	480
WP Juliana	96% H ₂ SO ₄	50	200	350	450	490
WP Juliana	96% H ₂ SO ₄	100	210	350	500	500
Loenderveen	96% H ₂ SO ₄	0	220	380	450	350
Loenderveen	96% H ₂ SO ₄	50	220	400	500	350
Loenderveen	96% H ₂ SO ₄	100	220	350	450	320
Loenderveen	96% H ₂ SO ₄	500	220	380	500	380
Loenderveen	33% HCl		220	400	450	300
Loenderveen	33% HCl	50	220	300	380	290
Loenderveen	33% HCl	100	220	300	400	280
Loenderveen	33% HCl	500	220	300	320	240 ^{*)}
Noardburgum	96% H ₂ SO ₄	0	240	290	270	240 ^{*)}
Noardburgum	96% H ₂ SO ₄	100	240	260	240	240 ^{*)}
Noardburgum	33% HCl		220	260	240	- ^{*)}
Noardburgum	33% HCl	100	220	240	240	- ^{*)}
Grubbenvorst	96% H ₂ SO ₄		230	290	290	24 ^{*)} 0
Grubbenvorst	96% H ₂ SO ₄	100	230	250	250	24 ^{*)} 0

*) na 10 min. alleen nog schuim zichtbaar in het midden aan het oppervlak

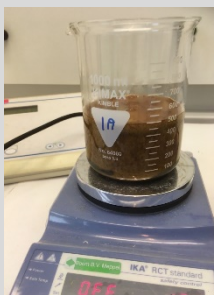
Bijlage IX

Foto's van schuimvorming bij behandeling slib met zuur, en effect antischuimmiddel

