



KWR 2025.001 | Februari 2025

Polishing Pellets

Circulaire adsorptiekorrels voor
verwijdering van fosfaat, arseen en
waterstofsulfide

Samenwerkingspartners



Colofon

Polishing Pellets;

Circulaire adsorptiekorrels voor verwijdering van fosfaat, arseen en waterstofsulfide

KWR 2025.001 | Februari 2025

Opdrachtnummer

403487

Projectmanager

Erwin Beerendonk

Samenwerkingspartners

Waternet, Vitens, AquaMinerals, Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier (HHNK)

Auteurs

Tessa Vrijhoeven, Martijn van Veggel, Luuk de Waal, Wolter Siegers, Roberta Hofman-Caris

Kwaliteitsborger

Emile Cornelissen

Verzonden naar

Jan Willem Voort (Waternet), Martijn Oldeweghuis (Vitens), Jacqueline de Danschutter (AquaMinerals), Steven Westerman (HHNK), Paul van den Berg (HHNK)

Deze activiteit is mede gefinancierd met PPS-financiering uit de Toeslag voor Topconsortia voor Kennis en Innovatie (TKI's) van het Ministerie van Economische Zaken en Klimaat en de resultaten zijn openbaar.

Werkwijzen, rekenmodellen, technieken, ontwerpen van proefinstallaties, prototypen en door KWR gedane voorstellen en ideeën alsmede instrumenten, waaronder software, die in het onderzoeksresultaat zijn opgenomen, zijn en blijven het eigendom van KWR. Ook alle rechten die voortvloeien uit intellectueel en industrieel eigendom, alsmede de auteursrechten, blijven bij KWR berusten en derhalve eigendom van KWR.

Keywords

Waterijzer, pelleteren, fosfaatverwijdering, arseenverwijdering

[Jaar van publicatie](#)
2025

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

Meer informatie

Luuk de Waal
T +31 6 53341973
E Luuk.de.Waal@kwrwater.nl

T +31 (0)30 60 69 511
E info@kwrwater.nl
I www.kwrwater.nl

KWR

Februari 2025 ©

Alle rechten voorbehouden aan KWR. Niets uit deze uitgave mag - zonder voorafgaande schriftelijke toestemming van KWR - 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.

Samenvatting

Ijzerslib (waterijzer) komt als reststroom vrij tijdens de drinkwaterproductie. Waterijzer is rijk aan ijzer(hydr)oxide waaraan fosfaat, arseen en waterstofsulfide kunnen adsorberen. Dit maakt het waterijzer in potentie ideaal voor de verwijdering van deze stoffen. Het nadeel van waterijzer is echter dat het veel water bevat. Hierdoor is het transport milieuvriendelijk en kostbaar. Het waterijzer drogen is ook geen optie: het materiaal zou dan te stoffig worden voor gangbaar transport doordat het bij in- en uitladen opstuift. Om de potentie van het waterijzer te kunnen benutten en een transporteerbaar product te genereren, kan het waterijzer gepelleteerd worden. Niet alleen maakt dit het waterijzer transporteerbaar, het zorgt er ook voor dat het waterijzer in een filter kan worden toegepast. De pellets die hierbij gevormd worden moeten mechanisch sterk zijn en een hoge adsorptiecapaciteit hebben, waardoor pelletteren onder hoge druk afvalt. Hierbij verliezen de pellets een groot deel van hun porositeit en daarmee ook adsorptiecapaciteit. De rotating-disk pelleteermethode kan daarentegen wel een oplossing bieden omdat hiervoor geen gebruik wordt gemaakt van hoge drukken. De pellets worden bij deze techniek gevormd door een 'sneeuwbal'-effect. Het materiaal wordt geroteerd in een grote schaal waarbij de pellets, net als sneeuwballen, groeien doordat er steeds een beetje meer materiaal aan de pellets blijft plakken.

Waterijzerpellets hebben de potentie om ingezet te worden als fosfaatadsorbens. Door de KWR-doelen voor 2027 en de Stedelijk Richtlijn Afvalwater (ingang 2035) is de defosfateringsbehoefte sterk groeiende, en daarmee ook de vraag naar goede defosfateringstechnieken. De hedendaagse defosfateringstechnieken als coagulatie-flocculatie met metaalzouten (veelal ijzer(III)chloride) en ijzerzandfiltratie vragen of om veel chemicaliën of kunnen maar in een klein deel van de defosfateringsbehoefte voorzien. Hierdoor is er behoefte aan een alternatieve defosfateringstechniek die geen gebruik maakt van een grote hoeveelheid chemicaliën en de potentie heeft om in een groot deel van de defosfateringsbehoefte te kunnen voorzien.

Binnen het TKI-project 'Polishing Pellets' is een succesvol recept ontwikkeld om uit waterijzer fosfaat en arseen-adsorberende pellets te produceren met de rotating-disk pelleteermethode, de zogenaamde 'Polishing Pellets'. Hiervoor is een literatuuronderzoek gedaan naar verschillende bindmiddelen voor pelletteren, waarna een deel van deze bindmiddelen zijn getest in een bindmiddelencreening (CaO, cement, CMC en PVA) op kleine schaal. Sterkte- en adsorptie-metingen lieten zien dat CMC en PVA de meest geschikte bindmiddelen zijn. Uit de bindmiddelen-optimalisatie met deze twee bindmiddelen bleek PVA met een hoge hydrolysegraad en hoog molecuulgewicht het meest geschikte bindmiddel, zowel op het gebied van pelletsterkte als (fosfaat) adsorptiecapaciteit. Grondwaterslib afkomstig van Vitens locatie Spannenburg (de grootste grondwaterslib-producent in Nederland) en oppervlaktewaterslib afkomstig van Waternet locatie Loenderveen bleken beide geschikt als uitgangsstof voor de Polishing Pellets met het ontwikkelde recept. Met deze slibben is op kleine schaal een grotere hoeveelheid pellets geproduceerd (30-40 kg).

Uitlogingtesten laten zien dat de pellets organisch materiaal en mangaan uit logen, wat toepassingen in met name drinkwaterproductie maar ook in oppervlaktewater in de weg kan staan. Het is dan ook van belang hier in vervolgonderzoek een oplossing voor te vinden (bijvoorbeeld via een wasprocedure). Wel kunnen de pellets veilig ingezet worden als filter(hulp)materiaal, ze voldoen aan de NEN-EN 12909 norm.

De pellets zijn in een 9 maanden lange duurtest getest op RWZI-effluent en vergeleken met ijzerzand, een gangbare defosfateringstechniek. De pellets vertoonde goede ortho-fosfaat en P-totaal verwijdering waar ijzerzand enkel een klein deel van het P-totaal kon verwijderen. Hiermee presteerde de Polishing Pellets beter dan het gangbare ijzerzand. De pellets bleken mechanisch sterk genoeg om in een kolom toegepast te worden.

De eerste stap richting opschaling is gemaakt door pelleteren bij IAB Weimar, een Duits instituut voor bouwmaterialen, waar gepelletiseerd is met industriële apparatuur. Hierin zijn meerdere bindmiddelen meegenomen (CMC; Kaumera; Binder A, B en C). Hieruit bleek dat Binder B het meest geschikte bindmiddel is, resulterende in de sterkste pellets. Met Binder B als bindmiddel is een grotere batch van ~20 kg 1-2 mm pellets geproduceerd door IAB Weimar.

Om de Polishing Pellets grootschalig in te kunnen zetten voor defosfatering of arseenverwijdering zal de pelletproductie verder opgeschaald moeten worden. Daarnaast is het, om te kunnen voorzien in de defosfateringsbehoefte, van belang dat de pellets geregenereerd kunnen worden en fosfaat teruggewonnen kan worden uit de regeneraatstroom. Aanbeveling is dan ook dit in een vervolgonderzoek op te pakken. Voor toepassing in matrixen als drinkwater is het eveneens van belang de uitloging van organisch materiaal en mangaan te voorkomen.

Inhoud

Samenwerkingspartners	2
Colofon	3
Samenvatting	4
Inhoud	6
1 Introductie	8
1.1 Doelstellingen	9
1.2 Leeswijzer	9
2 Literatuurstudie	10
2.1 Rotating disk pelleteren	10
2.2 Bindmiddelen voor het pelleteren van ijzer(hydr)oxiden	11
2.2.1 Anorganische bindmiddelen	11
2.2.2 Organische bindmiddelen	13
2.3 Alternatieve defosfateringsmethoden	15
2.3.1 Alternatieve adsorptiemethoden voor defosfateren	15
3 Optimalisatie productierecept van waterijzerpellets als adsorbens	18
3.1 Bindmiddelen screening, optimalisatie en pelleteren met verschillende typen slib	18
3.1.1 Rotating-disk pelleteren en pelletkarakterisatie – algemeen	18
3.1.2 Bindmiddelscreening	20
3.1.3 Bindmiddeloptimalisatie	21
3.1.4 Pelleteren met verschillende typen slib	22
3.1.5 Samenvattend	23
3.2 Richting opschaling van de pellet-productie – IAB Weimar	26
3.2.1 Voorbereiding slib	26
3.2.2 Uitvoering pelleteren	28
3.2.3 Pellet-karakterisatie	29
3.3 Resultaten pelleteren IAB Weimar	31
3.3.1 Samenstelling en voorbereiding slib	31
3.3.2 Dichtheid, porositeit, compressiesterkte en waterresistentie	32
3.3.3 Adsorptie-isothermtesten – Binder A, Binder B & ijzerzand	34
3.3.4 Productie grotere batch (20 kg) Polishing Pellets door IAB Weimar	40

4	Uitlogingstesten	41
4.1	Uitvoering	41
4.1.1	Uitlogingstesten bij 20°C met verschillende matrices	41
4.1.2	NEN-EN 12909 test	42
4.2	Resultaten en Discussie	42
4.2.1	Uitloging in drinkwatermatrix Tull en 't Waal	42
4.2.2	Uitloging in oppervlaktewatermatrix Bethunepolder	42
4.2.3	Uitloging in RO concentraatmatrix Dinxperlo	42
4.2.4	Conclusie uitlogingstesten	46
4.2.5	NEN-EN 12909 test	46
5	Kolomtesten	48
5.1	Kolomopstelling en Bedrijfsvoering	48
5.2	Fosfaatverwijdering & Belading	49
5.2.1	Ortho-fosfaat	49
5.2.2	Totaal Fosfaat	50
5.3	Overige componenten	52
5.4	Belading Pellets	53
5.5	Filter en Pelletprestaties	53
5.5.1	Terugspoelen	54
5.5.2	Korrelgrootte verdeling	54
6	Conclusie & vooruitzichten	55
6.1	Conclusie	55
6.2	Vooruitzichten	56
7	Referenties	57
I	Pelleteerexperimenten met verschillende bindmiddelen (CaO, cement, CMC, PVA)	60
II	Pelleteerexperimenten met verschillende type CMC en PVA	77
III	Pelleteerexperimenten met PVA en verschillende type slib	88
IV	Methode adsorptie-isothermtesten	99
V	pH-verloop adsorptie-isothermtesten	101
VI	Langmuir en Freundlich model voor de adsorptie-isothermen	103
VII	Pseudo tweede orde kinetiek model	114
VIII	Uitlogingstesten	119
IX	Kwaliteitseisen voor oppervlakte- en drinkwater	123
X	Pilot analyses	125

1 Introductie

Bij de zuivering van drinkwater wordt ijzerslib geproduceerd, wat vooral uit ijzer(hydr)oxide bestaat [1], [2]. Dit ijzerslib wordt gevormd bij het schoonspoelen van zandfilters welke tijdens de drinkwaterproductie ingezet worden voor het verwijderen van (opgelost) ijzer. In Nederland wordt op dit moment jaarlijks een totale hoeveelheid van ongeveer 90.000 ton aan waterijzer gevormd. Ongeveer twee-derde hiervan is vloeibaar waterijzer, met een vaste stofgehalte van circa 10 %, en één-derde is “steekvast” materiaal, met een vaste stofgehalte van rond de 30 %. Het waterijzer bevat ijzerhydroxide wat bekend staat om zijn goede adsorptie-eigenschappen voor fosfaat, arseen en H₂S [1], [2], [3], waardoor het waterijzer deze eigenschappen ook bezit. Het waterijzer kan hierdoor gebruikt worden voor de verwijdering van arseen uit drinkwater of RO-concentraat, of van fosfaat uit oppervlaktewater, afvalwater of concentraat- / reststromen. Een nadeel van waterijzer is echter dat het veel water bevat, wat het transport kostbaar en milieuonvriendelijk maakt. Gedroogd waterijzer zou echter te stoffig zijn voor transport (denk aan opstuiven bij in- en uitladen), afgezien van het feit dat het technisch heel erg lastig is om het waterijzer te drogen, en dat dit veel energie kost. Daarnaast kan een poeder niet ingezet worden als filtratiemedium. Daarom is het van belang een goede pelleteermethode te ontwikkelen, waarbij pellets worden gevormd die ‘weinig’ water bevatten, een goede mechanische stabiliteit vertonen, goed hanteerbaar zijn, maar wel nog steeds een hoge adsorptiecapaciteit hebben. Hiervoor is het essentieel om hoge mechanische druk en hoge temperaturen te vermijden omdat deze de porositeit en de grootte van het interne oppervlak negatief beïnvloedt. De geproduceerde pellets zouden geschikt moeten zijn voor toepassing in drinkwater, oppervlaktewater, afvalwater en gaszuivering, en gemaakt moeten kunnen worden tegen aanvaardbare kosten. Daarnaast is het van belang dat de pellets geen ongewenste stoffen afgeven wanneer deze toegepast worden.

Deze fosfaat- en arseen-adsorberende pellets kunnen een bijdrage leveren in het voorzien van de toenemende defosfateringsbehoefte. De KRW-doelen voor oppervlaktewater voor 2027, de Richtlijn Stedelijk Afvalwater voor 2035 en de schaarste van coagulanten zoals ijzerchloride leggen druk op de fosfaatverwijdering uit oppervlaktewater en behandeld effluent. Het behalen van de waterkwaliteitsdoelen voor oppervlaktewater kan in sommige situaties niet zonder defosfatering van het oppervlaktewater. Onder beschikbare, in de praktijk toegepaste defosfateringstechnieken vallen: helofytenfilters, coagulatie met bezinking (dosering van metaalzouten, o.a. ijzerchloride) en ijzerzandfilters. Opkomende defosfateringstechnieken zijn de Biocascade, adsorptie met een reactor (BioPhree), waterwasser en fosfaatverwijdering met een bioreactor (Nutreact), zie het recente rapport van Stowa over alternatieve defosfateringsmethoden [4]. De “Polishing Pellets”, pellets op basis van waterijzer, kunnen een circulaire oplossing bieden voor de defosfateringsuitdaging doordat deze worden geproduceerd uit een restproduct van de drinkwaterzuivering.