TABEL 8-8: SLIB VAN WP JULIANA MET 96% H₂SO₄

Hoeveelheid 205 SX
(mg)
0

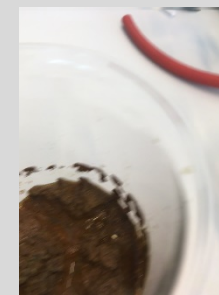
Na 90 s

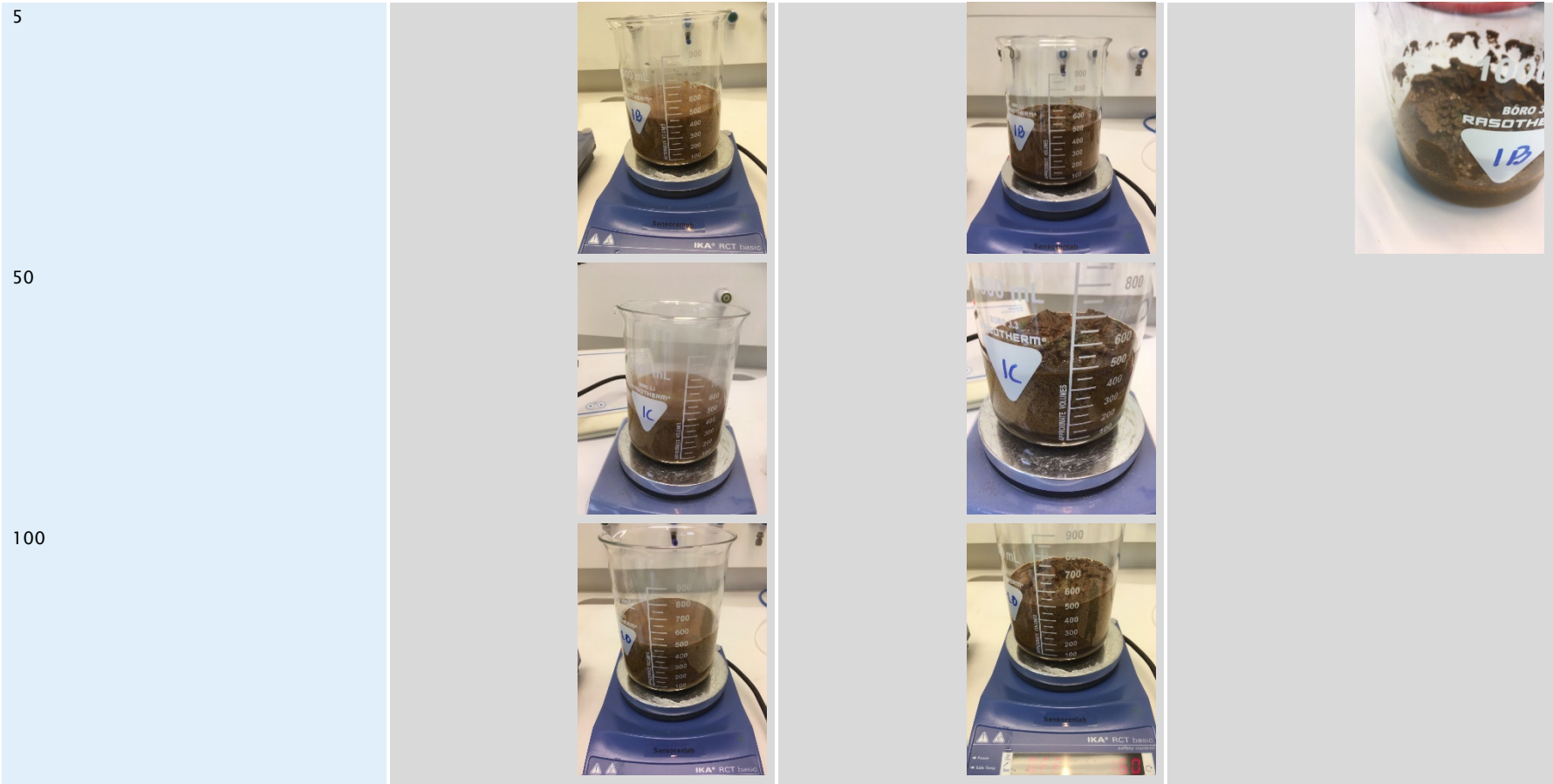


Na 10 min.

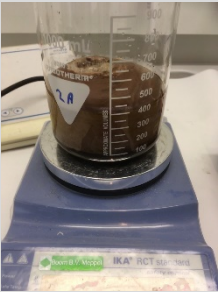
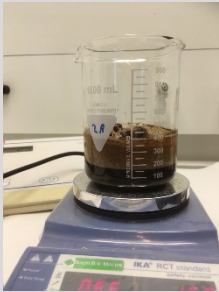
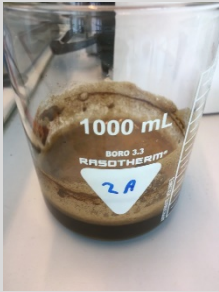
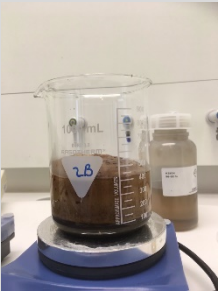
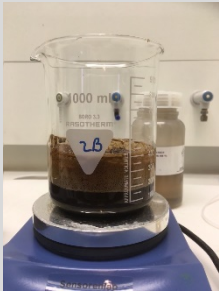
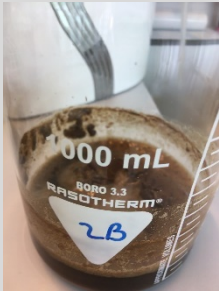


Na afloop



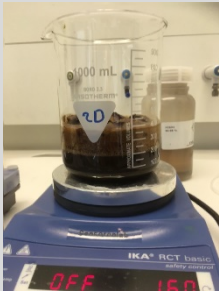
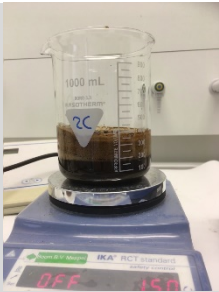
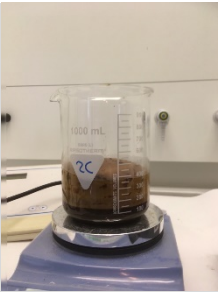