In dit project is onderzoek gedaan naar bindmiddelen die geschikt zijn om van waterijzer op kleine schaal (10-40 kg) bruikbare pellets te maken, waarbinnen ook een thermische nabehandelingsstap is verkend. Door gebruik te maken van een bindmiddel kan via rotating-disk pelletteren een pellet gemaakt worden welke niet stoffig wordt. Ook wordt er dan geen gebruik gemaakt van hoge drukken/temperaturen waardoor de porositeit hoog blijft. De bindmiddelenscreening en optimalisatie heeft geresulteerd in ‘pellet-recept’ waarmee voldoende sterke pellets geproduceerd konden worden met een hoge fosfaatadsorptiecapaciteit. Deze pellets zijn op pilotschaal getest voor het verwijderen van fosfaat uit behandeld RWZI-effluent. Ook de uitloging van de pellets in verschillende matrixen is in dit project onderzocht. Parallel aan de pilottest is er een opschalingsinitiatief gestart in samenwerking met AquaMinerals. De eerste stappen binnen dit opschalingstraject zijn opgenomen in dit onderzoek. Hierin is het pelletrecept verder geoptimaliseerd en is een grotere batch aan pellets geproduceerd.

Afgezien van de toepassing van waterijzerpellets als adsorbens is het ook van belang om een duurzame en verantwoordelijke manier te vinden om met het gebruikte product om te gaan. Voor met fosfaat beladen pellets is wel geopperd ze als meststof toe te passen, maar bij met arseen beladen pellets ligt dat anders. Die kunnen tot nu toe alleen tegen hoge kosten als afval worden gestort. Het verwerken van beladen pellets is binnen het huidige

project niet onderzocht. In een vervolgproject kan verder gekeken worden naar de manieren waarop beladen pellets verwerkt kunnen worden, waarbij de voorkeur uit zal gaan naar regeneratie van de pellets. Echter, er kunnen ook andere opties bekeken worden.

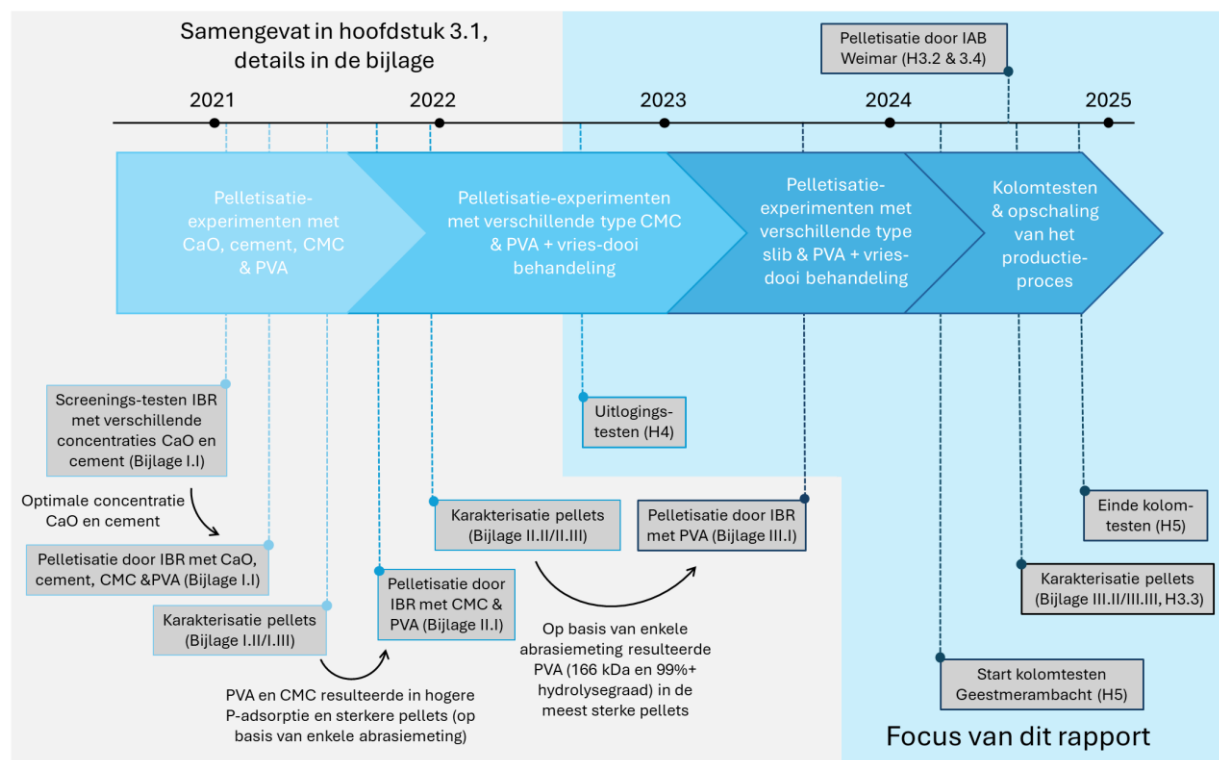
1.1 Doelstellingen

De doelstellingen binnen TKI Polishing Pellets zijn:

- Het vinden van een geschikt bindmiddel waarmee via rotating-disk pelleteren een sterke pellet gemaakt kan worden met een hoge adsorptiecapaciteit om zo een hoogwaardiger toepassing voor waterijzer te realiseren
- De toepasbaarheid van de pellets testen in verschillende matrixen testen met als doel inzicht te krijgen in de uitloging van (ongewenste) materialen uit de pellets in verschillende matrices
- Het toepassen van de pellets in een relevante omgeving op pilotschaal om inzicht te krijgen in de pellet-prestaties onder praktijkrelevante condities
- De mogelijkheid tot opschaling van de pelletproductie verkennen door te pelleteren met industriële apparatuur

1.2 Leeswijzer

Binnen dit onderzoek is een groot aantal experimenten uitgevoerd met variërende slibtype en bindmiddelen. Met oog op de leesbaarheid van dit rapport is ervoor gekozen de focus van de hoofdtekst te leggen op de literatuurstudie (Hoofdstuk 2), de geoptimaliseerde pelleteermethode inclusief opschaling (Hoofdstuk 3), uitloging van de pellets (Hoofdstuk 4) en de praktijktesten (Hoofdstuk 5). De voorafgaande experimenten, corresponderende resultaten en belangrijkste conclusies zijn samengevat in Paragraaf 3.1. Uitgebreide rapportage van deze deelonderzoeken zijn te vinden in de bijlagen. Hieronder in Figuur 1 is een tijdlijn gegeven met daarop de verschillende deelonderzoeken en de belangrijkste conclusies die richting gaven aan het verdere onderzoek.



Figuur 1 Tijdlijn met de uitgevoerde activiteiten binnen dit project. Het grijs-gemarkeerde deel wordt uitgebreid beschreven in de bijlagen. Paragraaf 3.1 geeft een samenvatting van deze activiteiten. Het blauw-gemarkeerde deel wordt beschreven in het hoofdrapport

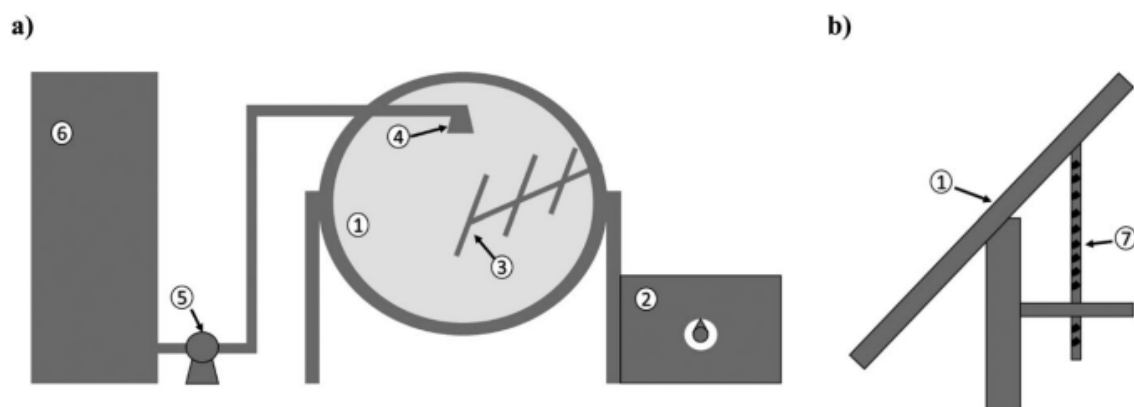
2 Literatuurstudie

2.1 Rotating disk pelleteren

Om het vaste stofgehalte van het waterijzer te verhogen wordt het gedroogd. Het resulterende gedroogd ijzerrijk slib is erg fragiel en verpulvert gemakkelijk in poeder wat transport lastig maakt. De staalindustrie kent eenzelfde probleem. Voordat het ijzererts kan worden ingezet voor de staalproductie moet het vernalen en geaggregeerd worden. Dit laatste is noodzakelijk omdat het vernalen ijzererts een niet permeabel bed vormt terwijl er voor de staalproductie een uniforme gasstroom mogelijk moet zijn door het ijzererts.

Een vaak gebruikte aggregatie techniek voor ijzererts is pelleteren. Uit de mijnbouwindustrie is bekend dat het niet mogelijk is ijzeroxiden in pure vorm tot pellets te verwerken [5]. Het materiaal vertoont weinig onderlinge cohesie, en pellets vallen vrij snel uit elkaar. Onder hoge druk is het wel mogelijk enigszins stabiele pellets te vormen, maar dat gaat ten koste van de porositeit van het materiaal, en daarmee ten koste van zijn adsorptiecapaciteit of, zoals in het geval van de staalindustrie, gasdoorlaatbaarheid. Voor het pelleteren van ijzererts zonder hoge druk kan gebruik gemaakt worden van een zogenaamde “rotating disk” (ook wel “pelletizing disk” of een “pelletizing drum” genoemd). Wel is voor het maken van ijzerertspellets in een rotating disk een bindmiddel vereist. Dit bindmiddel zorgt ervoor dat de ijzerertsdeeltjes bijeen gehouden worden in de pellets totdat deze zijn uitgehard door een verhittingstap bij 1300°C. Voordeel van de rotating disk pelleteren is dat de poriestructuur van de pellet intact kan blijven [6]. Om het transport van gedroogd waterijzer mogelijk te maken kan dit gepelleteerd worden, vergelijkbaar met het ijzererts in de staalindustrie. Uiteraard moet er dan ook een bindmiddel toegevoegd worden dat de ijzer(hydr)oxide deeltjes bij elkaar houdt.

Ferraro et al. (2021) hebben het koud pelleteren van afvalmaterialen bestudeerd. Uit hun onderzoek volgde een breed overzicht van fundamentele parameters die van invloed zijn. Eén daarvan is de keuze voor een geschikt bindmiddel en eventuele additieven, maar daarnaast zijn de goede procescondities (zoals temperatuur en rotatiesnelheid) ook van belang. Die laatste hangen dan weer af van het type materiaal dat gepelleteerd wordt. In hun proces hebben ze ook een rotating disk toegepast, waarbij het pelleteren plaatsvindt door middel van centrifugale en gravitatiekrachten [7]. Figuur 2 laat een schema zien van een dergelijk pelleteerproces.



Figuur 2 schematische weergave van een rotating disk pelleteerproces. A) vooraanzicht en b) zijaanzicht. 1 = rotating disk, 2 = toerentalregeling, 3 = schrapers, 4 = vernevelaar, 5 = pomp, 6 = watertank, 7 = eindeloze schroef [7]

Pelleteren vindt plaats in drie stadia. In het eerste komt er water op de contactpunten van de korrels (in grootte variërend van enkele mm tot 20 mm), in het tweede vult het water enkele poriën, en in het derde, het capillaire stadium vult het water alle intergranulaire holtes op. In eerste instantie vindt nucleatie plaats, waarbij los gepakte granules ontstaan. Door botsingen van diverse nucleï worden grotere deeltjes gevormd met een grotere dichtheid. Vervolgens moeten deze korrels dan nog gebonden worden. Het proces kan worden gestuurd door de rotatiesnelheid en de hellingshoek van de disk te regelen, en de hoeveelheid water aan te passen [7].

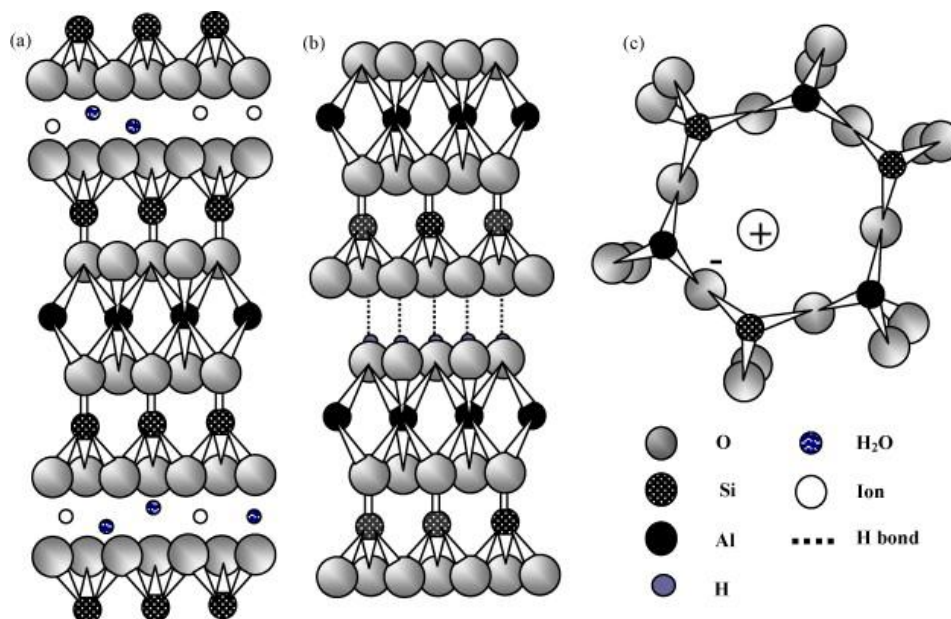
2.2 Bindmiddelen voor het pelleteren van ijzer(hydr)oxiden

Verschillende materialen kunnen als bindmiddel fungeren. In het kader van ijzererts pelleteren worden vijf typen bindmiddelen onderscheiden, namelijk: verschillende soorten klei en colloïdale mineralen (zoals bentoniet, eventueel na activatie met NaOH); cement en cementachtige materialen (Portland cement); zouten en sedimenten (natriumsilicaat (Na_2SiO_3) en $\text{Ca}(\text{OH})_2$); anorganische polymeren; en organische polymeren en vezels [6]. Ook meer exotische bindmiddelen, zoals as van rijstschillen worden wel genoemd [7]. In het eerste TKI-project over waterijzer zijn enkele verschillende bindmiddelen getest, die bekend zijn uit de mijnbouwindustrie, zoals bentoniet en carboxymethylcellulose (CMC) [1]. Hieronder zijn verscheidene bindmiddelen beschreven waarbij onderscheid is gemaakt tussen organische en anorganische bindmiddelen.