TABEL 8-9: SLIB VAN LOENDERVEEN MET 96% H₂SO₄

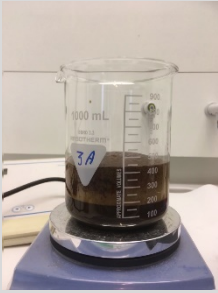
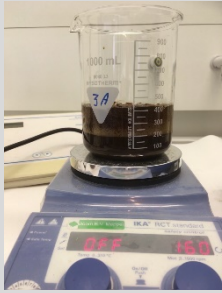
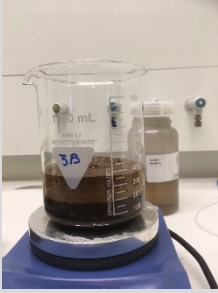
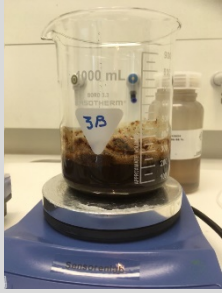
Hoeveelheid 205 SX (mg)	Na 90 s		Na 10 min.		Na afloop	
	0					
50						
						

100

500

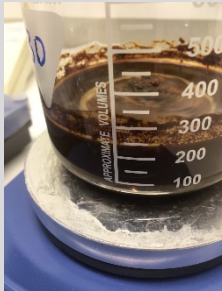
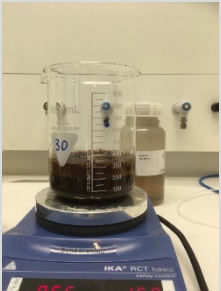
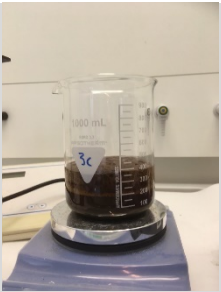


TABEL 8-10: SLIB VAN LOENDERVEEN MET 33% HCL

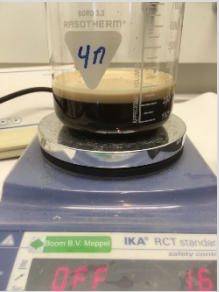
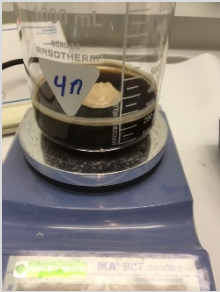
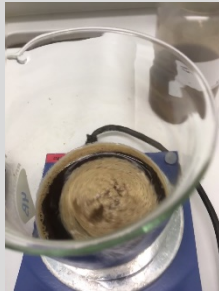
Hoeveelheid 205 SX (mg)	Na 90 s		Na 10 min.	
				
0				
50				

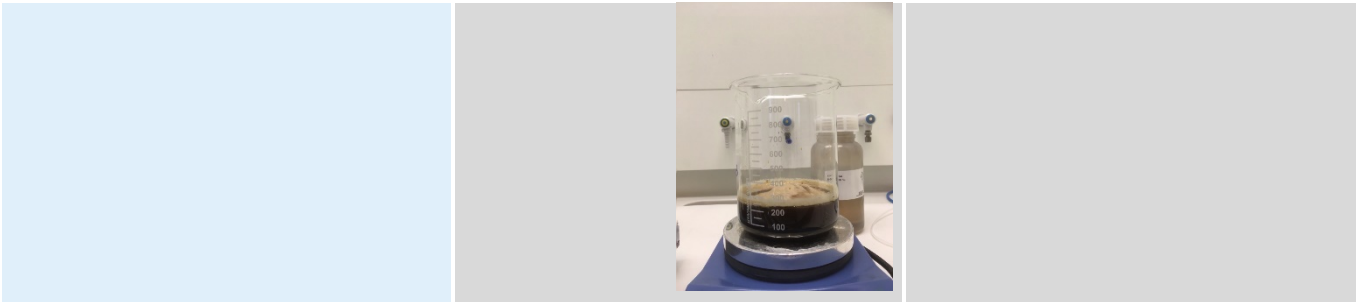
100

500

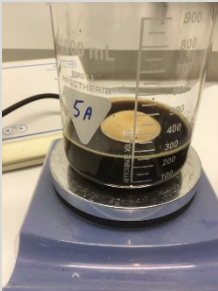
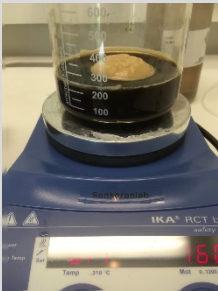


TABEL 8-11: SLIB VAN NOARDBURGUM MET 96% H₂SO₄

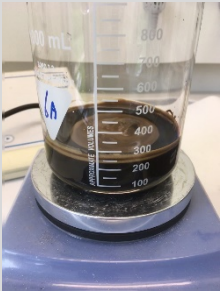
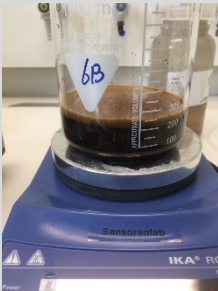
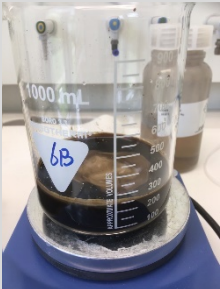
Hoeveelheid 205 SX (mg)	Na 90 s		Na 10 min.	
				
0				
100				



TABEL 8-12: SLIB VAN NOARDBURGUM MET 33% HCL

Hoeveelheid 205 SX (mg)	Na 90 s
0	
100	

TABEL 8-13: SLIB VAN GRUBBENVORST MET 96% H₂SO₄

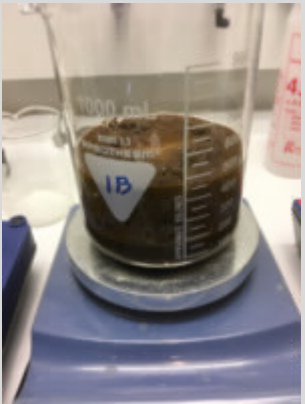
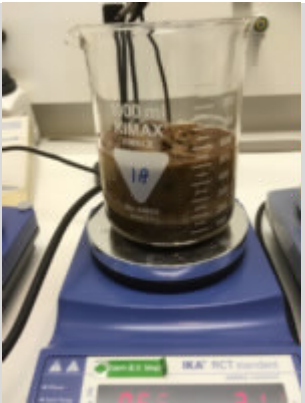
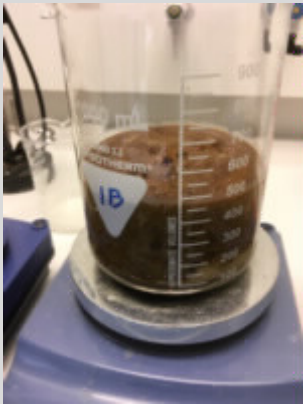
Hoeveelheid 205 SX (mg)	Na 90 s	Na 10 min.
0		
100		

TABEL 8-14: SLIB VAN JULIANA MET 96% H₂SO₄ BIJ GEBRUIK VAN NALCO 131 S IN DE OPLOSSING

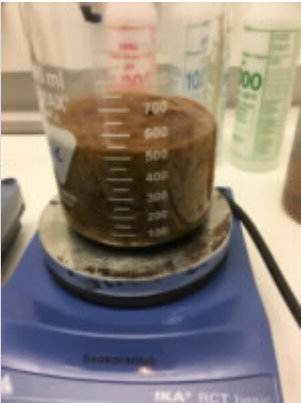
Hoeveelheid Nalco 131 s (ml)	Na 90 s	Na 10 min.