2.2.1 Anorganische bindmiddelen

Bentoniet

Bentoniet is een klei, bestaande uit een mengsel van gelaagde, gehydrateerde aluminosilicaten met als algemene formule $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}_{1.67}, \text{Mg}_{0.33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Schematisch is dit materiaal weergegeven in Figuur 3. De werking van bentoniet als bindmiddel berust op twee eigenschappen. Op de eerste plaats vormt het een colloïdaal materiaal dat de afstanden tussen deeltjes verkleint en daarmee de Van Der Waalskrachten tussen deeltjes vergroot. Op de tweede plaats vormt het een brug van een soort harde gel die de contactpunten van de deeltjes versterkt. Door de klei te bevochtigen neemt de elektrostatische aantrekking tussen de lagen af, en kunnen die over elkaar schuiven. Dit proces zorgt voor de bindende werking [6], [8].



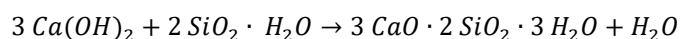
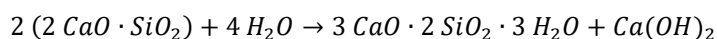
Figuur 3 Chemische structuur van (a) bentoniet (montmorilloniet), (b) kaolinit en (c) zeoliet [9].

Cement

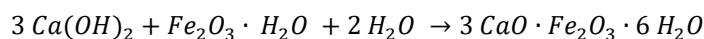
Een vaak gebruikt type **cement** is “ordinary Portland cement”, ook wel OPC genoemd. OPC bestaat voornamelijk uit tri-calciumsilicaat ($3 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$) en di-calciumsilicaat ($2 \text{ CaO} \cdot \text{SiO}_2$). Naast deze calciumsilicaten bevat het cement ook tri-calciumaluminaat ($3 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) en tetra-calciumaluminoferriet ($4 \text{ CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$). Ook wordt wel gehydrateerd kalkoxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) gebruikt. Wanneer het cement met water reageert worden hydraten gevormd van boven genoemde verbindingen die dan precipiteren. Het voornaamste precipitatieproduct is calciumsilicaathydraat $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ook wel tobermoriet genoemd. Hoe verder het hydratatie proces is in de tijd, hoe meer calciumsilicaathydraat er aggregeert en hoe sterker de binding tussen het calciumsilicaathydraat wordt. Naarmate het hydratatieproces vordert, wordt het cement dus geleidelijk sterker. Het voordeel van cement als bindmiddel is dat het, zodra het uitgehard is, zijn sterkte en stabiliteit behoudt [10]. Een nadeel kan zijn dat het cement tijd nodig heeft om uit te harden en op volle sterkte te komen. Het grootste deel van de uitharding, circa 80%, is voltooid na 7 dagen. Een bijna volledige uitharding heeft echter veel langer de tijd nodig, ongeveer 28 dagen. Cement is ook in het tweede TKI-project in 2017 over waterijzer door Agravis bestudeerd [2].

Ongebluste kalk

Naast gehydrateerd kalkoxide kan ook niet gehydrateerd **kalkoxide (CaO)** gebruikt worden als bindmiddel voor pelleteren. Zowel $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als CaO kan zogenoemde “solid bridges” vormen, het type binding tussen deeltjes dat voor de hoogste bindingssterkte zorgt [6], [8]. De ongebluste kalk (CaO) reageert met water om gehydrateerd kalkoxide te vormen. Dit gehydrateerd kalkoxide kan vervolgens verder reageren met CO_2 uit de lucht tot CaCO_3 en met silicaten tot calciumsilicaat. Om een stabiel calciumsilicaatnetwerk te vormen dat de ijzerfase bijeen houdt, is een autoclaafbehandeling, dat wil zeggen onder hoge druk en hoge temperatuur, noodzakelijk. De oplosbaarheid van CaCO_3 neemt af met toenemende temperatuur terwijl die van silicaten juist toeneemt met toenemende temperatuur. Een gangbare procedure is om de temperatuur in circa 4 uur te verhogen naar 190°C onder een druk van 15 atm, deze temperatuur voor 2 uur vast te houden en vervolgens de temperatuur langzaam te verlagen naar kamertemperatuur. De volgende reacties kunnen optreden:



Als bindmiddel wordt enkel CaO toegevoegd. De silica is afkomstig uit het te pelleteren materiaal, in dit geval gedroogd waterijzer. Naast de reactie van $\text{Ca}(\text{OH})_2$ met silicaat kan er ook een reactie plaatsvinden met Fe_2O_3 :



Een nadeel van het gebruik van CaO als bindmiddel is dat hiervoor een autoclaafbehandeling nodig is. Dit maakt het opschalen van de pelletproductie mogelijk gecompliceerder.

Zouten

Zouten, zoals FeSO_4 , kunnen ook als bindmiddel fungeren. Het zout kristalliseert wanneer het water in de pellets opdroogt en bindt zo de ijzererts deeltjes aan elkaar. Nadeel van het gebruik van zouten als bindmiddel is dat deze met name kristalliseren op het pellet-oppervlak. De resulterende harde buitenste laag zorgt voor goede abrasie-resistentie maar niet voor een hoge breeksterkte [6]. Bovendien is het de vraag in hoeverre deze laag de adsorptie-eigenschappen van het ijzererts beïnvloedt, aangezien in het in dit rapport beschreven onderzoek (TKI Polishing Pellets) het doel van het pelleteren is om adsorbentia te maken voor bijvoorbeeld fosfaat of arseen.

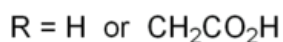
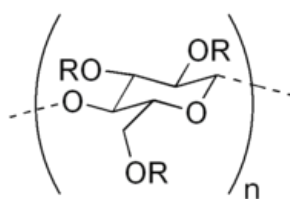
Anorganische polymeren

Anorganische polymeren kunnen ketens en gecrosslinkte netwerken vormen wat ze geschikt maakt als bindmiddel. Het meest voorkomende anorganische bindmiddel zijn natriumsilicaten. Wanneer de natriumsilicaten verhit worden, wordt polymerisatie geïnduceerd wat resulteert in crosslinking. In het tweede TKI-project over waterijzer is waterglas (natriumsilicaat) door Agravis bestudeerd als bindmiddel [2].

2.2.2 Organische bindmiddelen

Carboxymethylcellulose (CMC)

Dit is een cellulosederivaat (zie Figuur 4), dat vanwege de aanwezigheid van hydroxylgroepen in de ketens in water kan oplossen. De polymeerketens kunnen dan interacties aangaan met de ijzer(hydr)oxide deeltjes via de aanwezige hydroxylgroepen. Hiermee vormen zij een bindmiddel voor de ijzeroxide deeltjes. **Carboxymethylcellulose (CMC)** wordt toegepast als een natriumzout (in de literatuur ook wel NaCMC genoemd). Het wordt bijvoorbeeld met succes toegepast om stofproblemen bij het transport van ijzererts te voorkomen [11]. De sterkte van de natte en gedroogde pellets hangt af van de samenstelling, ketenlengte en polymerisatiegraad van het CMC, en van de dosering [12], [13]. Hierbij speelt het vochtgehalte van de pellets een belangrijke rol [14], en blijkt de sterkte in de tijd toe te nemen [15]. De werking van CMC als bindmiddel is gebaseerd op een chemische interactie tussen carboxymethyl- en hydroxygroepen in het CMC met H-bruggen van de OH-groepen op het oppervlak van het ijzererts [16]. Volgens De Moraes et al. (2020) is de interactie van het door Akzo Nobel (inmiddels Nouryon) geproduceerde CMC met de merknaam Peridur gebaseerd op de vorming van waterstofbruggen tussen OH-groepen op het ijzererts oppervlak en carboxylaatgroepen in het CMC. Zo ontstaat er een dunne laag CMC in de pellets [17]. De stevigheid van vochtige pellets wordt met name veroorzaakt door de viscositeit die deze laag veroorzaakt [16]. Akzo Nobel (inmiddels Nouryon) in Arnhem heeft CMC beschikbaar gesteld voor pelleteerexperimenten. Depramin C is speciaal ontwikkeld voor pelletteren van mineralen. Daarnaast is Peridur getest, een bindmiddel speciaal voor ijzererts.



Figuur 4: structuur van carboxymethylcellulose (CMC)

Zetmeelderivaten, **lignine** en **guargom**, lijken wat structuur betreft veel op cellulose, en worden ook als bindmiddel ingezet [6], [18].

Humusverbindingen

Ook **humusverbindingen**, complexe organische verbindingen met een hoog molecuulgewicht en verschillende functionele groepen zoals carboxyl en hydroxyl groepen, kunnen gebruikt worden als basis voor een bindmiddel voor het pelletteren van ijzererts. Humusverbindingen worden geëxtraheerd uit bruinkool met behulp van een base. Funa, een bindmiddel op basis van humusverbindingen, werd gebruikt voor het pelletteren van ijzererts in cold-bonded pellets. Door anthraquinone toe te voegen tijdens de extractie van de humusverbinding uit bruinkool kon Funa verbeterd worden. Dit verbeterde bindmiddel, MHA genoemd, heeft meer zuurstof-bevattende functionele groepen en daardoor een beter adsorptievermogen op het oppervlak van de ijzererts deeltjes wat resulteerde in een verbeterde pellet sterkte. MHA werd succesvol toegepast voor het produceren van V-Ti magnetiet geoxideerde pellets [19].

Poly(vinyl)alcohol (PVA)

Dai et al. (2019) hebben ook onderzoek gedaan aan **poly(vinyl)alcohol (PVA)** als bindmiddel. Dit leverde sterkere pellets op dan met zetmeel of lignine. Het toevoegen van Biomass Gasification Residue (BGR), een bijproduct wat gevormd wordt bij het vergassen van biomassa, naast PVA resulteerde in verhoogde pellet sterkte. Deze toevoeging zorgde er tevens voor dat er minder bindmiddel gebruikt hoefde te worden [18]. Aangezien PVA goede resultaten leek te geven, is hier verder literatuuronderzoek naar gedaan, en is er in het praktische onderzoek voor gekozen dit middel uit te testen. Poly(vinyl) alcohol (PVA) wordt gemaakt door de hydrolyse van poly(vinyl) acetaat. Deze hydrolyse kan volledig zijn, alle acetaat groepen zijn vervangen door hydroxyl groepen, of deels waarbij het polymeer nog acetaat groepen bevat [20].

Galvão et al. (2018) hebben gehydrateerd kalkoxide, cement en PVA als bindmiddel toegepast om een duurzame verf te ontwikkelen op basis van water en ijzerertsresiduen die voornamelijk bestaan uit silica, aluminium en ijzeroxides. De slijtage resistentie, gemeten door met een nylon kwast over de verf te gaan na zeven dagen drogen, was het hoogst voor PVA [21]. Dit zou erop kunnen duiden dat PVA beter presteert als bindmiddel voor ijzeroxide-rijke materialen. Echter, dat gehydrateerd kalkoxide en cement minder goed presteren op het gebied van slijtageresistentie kan komen doordat na zeven dagen drogen de chemische reacties, die zorgen voor de sterkte van deze bindmiddelen, nog niet volledig zijn uitgewerkt [21]. Kishimoto et al. (2003) hebben PVA gebruikt als bindmiddel voor het granuleren van Sendust, een ijzer-silica-aluminium legering, door middel van spray-drying. De destructie sterkte van de Sendust korrels nam lineair toe met toenemende PVA concentratie [22]. PVA mag volgens The US Food and Drug Administration gebruikt worden in producten die in contact komen met voedsel.

Naast dat PVA relatief ongevaarlijk is, is het ook biodegradeerbaar. Verschillende micro-organismen kunnen via enzymatische processen PVA afbreken tot azijnzuur. Zowel de hydrolysegraad als de oplosbaarheid van het PVA heeft invloed op hoe snel deze biodegradatie kan zijn [20]. Hoewel het voor het milieu gunstig is dat PVA biodegradeerbaar is, kan dit voor het gebruik als bindmiddel nadelig zijn. Wanneer met PVA gepelletiseerd materiaal in contact komt met micro-organismen die de PVA kunnen afbreken kan dit ervoor zorgen dat de pellets uiteen vallen. PVA kan ook hydrogels, gecrosslinkte polymeernetwerken, vormen.

Wanneer een PVA oplossing herhaaldelijk bevroren en ontdooid wordt, verandert de PVA oplossing in een gel. Het bevroren zorgt ervoor dat de PVA ketens gescheiden worden van de waterfase. Hierdoor vormt zich een PVA-rijke fase waarin de PVA ketens zich kunnen ordenen in kristallijne regio's welke door waterstofbruggen verstrengeld blijven. Deze kristallijne regio's fungeren als de crosslinkers van het polymeernetwerk. De mechanische sterkte van de hydrogel kan onder andere afhangen van de bevriezingstijd en -temperatuur, de hydrolysegraad van het PVA en het aantal vries-dooi cycli. Over het algemeen wordt een PVA hydrogel sterker naarmate er meer vries-dooi cycli zijn uitgevoerd [23]. In het stagerapport 'From residual iron rich sludge to granular phosphate adsorbents: an optimisation study' [24] is een uitgebreide literatuursectie opgenomen over de vries-dooi behandeling van PVA. Voor meer informatie over het effect van vries-dooien op PVA hydrogels wordt dan ook verwezen naar dit rapport. In het in dit rapport beschreven onderzoek is de vries-dooi procedure toegepast op pellets gebonden met PVA.