50

100



200



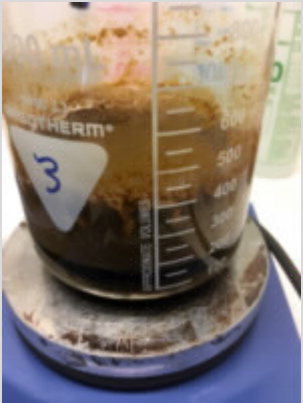
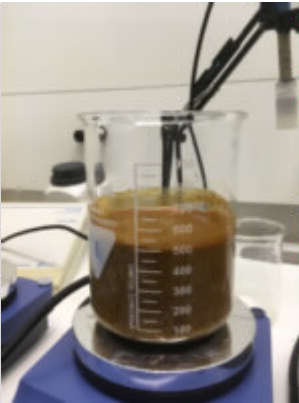
TABEL 8-15: SLIB VAN JULIANA MET 96% H₂SO₄ BIJ TOEVOEGING VAN NALCO 131 S BOVENOP HET SCHUIM

Hoeveelheid Nalco 131 s (ml)	Na toevoegen zuur	Na toevoegen antischuimmiddel aan schuim
------------------------------	-------------------	--

50

100

200



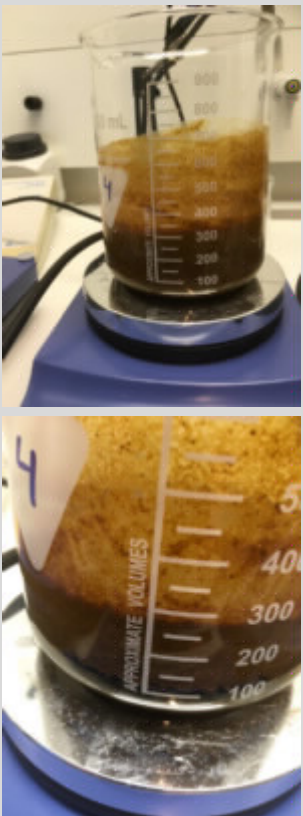
TABEL 8-16: SLIB VAN JULIANA MET 96% H₂SO₄ BIJ TOEVOEGING VAN DCAM 205 SC BOVENOP HET SCHUIM

Hoeveelheid DCAM 205 SX
(ml)
50

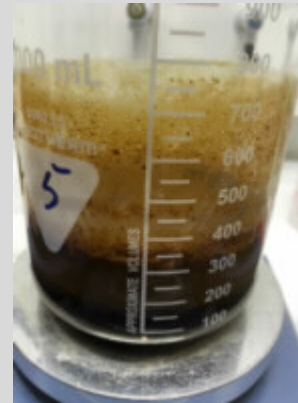
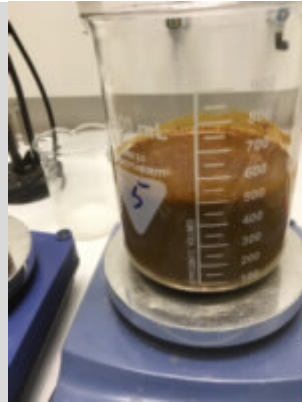
Na toevoegen zuur



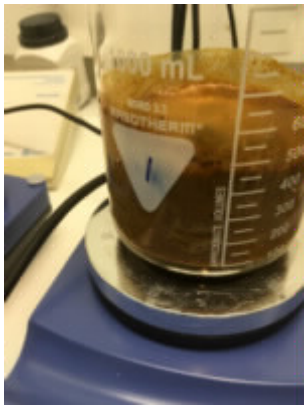
Na toevoegen antischuimmiddel aan
schuim



100



Na toevoegen zuur en extra roeren:



Bijlage X

Businesscase berekeningen

BUSINESS CASE HERCAUWER GEMIDDELD VWB NL+BE		= in te vullen waarden = berekende waarden = berekende waarde - zie opmerking				
<u>WAARDEN - GEM.AANNAMES</u>			AQUA MINERALS	HerCauWer		
Totaal volume Fe-slib (wet)			Maximaal gewenst % gebruik Fe-slib als coagulant	Gemiddelde oplosbaarheid van Fe in Fe-slib		
	65000	ton	50,00%	75,00%		
Ongeschikt slib (i.e. As te hoog)	3000	ton				
Gemiddelde droge stof gehalte	9,1	% ds				
Gemiddelde Fe-tot gehalte	350	gr Fe/kg ds				