2.3 Alternatieve defosfateringsmethoden

In het recent verschenen rapport van STOWA 'Beter Defosfateren; Vergelijking defosfateringstechnieken voor oppervlaktewater' [4] wordt een overzicht gegeven van de status quo van defosfateringstechnieken. Voor alternatieve technieken die niet gebaseerd zijn op adsorptie wordt dan ook verwezen naar het STOWA-rapport [4]. Naast dit overzicht is er door STOWA uitvraag gedaan naar de defosfateringsbehoefte bij de waterschappen en Rijkswaterstaat. Hieruit is gebleken dat voor enkel de KRW-doelstelling de totale defosfateringsbehoefte zo'n 20.000 kg P per jaar is. Voor de bekende defosfateringstechnieken coagulatie met metaalzouten en ijzerzandfiltratie betekent dit dat er jaarlijks 13.000 ton ijzerzand of 400 ton puur ijzerchloride nodig is om in deze defosfateringsbehoefte te voorzien. Van ijzerzand is er elk jaar slechts 5.100 ton geschikt ijzerzand beschikbaar [4]. Dit laat het belang van alternatieve fosfaatverwijderingstechnieken zien. Naast de Polishing Pellets beschreven in dit rapport zijn er ook andere op adsorptie gebaseerde technieken voor fosfaat verwijderen. Voor de volledigheid van dit rapport zijn de alternatieve adsorptiemethoden op basis van het STOWA rapport [4] in onderstaande paragraaf kort samengevat en aangevuld met getallen voor adsorptiecapaciteit indien deze niet genoemd zijn in het STOWA rapport.

2.3.1 Alternatieve adsorptiemethoden voor defosfateren

De alternatieve adsorptiemethoden genoemd door STOWA [4] zijn hieronder samengevat en opgesomd:

- **Roodzand – adsorptie aan ijzerhoudend zand:** Roodzand is ijzerhoudend zand wat door het ijzer roodgekleurd is. Er is echter geen consensus over de term roodzand aangezien deze soms ook voor andere typen zand als straatzand en geel zand wordt gebruikt. Roodzand heeft een 3 maal lager ijzergehalte dan ijzerzand en is daarmee een stuk minder effectief voor fosfaatverwijdering. Daarnaast zit er ook veel verschil in het ijzergehalte van roodzand afkomstig van verschillende leveranciers [4]. Wanneer wordt aangenomen dat door het 3 maal lagere Fe-gehalte de P-adsorptiecapaciteit ook 3 maal lager is voor roodzand dan voor ijzerzand (1,5 g P per kg ijzerzand [4]), heeft roodzand een fosfaatadsorptiecapaciteit van 0,5 g P per kg roodzand (=1,53 g PO₄/kg roodzand).
- **Staalslakken – adsorptie aan een staalindustrie-restproduct:** Staalslakken worden geproduceerd in de staalindustrie als restproduct en bezitten een fosfaatadsorptiecapaciteit rond de 2 mg P per g materiaal (=6,12 mg PO₄/g materiaal) [4], [25]. Staalslakken kunnen als filtermateriaal gebruikt worden. Nadeel is dat bij lage P-concentraties (<0,2 mg P/L) de staalslakken niet goed lijken te werken en dat deze slecht voor het milieu kunnen zijn door uitloging van zware metalen [4].
- **Biochar – adsorptie aan een houtskoolproduct uit biomassa:** 'biochar' (houtskoolproduct gevormd uit biomassa (organisch materiaal) door pyrolyse) is er in vele varianten, afhankelijk van de samenstelling van het biomassa en additionele toevoegingen [4]. Hoe goed biochar presteert op fosfaatverwijdering, hangt voornamelijk af van de elementaire compositie: bevat het biochar ook fosforbindende elementen als magnesium, calcium, ijzer of aluminium? Voor niet-gemodificeerd biochar worden maximale fosfaatadsorptiecapaciteiten gerapporteerd tussen de 7,6 mg PO₄ per gram biochar en 231 mg P per gram biochar (=707 mg PO₄/g biochar) [26]. Om de fosfaatverwijdering te verbeteren kan biochar gemodificeerd worden met fosforbindende elementen [4], [26]. Zo kan modificatie met aluminium resulteren in biochar met een maximale fosfaatadsorptiecapaciteit van 759 mg P per g biochar (=2323 mg PO₄/g biochar) [26], [27]. Volgens Almanassra et al. [26] is dit de hoogste biochar fosfaatadsorptiecapaciteit ooit gerapporteerd. De zeer hoge maximale fosfaatadsorptiecapaciteit wordt toegeschreven aan het modificeren nadat de biochar geproduceerd is ('post-doping proces'). Wanneer het modificeren tijdens de pyrolyse gebeurt, worden gebruikelijk aanzienlijk lagere maximale fosfaatadsorptiecapaciteiten gemeten [27]. Zo rapporteert Tu et al. [28] een evenwicht fosfaatadsorptiecapaciteit van 24,71 ± 0,32 mg/g voor MgO-gemodificeerd biochar door co-pyrolyse van MgO en rijstro en een maximale fosfaatadsorptiecapaciteit van 167,29 mg/g volgens de fit aan het Langmuir model [28]. Ook biochar kan in een filter gebruikt worden, maar is tot op heden vooral op lab-schaal onderzocht [4].

- **Phosflow - adsorptie aan lanthanium:** Phosflow is een fosforadsorbens in de vorm van een pellet, welke volgens de producent (PET Water Solutions) ingezet kan worden als filtermedium [29]. Het materiaal is bedoeld voor stromende systemen. Volgens het STOWA-rapport [4] is Phosflow gebaseerd op lanthanium wat ervoor zorgt dat fosfaat stevig aan het materiaal bindt. Om tot lage fosfaatconcentraties (<0,1 mg P/L) te komen is er een hoge dosis Phosflow nodig [4]. Volgens de producent heeft Phosflow een fosfaatadsorptiecapaciteit van 81 mg/g [29].
- **Magnetic Adsorption-Desorption (MAD) – adsorptie aan magnetiet:** Wageningen Food & Biobased Research doet onderzoek naar het zogenoemde MAD-proces, waar MAD staat voor Magnetic Adsorption-Desorption, voor het verwijderen van fosfaat uit afvalwater. In het MAD-proces adsorbeert het fosfaat selectief aan magnetietdeeltjes. Deze fosfaat beladen magnetietdeeltjes worden vervolgens gescheiden van het afvalwater middels een magnetisch veld. Tijdens de terugwinning van fosfaat met het MAD-proces worden er geen afvalstromen geproduceerd en is er ook geen sprake van het toevoegen van chemicaliën, wat bij de gebruikelijke precipitatiemethoden met ijzer- en aluminiumzouten wel het geval is. Naast de voordelen van directe terugwinning, kan door desorptie het fosfaat ook weer gescheiden worden van het magnetiet. Op deze manier kan het fosfaat geïsoleerd teruggewonnen worden en gemakkelijk hergebruikt worden [30]. Deze techniek wordt nog niet op grote schaal toegepast [4]. De fosfaatadsorptiecapaciteit in mg P per g magnetiet is niet bekend.

Tabel 1 geeft een overzicht van de methodes met de maximale adsorptiecapaciteit voor fosfaat, of de techniek al op grote schaal wordt toegepast en of de techniek in staat is om tot lage P-concentraties te verwijderen. Hieruit valt op dat enkel roodzand op grote schaal toegepast kan worden en in staat is om de fosfaatconcentraties terug te brengen tot lage concentraties. Echter is voor deze techniek de maximale fosfaatadsorptiecapaciteit zeer laag. Er valt dus nog wat te winnen op het gebied van alternatieve adsorptietechnieken voor fosfaat. Voor een volledig overzicht zou het goed zijn om ook in meer detail naar de kosten van de verschillende adsorptietechnieken te kijken.

Tabel 1 Overzicht van de alternatieve fosfaatadsorptietechnieken uit het STOWA-rapport [4].

Adsorptiemethode	Fosfaatadsorptiecapaciteit (mg PO ₄ per g materiaal)	Toegepast op grote schaal	P-verlaging tot lage P-concentraties (<0,1 mg P/L)
Roodzand	1,53	V	V
Staalslakken	6,12	V	X
Biochar	7,6 - 2323	X	V
Phosflow	81	V	X
MAD	Niet bekend	X	V

Naast bovengenoemde methoden is er in het Interreg-project **NuReDrain** ook gewerkt aan fosfaatadsorbens: **adsorptiefiltergranulaten op basis van slib**. Binnen het Interreg 'Nutrients Removal and Recovery from Drainage Water'-project, afgekort NuReDrain, zijn filtergranulaten ontwikkeld op basis van drinkwaterslib welke ingezet kunnen worden voor het verwijderen van fosfaten uit oppervlaktewater. Voor de productie van deze filtergranulaten wordt het slib vermalen tot korrels welke vervolgens worden gedroogd en thermisch behandeld. Naast het adsorberen van fosfaten wordt ook het verwijderen van arseen uit water genoemd als toepassing van de filtergranulaten [31]. Onderzoeksorganisatie VITO heeft binnen het NuReDrain project fosfaatadsorbens geproduceerd op basis van ijzer- en aluminiumslib. Afhankelijk van de ratio tussen Fe en Al wordt een Al-based of Fe-based adsorbens gevormd, waar naar gerefereerd wordt als VITO A en VITO B, respectievelijk [32], [33], [34]. VITO heeft deze adsorptiematerialen op basis van ijzerrijk en aluminiumrijk slib gepatenteerd onder 'Sorbents from iron-rich and aluminium-rich starting materials' (CN111936229A, EP3505239A1, EP3731961A1, US2020338526A1 en WO2019129767A1). Hierin wordt de methode beschreven om adsorptiemateriaal te maken uit twee granulaire materialen, een met ijzer en een met tenminste 30% aluminium in de vorm van aluminiumhydroxide. Deze worden zo gemengd dat de Fe/Al ratio tussen 0,5 en 3,5 ligt. Vervolgens wordt dit mengsel verhit tot een temperatuur in de range 400-950°C. Deze thermische behandeling zorgt ervoor dat de aluminiumhydroxide wordt omgezet in een aluminiumoxide matrix welk fungeert al bindmiddel voor de ijzeroxidefase. Zowel het ijzer-bevattende granulaire materiaal als het aluminium-bevattende materiaal kunnen afkomstig zijn uit reststromen uit de waterbehandeling. Het Al-materiaal wordt verkregen uit aluminiumslib gevormd bij drinkwaterbehandeling en het Fe-materiaal kan verkregen worden uit slib gevormd tijdens stedelijke of industriële afvalwaterzuivering, maar ook uit de drinkwaterzuivering [35].

Het Al-based adsorbens van VITO is in een pilotopstelling op de drinkwaterproductielocatie De Blankaart getest. Hier wordt drinkwater geproduceerd uit oppervlaktewater. De adsorptiekolom met het VITO aluminiumrijke adsorbens kon de ortho-fosfaat concentratie omlaag brengen van 1,4 mg PO₄-P/L in het onbehandelde water naar <0,2 mg PO₄-P/L voor het behandelde water [33]. In het vervolgproject NuReDrain 2.0 heeft VITO de procedure voor het maken van de filterkorrels verbeterd waardoor de thermische behandeling bij 400°C niet meer nodig is. Hoe het receptuur is aangepast, is niet bekend. Daarnaast is er binnen het vervolgproject gekeken naar hoe het fosfaat na adsorptie op het filtermateriaal teruggewonnen kan worden waardoor zowel het fosfaat als de adsorberende korrels hergebruikt kunnen worden [36]. Hiervoor heeft KU Leuven desorptie-experimenten uitgevoerd op verzadigd ijzer-gecoat zand met een basische regeneratie-oplossing. Verschillende NaOH concentraties zijn getest: 0,1M, 0,5M en 1M. De 0,1M NaOH oplossing bleek niet in staat om significante P-desorptie te realiseren. Met de 0,5M NaOH oplossing was er sprake van 40% P-desorptie na 24 uur [37].

3 Optimalisatie productierecept van waterijzerpellets als adsorbens

Binnen het TKI Polishing Pellets project is er vier jaar lang onderzoek (2020-2024) gedaan naar een geschikt recept om vanuit waterijzer, een reststroom afkomstig uit de drinkwaterzuivering, pellets te maken die kunnen dienen als adsorbens voor o.a. fosfaat. Om de adsorptiecapaciteit van de ijzerfase in het waterijzer te behouden, is er gekozen voor pelletteren op een rotating disk (zie Hoofdstuk 2.1). Vereiste van deze methode is het toevoegen van een bindmiddel welke het ijzerslib als het ware aan elkaar ‘plakt’. Ook is het voor pelletteren van belang dat het mengsel van bindmiddel en het te pelletteren materiaal niet te nat is zodat er geen modderachtige structuur gevormd wordt welke niet pelleteerbaar is [6]. In dit onderzoek is er gekeken hoe vanuit vloeibaar waterijzer (zeer vochtig) pellets gemaakt kunnen worden die weinig water bevatten, een hoge adsorptiecapaciteit hebben en qua mechanische sterke, hanteerbaarheid en uitloging ook voldoen om toegepast te worden in de waterzuivering.

3.1 Bindmiddelen screening, optimalisatie en pelletteren met verschillende typen slib

Deze paragraaf vat de eerste drie pelleteerrondes samen. In deze rondes is een bindmiddelscreening gedaan, gevolgd door een bindmiddelloptimalisatie en de productie van pellets uit verschillende typen slib. Het pelletterecept wat uit deze pelleteerrondes volgde, is het startpunt geweest voor het ontwikkelen van het uiteindelijke pelletterecept (beschreven in Sectie 3.2) De exacte experimentele condities in deze pelleteerrondes waren niet identiek. Om de leesbaarheid van dit rapport te waarborgen is ervoor gekozen om de belangrijkste resultaten van de pelleteerrondes in deze paragraaf samen te vatten en de uitgebreide beschrijving van de pelleteerrondes (zoals de specifieke materiaal en methode) te beschrijven in uitgebreide bijlagen. Paragraaf 3.1.1 geeft de (algemene) beschrijving van het pelletterproces en de gebruikte analysemethoden. Paragraaf 3.1.2 t/m 3.1.4 beschrijft de belangrijkste resultaten uit de verschillende pelleteerrondes.