Beschikbaar Fe-slib (wet)	62000	ton	31000	23250		
Beschikbaar Fe-slib (100% d.s)	5642	ton	2821	2115,75		
Beschikbaar als Fe (100%)	1974700	kg Fe	987350	740512,5		
Ijzerchloride Fe-gehalte	137	kg Fe/ton FeCl ₃				
Ijzer(3)sulfaat Fe-gehalte	120	kg Fe/ton Fe(3)SO ₄				
Max. FeCl ₃ equivalent Fe-slib	14414	ton FeCl ₃ 40%	7207	5405		
Max. Fe(3)SO₄ equivalent Fe-slib	16456	ton Fe(3)SO₄	8228	6171		
ECONOMISCHE CALCULATIE						
Hoeveelheid beschikbaar slib	62000	ton (wet)	31000	23250		
D.S. PERCENTAGE	9,1	% d.s.				
Gemiddelde Fe-tot gehalte	350	gr Fe/kg ds				
Beschikbaar als Fe (100%)	1974700	kg Fe				
Fe-gehalte in slib (wet)	31,85	gr Fe/kg slib (wet)				
AANZURING MET HCL						
FE-GEHALTE ALS MOL	0,57	mol Fe/kg slib(wet)				
MOL H ₂ SO ₄ 100% NODIG	0,86					
GRAM H ₂ SO ₄ NODIG	83,90	gr H ₂ SO ₄ /kg slib (wet)				
Concentratie H ₂ SO ₄	96,00	%				
GRAM HCL AS IS - NODIG	87,40	gr H ₂ SO ₄ /kg slib (wet)				
FE-TOT GEHALTE (OPGELOST)	29,29	gr Fe/kg "product"				
FE-TOT GEHALTE %	2,93	% Fe-tot				
FE(3)SO ₄ GEHALTE %	10,49	% Fe(3)SO ₄				

<u>BENODIGDE GRONDSTOFFEN</u>					
HCL CONCENTRATIE	96,00	%			
BENODIGD TONNAGE AS IS	5418	ton H2SO4	2709	2032	NB : exclusief verbruik van HCl door Ca/Mg oplossen!
TOTAAL TONS SECUND.FE(3)SO4	67418	ton	33709	25282	
FE(3)SO4 CONC.	10,49	%		7,86	
40% FE(3)SO4 EQ.	17673	ton as 40% FeC(3)SO4	8837	6627	
equivalent met FeCl3 40%	15480		7740	5805	Fe(3)SO4 commercieel heeft lager Fe-tot gehaltr dan FeCl3!
<u>KOSTPRIJS BEREKENING</u>					
KOSTEN FE(OH)3 SLIB	6,50	eur/ton			
KOSTEN H2SO4	60,00	eur/ton			
KOSTEN FE(OH)3 SLIB	403000	euros	201500	151125	
KOSTEN H2SO4	325110	euros	162555	121916	
TOT. VAR.COSTS	728110	euros	364055	273041	
PRIJS PER TON SECUND. FE(3)SO4	10,80	eur/ton Sec.Fe(3)SO4	10,80	10,80	
40% FE(3)SO4 EQ.	44,25	eur/ton Fe(3)SO4 40%	44,25	54,93	
equivalent met FeCl3 40%	50,51			62,71	NB : op basis van lager Fe-gehalte door toepassing lagere oplosbaarheid

<u>SCENARIOS - VERGELIJKING</u>		<u>Aanzuren met zwavelzuur</u>				
standaard : Aqua Minerals max. ton	50%	(fixed)				
benchmark FeCl3 40% prijs per ton	125,00					
	H2SO4-prijs					
oplos-%	€ 40,00	€ 60,00	€ 85,00	€ 95,00		
50%	80,07	94,07	111,57	118,57		
60%	66,72	78,39	92,98	98,81		
70%	50,09	58,85	79,69	84,69		
75%	53,38	62,71	74,38	79,05		
80%	50,04	58,79	69,73	74,11		