3.1.1 Rotating-disk pelletteren en pelletkarakterisatie – algemeen

Rotating-disk pelletteren

Het **rotating disk pelletteren** binnen dit deel van het onderzoek werd uitgevoerd door IBR consultant B.V., een bedrijf gespecialiseerd in productontwikkeling van bouwmaterialen welke beschikt over een applicatielaboratorium met onder andere een pelleteerschaal [38]. Van deze pelleteerschaal, welke opereert onder een hoek van ongeveer 45° met een rotatiesnelheid van 3,75 seconde per rotatie, is gebruik gemaakt voor het produceren van de pellets. Wanneer er werd gepelleteerd met droge bindmiddelen werd het gedroogd ijzerslib gemengd met het droge bindmiddel en overgebracht naar de pelleteerschaal. Tijdens het roteren van de pelleteerschaal (het ‘pelletteren’) werd er MilliQ-water (ultrapuur water) over het slib gesprayd om het droge bindmiddel zijn werk te laten doen door de reactie met water. Voor pelletteren met organische bindmiddelen werd een bindmiddeloplossing bereid. Het gedroogde waterijzer werd zonder toevoegingen overgebracht naar de pelleteerschaal. Pas tijdens het draaien van de pelleteerschaal werd de bindmiddeloplossing toegevoegd (eveneens via verneveling). Hoeveel bindmiddeloplossing er werd toegevoegd, werd tijdens het pelletteren bepaald op basis van expert judgement van IBR en later teruggerekend. De exacte hoeveelheden gedroogd waterijzer en bindmiddel(oplossing) zijn per pelleteerronde gegeven in de bijlagen (Bijlage I voor de bindmiddelscreening, Bijlage II voor de bindmiddelloptimalisatie en Bijlage III voor het pelletteren met verschillende typen slib). Na het pelletteren werden de pellets voor enkele dagen gedroogd bij kamertemperatuur aan de lucht waarna de pellets gezeefd werden om de gewenste 1-2 mm fractie te verkrijgen. Over het algemeen was de 1-2 mm fractie de grootste fractie aan pellets. Hier werd tijdens het pelletteren ook op gericht. Naast de 1-2 mm pellets was er een fractie pellets die kleiner waren (0,5-1 mm) en een fractie die groter was (2-4 mm).

Pelletkarakterisatie

De pellets werden gekarakteriseerd op hun sterkte en adsorptiecapaciteit. Hiervoor werden altijd de pellets met een pellet-grootte van 1-2 mm gebruikt. De sterkte en adsorptiecapaciteit van Ferrosorp werd ook gemeten. Ferrosorp is een commercieel verkrijgbare adsorptie-pellet op basis van ijzerhydroxide welke in dit onderzoek dient als de commerciële referentie.

Sterkte-metingen: abrasie en compressiesterkte

De abrasietest is een gebruikelijke methode om granulair actief kool te karakteriseren. In GAC-abrasietest (AWWA-B604 Granular Activated Carbon) wordt GAC genomen waarvan minstens 90% achterblijft op een bepaalde zeef (US NO. 80 mesh). Deze kool wordt in een beker overgebracht samen met stalen ballen en geschud onder bepaalde condities (frictie). Vervolgens wordt gemeten welk percentage van de kool behouden blijft na het blootstellen aan deze frictie. Om meer inzicht in de pellet-slijtvastheid te krijgen werden er **abrasietesten** uitgevoerd door Chemviron met de geproduceerde pellets. In deze testen wordt dus de slijtage van de pellets gemeten door deze samen met stalen balletjes in een beker te schudden. Het gewichtsverlies door de frictie (impact) met de balletjes en de wanden van de beker wordt bepaald en vertaald naar een abrasiegetal. Hoe hoger het abrasiegetal, hoe meer slijtvast het geteste materiaal is.

Naast abrasietesten werd ook een deel van de pellets gekarakteriseerd met **compressiesterkte-metingen** door IAB Weimar (IAB – Institut für Angewandte Bauforschung Weimar gemeinnützige GmbH in Duitsland) met een 'Zwick/Roell Z050 tensile and compression testing machine'. In deze testen wordt een stalen cilinder (30 mm in diameter) gevuld met pellets (1-2 mm) tot een hoogte van 30 mm, waarna met een stalen piston de pellets ineengedrukt worden totdat de hoogte met 20% is afgenomen. De kracht (N) die hiervoor nodig is wordt gemeten en vertelt iets over de compressiesterkte van de pellets. Om vergelijking met compressiesterktes gemeten met een andere cilinder en piston mogelijk te maken, wordt de compressiesterkte gebruikelijk gegeven in N/mm² (kracht per oppervlakte). Zie ook Figuur 8 in Sectie 3.2.3 voor de gebruikte opstelling en meer details.

Adsorptie-isothermen

Om inzicht te krijgen in de adsorptie-eigenschappen zijn **adsorptie-isothermtesten** uitgevoerd. De adsorptie-isotherm voor ortho-fosfaat (en voor een deel van de pellets ook voor As(V)) werd verkregen door de ortho-fosfaatconcentratie (en As(V)-concentratie) van een oplossing in evenwicht met verschillende doseringen aan pellets te bepalen. Hiervoor werden een basisoplossing gebruikt van Ca-vrij water (om neerslag van calciumfosfaat te voorkomen) met 85 mg/L fosfaat en 100 µg/L As(V). De gebruikte pelletedoseringen waren 0,1, 0,2, 0,4, 0,8, 1,6, 3,2, 4,8 en 6,4 g/L. Hiervoor werd, net als in de andere testen, de 1-2 mm fractie van de pellets gebruikt. De verkregen adsorptie-isothermen werden gefit aan twee modellen: het Langmuir isotherm model en het Freundlich isotherm model. Deze modellen en de bijbehorende formules zijn gegeven in Bijlage VI. Door aan deze modellen te fitten kunnen parameters berekend worden welke inzicht geven in bijvoorbeeld de maximale adsorptiecapaciteit van de pellets. Naast de adsorptie-isothermen werd ook de adsorptie-kinetiek onderzocht. Hiervoor werd dezelfde oplossing gebruikt met een dosering van 6,4 g/L pellets. Op verschillende momenten in de tijd werd de ortho-fosfaatconcentratie, de pH-waarde en DOC-concentratie gemeten om te bepalen wanneer het evenwicht (zo goed als) ingesteld was en eventuele DOC-uitloging te monitoren. Op dag 1 en de dag van uithalen van de adsorptie-isothermtesten (dag 33, wanneer evenwicht zo goed als bereikt leek) werd de mangaan concentratie bepaald.

3.1.2 Bindmiddelscreening

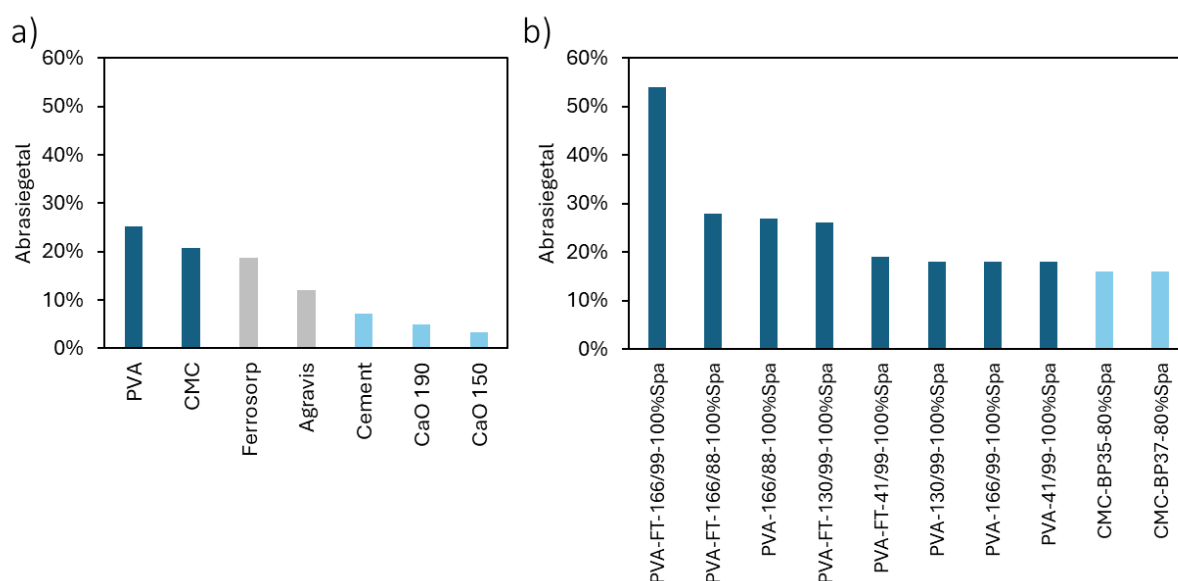
Om tot een receptuur te komen voor het produceren van waterijzer-gebaseerde adsorptiepellets is er begonnen met een bindmiddelscreening. In deze screening is gekeken naar een 4-tal bindmiddelen (zie Bijlage I):

- CaO (droog bindmiddel)
- Cement (droog bindmiddel)
- CMC (BP36 Peridur 300, viscositeit van 7650) (bindmiddeloplossing)
- PVA (130 kDa, 99+% hydrolysegraad) (bindmiddeloplossing)

IBR heeft ervaring met **CaO** en **cement** als bindmiddel. In de screeningsexperimenten werd gewerkt met een gedroogd waterijzermengsel (bestaande uit 80% Spannenburg slib, 10% Huijbergen slib, 10% Ossendrecht slib, allen afkomstig van de drinkwaterproductie uit grondwater van Vitens). De keuze voor een slibmengsel komt voort uit dat het uiteindelijk de bedoeling is dat er voldoende waterijzerpellets met constante kwaliteit geproduceerd kunnen worden. Door met een mengsels van slib van verschillende drinkwaterproductielocaties te werken, kan eenvoudiger aan deze eisen worden voldaan. Voor het slibmengsel is slib gekozen met een hoog ijzergehalte, waarvan een regelmatige en significante aanvoer gegarandeerd is. In eerste instantie werd dit slibmengsel gedroogd bij 60°C tot een vaste stofgehalte van 20%. Dit bleek echter te laag om tot een goed pelleteerbaar mengsel te komen. Hiervoor bleek het van belang te zijn dat het slib ingedroogd was tot een vaste stofgehalte van minstens 37%. In de screeningsexperimenten heeft IBR de optimale concentratie CaO en cement bepaald voor het pelletteren van het gedroogde slibmengsel: 3% en 10%, respectievelijk. Voor **CMC** werd een 1% oplossing gebruikt voor het pelletteren. De gebruikte **PVA**-oplossing was onverzadigd (<1 m-%).

Op basis van de opgedane kennis in de screeningsexperimenten werd in het pelletrecept opgenomen dat het slib bij 60°C gedroogd moet worden tot minimaal 40% droogstofgehalte alvorens het gepelleteerd wordt. Met het volgens recept gedroogde slib en de vier verschillende bindmiddelen werden slijtvaste pellets geproduceerd. Slechts 6,4-1,7% gewicht ging verloren door automatisch zeven voor de verschillende pellets. Op basis van de abrasietesten resulteerde **PVA** en **CMC** in de meest slijtvaste pellets, zie Figuur 5a en Tabel 2. Voor deze bindmiddelen waren de abrasiegetallen voor de pellets hoger dan het abrasiegetal van de commerciële referentie Ferrosorp en de Agravis-pellets uit het eerdere TKI-onderzoek (2017) [2] (grijze bars in Figuur 5a). De abrasiemetingen zijn niet in duplo uitgevoerd en geven dus slechts een indicatie. Uit latere duplo-testen met andere pellets (beschreven in Bijlage III.III) is gebleken dat er weinig spreiding (standaarddeviatie was gelijk aan 0,8 en 1,4 voor de twee in duplo gemeten samples) in de analyse zit, maar dat de verschillen tussen abrasiegetallen gemeten in verschillende analyseruns groot kunnen zijn. In de eerste analyserun werd een abrasiegetal van 18,7% gemeten voor Ferrosorp terwijl in een latere analyserun een abrasiegetal van $34 \pm 0,8\%$ gemeten werd. Onderling vergelijk tussen verschillende analyseruns is dus niet accuraat.

De pellets bereid met CaO vertoonden niet alleen een lage slijtvastheid. Dit bindmiddel bleek ook niet geschikt vanwege de lage adsorptiecapaciteit (maximale PO_4 -adsorptiecapaciteit bedroeg 1,8-3,4 mg PO_4 per g $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in de pellets, zie Tabel 2). Wat betreft adsorptie waren cement, CMC en PVA alle drie geschikt als bindmiddel voor het pelletteren van waterijzer. De maximale fosfaatadsorptiecapaciteit van deze pellets lag tussen de 71-77 mg PO_4 per g $\text{Fe}(\text{OH})_3$, wat aanzienlijk hoger was dan die van Ferrosorp (28 mg PO_4 /g $\text{Fe}(\text{OH})_3$). De op waterijzer-gebaseerde pellets met cement, CMC of PVA adsorbeerden dus meer **fosfaat** en **arseen** (zie Tabel 2) per gram $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dan Ferrosorp. Door de hogere abrasiegetallen en goede PO_4 - en As(V)-adsorptiecapaciteit van de pellets met PVA en CMC is met deze bindmiddelen verder gewerkt voor de verdere ontwikkeling van een receptuur voor mechanisch sterke pellets met een hoge fosfaatadsorptiecapaciteit.



Figuur 5 a) abrasiegetallen voor de 1-2 mm pellets bereid met de vier bindmiddelen uit de bindmiddelenscreening samen met de abrasiegetallen voor twee referenties (1-2 mm Ferrosorp en 1-2 mm Agravis, grijze bars). Hoe hoger het abrasiegetal, hoe meer slijtvast de pellets zijn. De donkerblauwe kleur geeft aan dat deze pellets een hoger abrasiegetal gaven dan de referentie-pellets (grijze bars). De lichtblauwe kleur geeft de bindmiddelen aan welke in een lager abrasiegetal resulteerden dan de referentie-pellets b) abrasiegetallen voor 1-2 mm pellets bereid met verschillende typen CMC en PVA. De donkerblauwe kleur geeft de pellets gebonden met PVA weer, de lichtblauwe kleur de pellets gebonden met CMC. Abrasiemetingen kunnen alleen met elkaar vergeleken wanneer deze in dezelfde analyserun gemeten zijn. De abrasiegetallen uit a) kunnen dus niet vergeleken worden met de getallen uit b).

3.1.3 Bindmiddeloptimalisatie

CMC en PVA zijn er in meerdere variaties. Voor CMC zijn er verschillende varianten met verschillende viscositeit, voor PVA zijn er verschillende varianten met verschillende gemiddelde molecuulgewichten en hydrolysegraad. Om de pelletsterkte te optimaliseren werd er in de tweede pelleteerronde (uitgebreid beschreven in Bijlage II) gepelleteerd met verschillende type CMC en PVA. Zo werden er pellets gemaakt met twee type CMC:

- **CMC BP35** Depramin C, viscositeit van 210 mPa*s
- **CMC BP37** Peridur 12H, viscositeit van 1512 mPa*s

Hiervoor werd hetzelfde gedroogde waterijzermengsel gebruikt als in de eerste pelleteerronde; een mengsel van 80% Spannenburg slib, 10% Huijbergen slib, 10% Ossendrecht slib, gedroogd bij 60°C voor 48-60 uur tot een droogstofgehalte van 60%. Op vraag van projectpartner Vitens werd er ook gepelleteerd met 100% Spannenburg slib (met polyacrylamide (PAA)). Ook dit slib werd voor 48-60 uur gedroogd bij 60°C tot 60% droogstof. PAA, een vlokhulpmiddel, wordt in het productieproces aan het waterijzer toegevoegd om het bezinken van het slib te bevorderen. Met dit slib werden pellets gemaakt met verschillende type PVA:

- PVA met een molecuulgewicht van 41 kDa en 98-99% hydrolysegraad (**PVA-41kDa/99%**);
- PVA met een molecuulgewicht van 130 kDa en 99%+ hydrolysegraad (**PVA-130kDa/99%**);
- PVA met een molecuulgewicht van 146-186 kDa en 87%-89% hydrolysegraad (**PVA-166kDa/88%**);
- PVA met een molecuulgewicht van 146-186 kDa en 99%+ hydrolysegraad (**PVA-166kDa/99%**).

Indicatieve abrasiemetingen lieten zien dat PVA-gebonden pellets met 100% Spannenburg slib meer slijtvast zijn dan CMC-gebonden pellets met het 80% Spannenburg waterijzermengsel (zie Figuur 5b). Van de verschillende geteste typen PVA resulteerde **PVA-166kDa** over het algemeen in de meest sterke pellets. Om de PVA-gebonden pellets nog sterker te maken, is gekeken naar het toevoegen van een **vries-dooi behandeling** aan het recept (zie ook Sectie 2.2.2). Uit de indicatieve abrasiemetingen bleek dat een vries-dooi behandeling (5 cycli bij -20°C en +30°C) met name voor PVA met een hoog molecuulgewicht en hoge hydrolysegraad een positief effect kan hebben op de pelletsterkte. De pellets gebonden met **PVA-166kDa/99%** na een vries-dooi behandeling presteerde met een abrasiegetal van 54% het best qua slijtvastheid. Op basis van later gemeten standaarddeviaties (zie Bijlage III.III) is het verschil tussen deze pellets en de PVA-166kDa/88% na een vries-dooi behandeling significant. Abrasiemetingen zijn van origine ontwikkeld voor de karakterisatie van actief kool. In hoeverre deze metingen geschikt zijn voor het karakteriseren van de benodigde pellet-sterkte is niet duidelijk. De compressiesterkte-metingen lieten andere resultaten zien dan de abrasiemetingen. Ferrosorp heeft de hoogste compressiesterkte (zie Tabel 2) en er was geen duidelijke toename in compressiesterkte te zien voor gevries-dooide pellets. Waar voor PVA-130kDa de compressiesterkte iets toenam na de vries-dooi behandeling, was voor PVA-166kDa/99% de compressiesterkte van de niet gevries-dooide pellets hoger. Het was hierdoor niet duidelijk in hoeverre de vries-dooi behandeling een bijdrage leverde aan de pelletsterkte. De vries-dooi behandeling had geen effect op de fosfaatadsorptiecapaciteit: waterijzerpellets gebonden met PVA-166kDa vertoonden ongeacht de vries-dooi behandeling een aanzienlijk hogere maximale én evenwicht fosfaatadsorptiecapaciteit dan het commerciële Ferrosorp. Op basis van de abrasiemetingen is het pelletrecept geconvergeerd naar het pelleteeren met PVA met een hoog molecuulgewicht en hydrolysegraad als bindmiddel.

3.1.4 Pelleteeren met verschillende typen slib

In de derde pelleteerronde werd met dit recept een tweede batch pellets gemaakt met PVA-166kDa/99% als bindmiddel. Hiervoor is niet alleen hetzelfde 100% Spannenburg slib gebruikt (PAA-houdend), maar ook **100% Spannenburg slib zonder PAA**. PAA staat voor polyacrylamide. Dit is een vlokhulpmiddel welke aan bezinkvijvers wordt toegevoegd om het waterijzer makkelijker te laten bezinken. In de toekomst wil Vitens het waterijzer zonder de toevoeging van PAA laten bezinken. Om te onderzoeken of met de toekomstige samenstelling van het slib vergelijkbare adsorptiepellets gemaakt kunnen worden, is dit slib in de derde pelleteerronde meegenomen. Naast waterijzer afkomstig uit de grondwaterzuivering, kan er in de oppervlaktewaterzuivering ook waterijzer geproduceerd worden. Om te onderzoeken of dit type slib, ('oppervlaktewaterslib') ook geschikt is voor de productie van adsorptiepellets werd **slib** uit de oppervlaktewaterzuivering in **Loenderveen** gepelleteerd met het ontwikkelde recept. Met alle drie de onderzochte typen slib (Spannenburg PAA-houdend, Spannenburg PAA-vrij en Loenderveen) konden met het pelletrecept succesvol adsorptiekorrels geproduceerd worden. Het type slib had wel invloed op hoe makkelijk het slib gepelleteerd kon worden. Zo pelleteerde PAA-vrij Spannenburg makkelijker dan PAA-houdend Spannenburg slib, resulterend in grotere korrels. Abrasiemetingen lieten zien dat Loenderveen slib in combinatie met de vries-dooi behandeling tot de meest slijtvaste pellets leidde, met een abrasiegetal hoger dan dat voor Ferrosorp. Voor pellets bereid uit PAA-houdend Spannenburg slib werd er geen toename in slijtsterkte gemeten voor gevries-dooide pellets (zie Tabel 2). De vries-dooi behandeling leidde dus niet consistent tot sterkere pellets. De vries-dooi behandeling verbeterde de pelleteigenschappen niet dusdanig en werd hierom niet opgenomen in het pelletrecept. Ook compressiesterkte-metingen wezen uit dat deze Loenderveen-waterijzerpellets sterker waren dan de Spannenburg-waterijzerpellets. Ondanks dat de Loenderveen-gebaseerde pellets meer slijtvast waren dan Ferrosorp, had Ferrosorp wel een hogere compressiesterkte. De fosfaatadsorptie van de Loenderveen-waterijzerpellets leek overeen te komen met die van de Ferrosorp korrels. Wel valt op dat deze pellets een langzamere fosfaatadsorptiekinetiek hebben dan de Ferrosorp korrels. Deze derde pelleteerronde liet zien dat het pelletrecept op meerdere typen slib toepasbaar is.

3.1.5 Samenvattend

De opgedane kennis over de eigenschappen van de pellets uit de screening en optimalisatierondes (hierboven beschreven) is samengevat in Tabel 2. De pelleteerronde geeft aan in welke ronde de pellets geproduceerd zijn en welke abrasiegetallen met elkaar vergeleken kunnen worden. Op basis van dit overzicht aan resultaten is duidelijk te zien dat pelleteren met PVA met een hoog molecuulgewicht (166 kDa) resulteerde in de hoogste maximale fosfaatadsorptiecapaciteit (>100 mg PO_4 per gram $\text{Fe}(\text{OH})_3$) en relatief sterke pellets. PVA is hierdoor het meest geschikte bindmiddel van de geteste bindmiddelen (CaO, cement, CMC en PVA). Meer specifiek geldt dat PVA met een molecuulgewicht van 166 kDa het meest geschikte PVA-bindmiddel was. De vries-dooi behandeling voor PVA-gebonden pellets resulteerde niet consistent in een hoger abrasiegetal. Ook was er niet consistent een toename in compressiesterkte. Hiermee is de vries-dooi behandeling niet van toegevoegde waarde voor de pelletsterkte. Het optimale pelletrecept op basis van de verkregen resultaten is dus pelleteren met waterijzer gedroogd tot 60% droogstofgehalte bij 60°C en een 166kDa-PVA bindmiddeloplossing. De aanwezigheid van PAA in het slib beïnvloedde de sterkte en adsorptiecapaciteit van de pellets niet. Ook met Loenderveen-slib (afkomstig van oppervlaktewaterzuivering) konden sterke pellets geproduceerd worden, wat de indicatie geeft dat het recept breed toepasbaar kan zijn.

Tabel 2 Overzichtstabel met de resultaten uit de drie pelleteerrondes. Voor de abrasiegetallen geldt dat deze alleen vergeleken kunnen worden met de abrasiegetallen gemeten in dezelfde analyserun (dezelfde pelleteerronde).

Bindmiddel	Waterijzer	Pelleteer- ronde	Vries-dooi behandeling	Abrasie- getal (%)	Kracht uitgeoefend voor 20% compressie (N)	Compressie-sterkte (N/mm ²)	Maximale PO ₄ adsorptiecapaciteit q _m [mg PO ₄ /g Fe(OH) ₃]	q _m t.o.v. Ferrosorp	PO ₄ evenwichts- adsorptiecapaciteit [mg PO ₄ /g Fe(OH) ₃]	q _e t.o.v. Ferrosorp
CaO, 150°C	80% Spannenburg (PAA-houdend), 10% Ossendrecht, 10% Huijbergen	1	Nee	3,3	-	-	1,8	0,07	14,2	0,8
CaO, 190°C	80% Spannenburg (PAA-houdend), 10% Ossendrecht, 10% Huijbergen	1	Nee	4,9	-	-	3,4	0,12	11,7	0,6
Cement	80% Spannenburg (PAA-houdend), 10% Ossendrecht, 10% Huijbergen	1	Nee	7,2	-	-	73,5	2,6	24,3	1,3
CMC-BP35	80% Spannenburg (PAA-houdend), 10% Ossendrecht, 10% Huijbergen	2	Nee	16	-	-	-	-	-	-
CMC-BP36	80% Spannenburg (PAA-houdend), 10% Ossendrecht, 10% Huijbergen	1	Nee	20,7	-	-	71,3	2,55	24,8	1,4
CMC-BP37	80% Spannenburg (PAA-houdend), 10% Ossendrecht, 10% Huijbergen	2	Nee	16	-	-	-	-	-	-
PVA- 41kDa/99%	100% Spannenburg (PAA-houdend)	2	Nee	18	-	-	-	-	-	-
PVA- 41kDa/99%	100% Spannenburg (PAA-houdend)	2	Ja	19	-	-	-	-	-	-
PVA- 130kDa/99%	80% Spannenburg (PAA-houdend), 10% Ossendrecht, 10% Huijbergen	1	Nee	25,2	-	-	77,1	2,76	25,1	1,4
PVA- 130kDa/99%	100% Spannenburg (PAA-houdend)	2	Nee	18	859	1,07	-	-	-	-

PVA-130kDa/99%	100% Spannenburg (PAA-houdend)	2	Ja	26	1210	1,5	-	-	-	-
PVA-166kDa/88%	100% Spannenburg (PAA-houdend)	2	Nee	27	-	-	107,4	3,8	24,8	1,4
PVA-166kDa/88%	100% Spannenburg (PAA-houdend)	2	Ja	28	-	-	251,4	9,0	30,7	1,7
PVA-166kDa/99%	100% Spannenburg (PAA-houdend)	2	Nee	18	827	1,03	195,5	7,0	26,8	1,5
PVA-166kDa/99%	100% Spannenburg (PAA-houdend)	2	Ja	54	723	0,9	136,9	4,9	32,1	1,8
PVA-166kDa/99%	100% Spannenburg (PAA-houdend)	3	Nee	23	669	0,83	-	-	-	-
PVA-166kDa/99%	100% Spannenburg (PAA-houdend)	3	Ja	21	700	0,87	-	-	-	-
PVA-166kDa/99%	100% Spannenburg (PAA-vrij)	3	Nee	20	642	0,8	-	-	-	-
PVA-166kDa/99%	100% Spannenburg (PAA-vrij)	3	Ja	-	616	0,77	-	-	-	-
PVA-166kDa/99%	100% Loenderveen	3	Nee	-	1040	1,29	7,0*	0,25	20,5	1,1
PVA-166kDa/99%	100% Loenderveen	3	Ja	48±1,4	1827	2,27	-	-	-	-
Ferrosorp (FSP)	-	1	-	18,7	2044	2,54	28	n.v.t.	18,3	n.v.t.

* Door een outlier wordt de adsorptiedata van de pellets uit Loenderveen slib niet goed beschreven door het Langmuir model. Visuele inspectie van de adsorptie-isothermen van Loenderveen-gebonden pellets en Ferrosorp laat zien dat de adsorptie-isothermen zeer overeenkomen. De maximale fosfaatadsorptiecapaciteit zal dus waarschijnlijk rond de 28 mg PO₄ per g Fe(OH)₃.

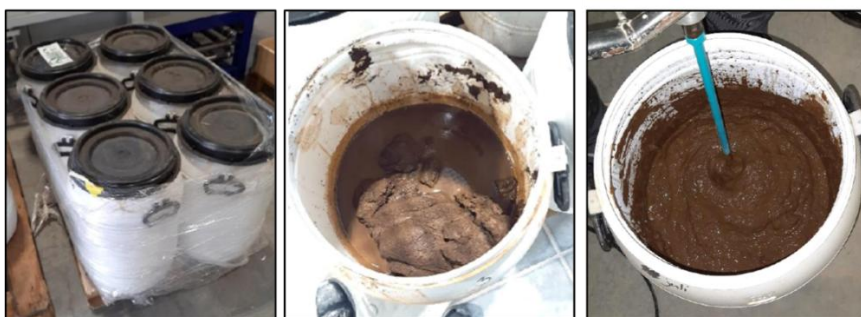
3.2 Richting opschaling van de pellet-productie – IAB Weimar

Met het pelletrecept uit Sectie 3.1 is een stap gemaakt richting de opschaling (productie van een grote batch pellets met industriële apparatuur) van de pellet-productie. In juli 2024 is er bij IAB (Institut für Angewandte Bauforschung Weimar gemeinnützige GmbH) in Duitsland Spannenburgslib eerst kleinschalig (350 g pellets) gepelleteerd met een aantal bindmiddelen met de machines aanwezig bij IAB. Ter referentie zijn CMC Finfixx 30.000 (opvolger van CMC BP36 Peridur 300 uit de eerste pelleteerronde, zie Bijlage I) en PVA-166Kda/99% (uit voorgaande testen door KWR en IBR) meegenomen als bindmiddel. Kaumera is voor het eerst getest als bindmiddel voor de waterijzerpellets. Daarnaast zijn nog drie bindmiddelen getest: Binder A, Binder B en Binder C.