BUSINESS CASE HERCAUWER		= in te vullen waarden		AQUA MINERALS	HerCauWer		
GEMIDDELD VWB NL+BE		= berekende waarden					
		= berekende waarde - zie opmerking					
<u>WAARDEN - GEM.AANNAMES</u>				Maximaal gewenst % gebruik Fe-slib als coagulant	Gemiddelde oplosbaarheid van Fe in Fe-slib		
				50,00%	75,00%		
Totaal volume Fe-slib (wet)	65000		ton				
Ongeschikt slib (i.e. As te hoog)	3000		ton				
Gemiddelde droge stof gehalte	9,1		% ds				
Gemiddelde Fe-tot gehalte	350		gr Fe/kg ds				
Beschikbaar Fe-slib (wet)	62000		ton	31000	23250		
Beschikbaar Fe-slib (100% d.s)	5642		ton	2821	2115,75		
Beschikbaar als Fe (100%)	1974700		kg Fe	987350	740512,5		
Ijzerchloride Fe-gehalte	137		kg Fe/ton FeCl3				
Ijzer(3)sulfaat Fe-gehalte	120		kg Fe/ton Fe(3)SO4				
Max. FeCl3 equivalent Fe-slib	14414		ton FeCl3 40%	7207	5405		
Max. Fe(3)SO4 equivalent Fe-slib	16456		ton Fe(3)SO4	8228	6171		

ECONOMISCHE CALCULATIE					
Hoeveelheid beschikbaar slib	62000	ton (wet)	31000	23250	
D.S. PERCENTAGE	9,1	% d.s.			
Gemiddelde Fe-tot gehalte	350	gr Fe/kg ds			
Beschikbaar als Fe (100%)	1974700	kg Fe			
Fe-gehalte in slib (wet)	31,85	gr Fe/kg slib (wet)			
AANZURING MET HCL					
FE-GEHALTE ALS MOL	0,57	mol Fe/kg slib(wet)			
MOL HCL 100% NODIG	1,71				
GRAM HCL NODIG (100%)	62,33	gr HCl/kg slib (wet)			
Concentratie HCl	30,00	%			
GRAM HCL AS IS - NODIG	207,75	gr HCl/kg slib (wet)			
FE-TOT GEHALTE (OPGELOST)	26,37	gr Fe/kg "product"			
FE-TOT GEHALTE %	2,64	% Fe-tot			
FECL3 GEHALTE %	7,66	% FeCl3			
<u>BENODIGDE GRONDSTOFFEN</u>					
HCL CONCENTRATIE	30,00	%			
BENODIGD TONNAGE AS IS	12881	ton HCl	6440	4830	
TOTAAL TONS SECUND.FECL3	74881	ton	37440	28080	
FECL3 CONC.	7,66	%		5,74	

40% FECL3 EQ.	14337	ton as 40% FeCl3	7169	5377		
<u>KOSTPRIJS BEREKENING</u>						
KOSTEN FE(OH)3 SLIB	6,50	eur/ton				
KOSTEN HCL	35,00	eur/ton				
KOSTEN FE(OH)3 SLIB	403000	euros	201500	151125		
KOSTEN HCL	450822	euros	225411	169058		
TOT. VAR.COSTS	853822	euros	426911	320183		
PRIJS PER TON SECUND. FECL3	11,40	eur/ton Sec.FeCl3	11,40	11,40		
AS 40% EQ. FECL3 PRIJS	59,55	eur/ton FeCl3 40%	59,55			
				79,40		
<u>SCENARIOS - VERGELIJKING</u>						
standaard : Aqua Minerals max. ton	50%	<u>aanzuren met ZOUTZUUR</u>				
benchmark FeCl3 40% prijs per ton	125,00	(fixed)				
	HCl-prijs					
oplos-%	€ 20,00	€ 35,00	€ 50,00	€ 80,00		
50%	92,15	119,10	146,06	199,96		
60%	76,79	99,25	121,71	166,63		
70%	65,82	85,07	104,33	142,83		
75%	61,44	79,40	97,37	133,31		

NB : op basis van
lager Fe-gehalte door
toepassing lagere
oplosbaarheid

80%	57,60	74,44	91,21	124,98		
-----	-------	-------	-------	--------	--	--

Bijlage XI

Schema pilot-opstelling