Op basis van de screeningsexperimenten werd het meest geschikte bindmiddel gekozen waarmee een grotere batch pellets (~20 kg) geproduceerd werd door IAB Weimar. De gebruikte apparatuur voor de productie van de grotere batch pellets werd gekozen met oog op opschaling (niet handmatig mengen etc.). Dit hoofdstuk beschrijft de opgedane inzichten (geschikte slibvermalingstechniek, meest geschikte bindmiddel voor grootschalige productie van sterke, poreuze pellets (karakterisatie van de dichtheid, porositeit, collectieve pelletsterkte en waterresistentie)) tijdens de screeningsexperimenten bij IAB Weimar wat geleid heeft tot het uiteindelijke pelletrecept van de 'Polishing Pellets' waarmee een grotere batch pellets geproduceerd is door IAB Weimar. Het overzicht van alle door IAB Weimar uitgevoerde testen is beschreven in het rapport 'TEST REPORT I2453A005-UB0003-25 'iron sludge' van IAB [39].

3.2.1 Voorbereiding slib

Door AquaMinerals werd ~370 kg ijzerslib (Vitens Spannenburgslib) aangeleverd, zie Figuur 6, wat door IAB met een handmixer gehomogeniseerd werd. Het droogstofgehalte werd bepaald met een infrarood-weegschaal (MX-50 A&D) waarmee de massa bij 105°C bepaald werd en bedroeg 29,0%.



Figuur 6 Het waterijzer zoals aangeleverd door AquaMinerals bij IAB Weimar. Het meest rechter figuur geeft het slib weer na handmatig homogeniseren

Het slib werd onderverdeeld in 4 batches en gedroogd tot verschillende droogstof-gehaltes in een droogkast (ELILOG KU 150/20-12-12, zie ook Figuur 10) bij 60°C:

- Batch 1: slib gedroogd tot 40%-droogstofgehalte
- Batch 2: slib gedroogd tot 50%-droogstofgehalte
- Batch 3: slib gedroogd tot 60%-droogstofgehalte
- Batch 4: slib gedroogd tot 100%-droogstofgehalte

Hiervoor werden bakken gevuld met slib tot een maximale hoogte van 8 cm. Tijdens het drogen werd het droogstofgehalte van het slib indirect gemonitord door het gewicht te bepalen om zo de benodigde droogtijd te achterhalen.

Het slib gedroogd tot 60% droog stofgehalte (33 kg) werd handmatig vermalen met de grote Eirich mixer R05-T (geschikt voor 45L of maximaal 65 kg) in 'counter-rotation' stand (tegen de klok in) voor 2 minuten, zie Figuur 7. Per keer werd 17 kg gedroogd slib behandeld. Tijdens het vermalen werd het materiaal gehomogeniseerd wat betreft droog stofgehalte.



Figuur 7 De Eirich-mixer welke gebruikt werd voor het vermalen van het slib bij IAB Weimar.

Bindmiddelen screeningstesten

De volgende bindmiddelen zijn gebruikt bij het pelleteren door IAB Weimar van een kleine hoeveelheid pellets (350 g) in de screeningstesten:

CMC:	Carboxyl Methyl Cellulose (Nouryon Finfixx 30.000, 98% zuiver CMC)
PVA:	Poly-Vinyl Alcohol (Sigma Aldrich CAS: 9002-89-5, type 363065 (molecuulgewicht van 146-186 kDa en 99%+ hydrolysegraad). Deze PVA wordt afgekort naar PVA-166kDa/99%.
Kaamera:	Aangeleverd door AquaMinerals
Binder A:	Vertrouwelijk
Binder B:	Vertrouwelijk
Binder C:	Vertrouwelijk

Voor het pelleteren werden de volgende bindmiddeloplossingen gebruikt gemaakt door KWR/AquaMinerals:

- 1%-ige CMC oplossing gebruikt, gemaakt door 1 m.-% CMC geleidelijk op te lossen in water bij 20°C onder roeren (380 rpm)
- 4-% oplossingen voor Binder B en Binder C, gemaakt door 4 m.-% van het bindmiddel op te lossen in water bij 95°C. Concentratie van bindmiddeloplossing met Binder A is onbekend.
- 7%-ige PVA-oplossing voor PVA-166kDa/99%, gemaakt door 7 m.-% PVA op te lossen in water bij 95°C
- 4-% Kaamera-oplossing

Preparatie binmiddeloplossing grotere batch pellets

Voor het maken van de 4%-ige Binder B bindmiddeloplossing voor het produceren van de grotere batch pellets (20-30 kg) is door IAB 0,417 kg Binder B toegevoegd aan 10 kg kraanwater wat verwarmd was tot 80-95°C. Dit mengsel werd voor 20 minuten gemengd met een hoge snelheid handmixer en voor meer dan 4 uur bij een temperatuur van 80-95°C gehouden in een droogkast. Na afkoelen tot kamertemperatuur (20°C) werd het mengsel opnieuw gemixt met de handmixer.

3.2.2 Uitvoering pelleteren

Screeningstesten

Het gedroogde vermalen slib (Spannenburgslib, gedroogd tot 60% droog stofgehalte bij 60°C en vermalen met de Eirich mixer in counter-rotation stand) werd gezeefd. De 0-0,5 mm fractie (~5kg) werd gebruikt voor de screeningstesten. Aan 200 g van dit gedroogd vermalen slib (0-0,5 mm fractie) werd 32 g reeds gemengde bindmiddeloplossing toegevoegd wat met de hand gemengd werd. Zo bevatte elk sample evenveel bindmiddeloplossing. Het slib-bindmiddel mengsel werd overgebracht naar de 'rotating laboratory granulation plate' (pelleteerschaal). Tijdens het roteren (pelleteeren) werd water toegevoegd via een vernevelaar zodat het materiaal aan elkaar bleef 'plakken' en 50 g droog vermalen slib toegevoegd zodat de pellets in grootte groeiden. Het toevoegen van water tijdens het pelleteeren werd op gevoel gedaan (door visuele inspectie). Gemiddeld werd er 29,4g water toegevoegd tijdens het pelleteeren. Wanneer de gewenste 1-2 mm grootte was bereikt, werd het pelleteeren gestopt en werden de pellets van de pelleteerschaal verwijderd. Het droog stofgehalte van de pellets werd met een IR-weegschaal bepaald en de pellets werden bewaard in de open lucht. Na het pelleteeren werden de pellets gezeefd om de beoogde 1-2 mm fractie te isoleren. Bovenstaande experimentele methode werd uitgevoerd met de 1%-ige CMC-oplossing, 4%-ige Binder B oplossing, 4%-ige Binder C oplossing, 7%-ige PVA-166kDa/99%-oplossing, 4%-ige Kaumera-oplossing en gedestilleerd water (blanco, zonder bindmiddel).

Op eenzelfde manier als hierboven beschreven werd met 1000 g gedroogd slib een grotere batch pellets geproduceerd met de 4%-ige Binder B bindmiddeloplossing. Hiervoor werd 160 g bindmiddeloplossing gemengd met het slib voordat deze op de pelleteerschaal gebracht werd. Tijdens het pelleteeren werd gemiddeld 132 g water toegevoegd en 250 g extra gedroogd slib. Dit werd twee maal herhaald om tot een totaal van 3085 g pellets te komen. Met 1000 g gedroogd slib en 160 g van de Binder A bindmiddeloplossing (concentratie onbekend) werden via dezelfde methode 1296 g pellets geproduceerd. Deze pellets werden gedroogd aan de lucht voor 24 uur en vervolgens bij 60°C verder gedroogd in een droogkast. De pellets werden gezeefd en het merendeel van de pellets werd meegenomen naar het lab van KWR voor o.a. adsorptie-isotherm testen.

Pelleteeren van een grotere batch pellets (20-30 kg) met Binder B bindmiddeloplossing

38,5 kg van het gedroogde slib (Spannenburgslib met 60% droog stofgehalte door drogen bij 60°C) werd met de grote Eirich intensive mixer R05T vermalen in vier batches van 9,6 kg. Slechts een deel van het slib (15 kg (~40%)) kon vermalen worden tot de gewenste grootte van <0,5 mm. Met de 'impact nose mill' (Jehmlich REKORD A-SN) kon de rest van het slib ook vermalen worden tot een grootte <0,5 mm. Voor meer grootschalige productie is het handmatig mengen van de bindmiddeloplossing met het gedroogde slib niet mogelijk. Om deze reden werd het mengen en pelleteeren uitgevoerd in een 'Eirich EL 5 Eco laboratory mixer'. In 18 opeenvolgende batch-pelleteerruns met telkens 1250 g aan gedroogd slib en 160 g 4%-ige Binder B bindmiddeloplossing werd het slib gepelleteerd. Eerst werd het gedroogde slib gemengd met de bindmiddeloplossing in de mixer in synchrone rotatie stand (met de klok mee). Vervolgens werd er geleidelijk water toegevoegd (in totaal ~80 g) met de mixer in 'counter-rotation' stand (tegen de klok in) voor het pelleteeren. De resulterende pellets werden gezeefd over een 2 mm zeef. De <2 mm fractie werd gehouden. Eventuele gevormde pellets met een grootte >2 mm werden in de volgende run toegevoegd en hergepelleteerd. De pellets werden gedroogd aan de lucht bij kamertemperatuur (20°C) voor ~14 dagen waarna de pellets een droog stofgehalte van ~60% hadden.

3.2.3 Pellet-karakterisatie

De pellets zijn gekarakteriseerd op dichtheid, porositeit, collectieve pelletsterkte en waterresistentie door IAB Weimar. Ter referentie werden ook de waterijzerpellets gebonden met Portland cement uit de eerste pelleteerronde (Bijlage I) meegenomen naar IAB Weimar voor karakterisatie. Bij KWR zijn er adsorptie-isothermen uitgevoerd met de pellets, waarbij ook ijzerzand is meegenomen als referentie.

Massaverlies bij drogen (vochtgehalte)

Het vochtgehalte werd bepaald met een infrarood weegschaal bij 105°C.

Dichtheid-bepaling

De dichtheid werd bepaald met een helium pycnometer (Micromeritics AccuPyc 1330) en een poeder pycnometer (Micromeritics GeoPyc 1360). Met de helium pycnometer werd de pure dichtheid bepaald, de ratio tussen de massa en het volume van de vaste stof. Hiervoor werd het materiaal vermalen tot deeltjesgrootte $<100\text{ }\mu\text{m}$ om tot materiaal te komen met zo min mogelijk poriën. Het gemalen materiaal werd gewogen en vervolgens werd met de helium pycnometer het volume bepaald. Met het gemeten gewicht en volume werd de pure dichtheid bepaald. De poeder pycnometer werd gebruikt voor de pelletedichtheid. Vooraf aan de meting wordt het gewicht van de pellet bepaald waarna met de poeder pycnometer het volume wordt bepaald.

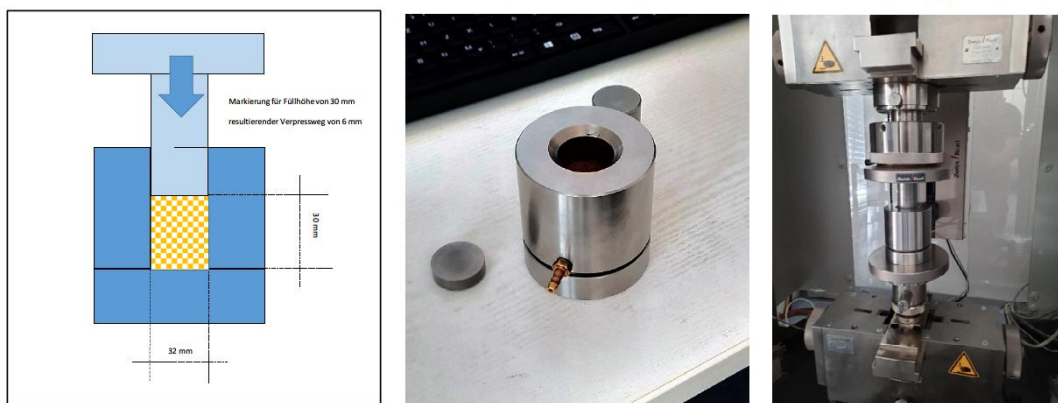
De bulk dichtheid werd bepaald door een grotere hoeveelheid pellets te nemen waarmee een container van bekend volume en gewicht gevuld werd. De container met het materiaal werd gewogen en het gewicht van het materiaal werd bepaald door het gewicht van de container van het gemeten gewicht af te trekken. Hiervoor werd de container van de helium pycnometer gebruikt.

Porositeit-bepaling

De porositeit werd bepaald aan de hand van de pure dichtheid en de pelletedichtheid.

Compressiesterke metingen (collectieve sterkte)

De compressiesterke-testen door IAV zijn uitgevoerd met de 'Zwick/Roell Z050 tensile and compression testing machine'. De collectieve korrelsterkte werd gemeten door een stalen piston in een cilinder gevuld met pellets te drukken. Hiervoor werd een stalen cilinder (30 mm in diameter) gevuld met pellets (1-2 mm fractie (behalve voor pellets gebonden met Kaumera, hiervoor werd de 2-4 mm fractie gebruikt)) tot een hoogte van 30 mm (zie Figuur 8). De stalen piston werd met een snelheid van 3 mm per minuut op pellets in de cilinder gedrukt totdat de hoogte van de pellets met 20% was afgenomen, wat in dit geval correspondeert met een afname van 6 mm was afgenomen. De benodigde kracht voor 20% compressie werd gemeten door de apparatuur en omgerekend naar de kracht per oppervlakte [N/mm^2].



Figuur 8 Materiaal gebruikt voor de collectieve compressiesterke-meting. Links: afmetingen van de cilinder. Midden: de stalen cilinder. Rechts: apparatuur waarmee de stalen piston in de cilinder gedrukt wordt.

Waterresistentie

De waterstabiliteit werd bepaald door 10 g materiaal in 400 mL (400 g) water (of 20 g materiaal in 800 mL (800 g) water) samen in een 'overhead' shaker te doen en deze te laten schudden voor 60 minuten. Middels filtratie werd het water gescheiden van de pellets. De pellets werden gedroogd en gewogen. De ratio tussen het startgewicht en het gewicht na behandeling in de 'overhead' shaker geeft aan hoe waterresistent de pellets zijn.

Adsorptie-isothermtesten – Binder A, Binder B & ijzerzand

De uitgebreide experimentele methode voor de adsorptie-isothermtesten is beschreven in Bijlage IV. In het kort, per sample werden 8 1000 mL Schott flessen gevuld met 800 mL aan basisoplossing (Ca-vrij water, 85 mg/L fosfaat en 100 µg/L As(V)) en 0,1, 0,2, 0,4, 0,8, 1,6, 3,2, 4,8 en 6,4 g/L aan pellets (1-2 mm fractie) voor het bepalen van de adsorptie-isothermen. Na 56 dagen bij 20°C, wanneer het evenwicht tussen fosfaat geadsorbeerd op de pellets en fosfaat in oplossing ingesteld was, werd de fosfaatconcentratie in de oplossing bepaald door Hach-metingen. Voor het meten van de fosfaat adsorptie-kinetiek werd per sample een 5000 mL Schott gevuld met 4000 mL basisoplossing en 6,4 g/L pellets. Voordat de pellets afgewogen werden voor de adsorptietesten, werden de stofdeeltjes verwijderd door de pellets met perslucht uit te blazen over een 500 µm zeef. Adsorptie-isothermen werden uitgevoerd met de pellets bereid met Binder A, Binder B en ijzerzand. Voor Binder B werd de adsorptie-isotherm test in duplo uitgevoerd. In de kinetiek samples werd de fosfaatconcentratie, pH-verloop en DOC-concentratie gemonitord over tijd. Daarnaast werd de Mn- en As-concentratie bepaald op dag 1 en de dag dat de adsorptie-isothermen uitgehaald werden (dag 56).

De evenwichtsopname van ortho-fosfaat voor elke pellet-dosering werd berekend volgens (zie ook Bijlage VI) [40]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{1000 * w} \quad (1)$$

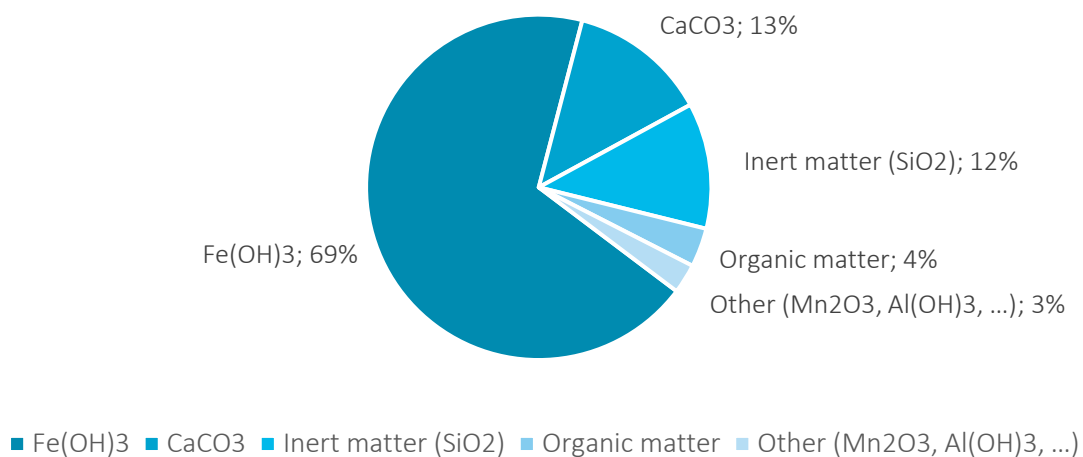
Hier is q_e de ortho-fosfaat evenwichtsopname in mg/g, C_0 de initiële ortho-fosfaat concentratie in mg/L, C_e de ortho-fosfaat concentratie bij evenwicht in mg/L (zoals gemeten op dag 56 na het uithalen van de adsorptie-isothermen), V het volume in mL en w de massa van het toegevoegde adsorbens in g. De fosfaat-evenwichtsopnames (in mg PO_4/g $Fe(OH)_3$) zijn vervolgens gefit aan twee adsorptiemodellen: het Langmuir model en het Freundlich model, zie Bijlage VI voor een uitleg over deze modellen.

3.3 Resultaten pelleteren IAB Weimar

Deze paragraaf beschrijft de resultaten van de pelleteerexperimenten en analyses zoals in Sectie 3.2 beschreven.

3.3.1 Samenstelling en voorbereiding slib

De samenstelling van 100% Vitens Spannenburg slib, op basis van informatie van AquaMinerals, is gegeven in Figuur 9. Voor meer details over de samenstelling van het slib wordt verwezen naar Bijlage II.III. Het vaste stof in het slib bestaat voor 69% uit $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Daarnaast bevat het slib 13% CaCO_3 en 12% SiO_2 . Slechts 4% van het vaste stof is organisch materiaal.



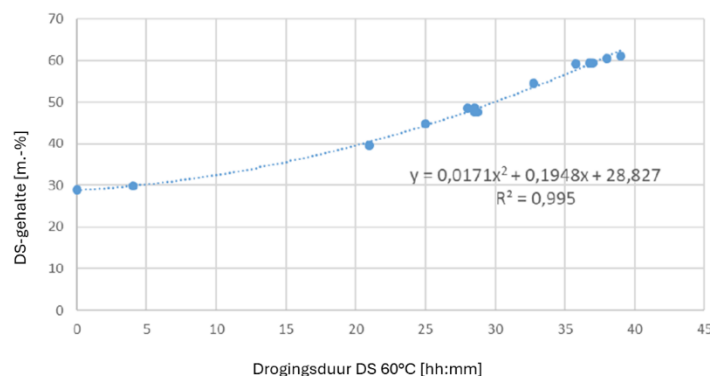
Figuur 9 Overzicht samenstelling van het vaste stof van 100% Vitens Spannenburg-slib

Het was niet mogelijk om het slib tot 100% droogstofgehalte te drogen. Daarnaast was er sprake van inhomogeen drogen: het slib op de onderste plank droogde sneller dan het slib op de middelste en bovenste plank in de droogkast, zie Figuur 10. Dit komt vermoedelijk door hoe de warme lucht door de droogkast gecirculeerd wordt. Het gewicht van het drogende slib werd in de tijd gemonitord om de benodigde droogtijd bij 60°C voor de verschillende droogstofgehaltes te bepalen. Deze droogtijd was afhankelijk van de hoeveelheid slib die gedroogd moest worden: hoe meer slib, hoe langer de droogtijd.



Figuur 10 Links: de droogkast bij IAB Weimar waarin het slib gedroogd is. Rechts: het slib gedroogd op verschillende planken in de droogkast. Op de onderste plank droogt het slib sneller.

De relatie tussen het droogstofgehalte (DS-gehalte) en de drogingsduur bij 60°C voor 140 kg slib is gegeven in Figuur 11. Hieruit kon worden opgemaakt dat het slib voor 35-40 uur gedroogd moet worden bij 60°C om tot een droogstofgehalte van 60% te komen.



Figuur 11 Relatie tussen het droogstofgehalte (DS-gehalte) en de drogingsduur bij 60°C voor 140 kg slib dat gedroogd werd tot 60%-droogstofgehalte.

3.3.2 Dichtheid, porositeit, compressiesterkte en waterresistentie

De resultaten van de metingen uitgevoerd door IAB Weimar zijn gegeven in Tabel 3. De dichtheid van de waterijzerpellets met PVA-166kDa/99%, Binder B, Binder C en Kaumera als bindmiddel komen sterk overeen en ligt tussen de 2,18-2,21 g/cm³ (pure dichtheid). De dichtheid van de pellets gebonden met Portlandcement ligt hoger: 2,49 g/cm³ (pure dichtheid). Wanneer pellets bereid werden met enkel demiwater als 'bindmiddel' (effectief geen bindmiddel) resulteerde dit in een lagere pure dichtheid (Blanco in Tabel 3). Ongeacht welk bindmiddel gebruikt werd, resulteerde het pelleteren met bindmiddel in een hogere porositeit (50,6-51,5%) dan pelleteren met enkel water (41,2%).

Voor toepassing van de pellets als filtermedium is het van belang dat ze mechanisch sterk genoeg zijn om de krachten die in een filter worden uitgeoefend op de pellets aan te kunnen. De compressiesterktemetingen lieten zien dat Binder B resulteerde in de meest sterke pellets. De pellets met Kaumera en PVA-166kDa/99% als bindmiddel hadden compressiesterktes kleiner dan de compressiesterkte van pellets gemaakt met alleen water. Deze bindmiddelen voegden dus geen sterkte toe aan de pellets. De compressiesterkte van CMC-gebonden pellets is iets hoger dan die van de pellet zonder bindmiddel (1,04 N/mm² t.o.v. 0,97 N/mm²), maar ook hier resulteerde het bindmiddel niet in een grote toename van de pelletsterkte. Portlandcement als bindmiddel droeg wel bij aan de pelletsterkte. De compressiesterkte nam met 0,16 N/mm² t.o.v. pellets zonder bindmiddel. Binder B en C presteerde het best. Binder C bracht een toename in sterkte teweeg van 0,33 N/mm². Binder B is het meest geschikte bindmiddel om sterke pellets mee te produceren. Dit bindmiddel resulteerde in een compressiesterkte van 1,70 N/mm², wat 0,73 N/mm² hoger is dan pellets zonder bindmiddel.

Pellets gebonden met Kaumera en Binder B werden ook getest op waterresistentie. De pellets werden hiervoor één uur in een 'overhead shaker' gestopt, waarna het massaverlies van de pellets bepaald werd. De Kaumera pellets verloren in deze test 30,87% van hun massa. De pellets gebonden met Binder B slechts 7,37%. Naast dat het Binder B bindmiddel de meest sterke pellet genereerde, leken deze pellets ook waterresistent te zijn.

Tabel 3 Resultaten van de pelletkarakterisatie uitgevoerd door IAB Weimar

Bindmiddel	Pellet-grootte [mm]	Massaverlies bij drogen [m-%]	Dichtheid (GeoPyc) [g/cm ³]	Dichtheid (AccuPyc) [g/cm ³]	Bulk-dichtheid [g/cm ³]	Porositeit [vol.-%]	Collectieve pelletsterkte kracht [N]	Collectieve pelletsterkte [N/mm ²]	Waterresistentie, massaverlies in 'overhead shaker' [m-%]
Portland-cement	1-2	0,4	1,22	2,49	0,69	51,0	987,4 ± 109,4	1,23 ± 0,13	-
Binder B	1-2	13,9	1,09	2,21	0,65	50,6	-	-	7,37
Binder B*	1-2	0,3	-	-	-	-	1272,0 ± 96,7	1,58 ± 0,12	-
Binder C**	1-2	24,2	-	-	-	-	1043,4	1,3	-
Kaamera	1-2	15,3	1,07	2,18	0,67	51,1	-	-	30,87
Kaamera***	2-4	9,8	-	-	-	-	678,6	0,84	-
PVA-166kDa/99%	1-2	7,2	1,06	2,18	0,64	51,5	605,6	0,75	-
CMC-Finfixx 30.000	1-2	25,4	-	-	-	-	834,8	1,04	-
Blanco	1-2	16,0	1,14	1,94	0,73	41,2	778,7	0,97	-

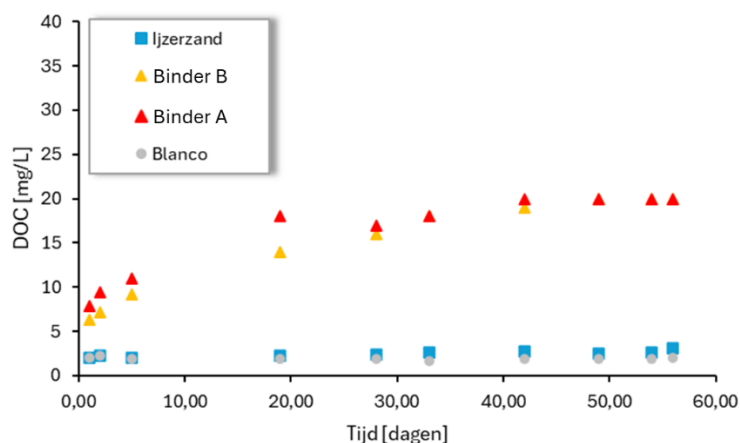
*Later door KWR aangeleverd voor collectieve sterktetesten. De pellets komen uit dezelfde batch als de andere Binder B pellets (geproduceerd op 15-7-2024 bij IAB Weimar), maar zijn bij KWR verder gedroogd aan de lucht (bij kamertemperatuur) voor enkele dagen. Hierdoor verschillen de pellets in hun massaverlies bij drogen. Mogelijk heeft het vochtgehalte van de pellets invloed op de gemeten parameters en dus zijn de resultaten apart gegeven.

** Later aangeleverd door KWR. Voor Binder C geldt dat alleen testen zijn uitgevoerd met de pellets die later door KWR zijn aangeleverd. Deze pellets zijn op 15-7-2024 geproduceerd bij IAB Weimar en hebben bij KWR enkel verder gedroogd bij kamertemperatuur.

*** Later aangeleverd door KWR. Sterktemetingen zijn uitgevoerd met deze pellets, welke door IAB Weimar op 15-7-2024 zijn geproduceerd en bij KWR verder zijn gedroogd aan de lucht bij kamertemperatuur.

3.3.3 Adsorptie-isothermtesten – Binder A, Binder B & ijzerzand

Hier worden de resultaten van de adsorptie-isothermtesten zoals beschreven in Sectie 3.2.3 behandeld. Er was een lichte toename in pH tijdens de adsorptie-isothermtesten voor de oplossing met daarin waterijzer pellets gebonden met Binder A en de oplossing met waterijzer pellets gebonden met Binder B (pH-fluctuatie tijdens de adsorptietesten is gegeven in Bijlage V). Voor ijzerzand bleef de pH constant in de tijd. De DOC-uitloging tijdens de adsorptie-isothermtesten is gegeven in Figuur 12. Deze metingen zijn gedaan in het kinetiek-sample, oftewel bij een dosering van 6,4 g pellets per liter matrix.



Figuur 12 DOC-uitloging in de tijd voor de verschillende adsorbens in het kinetiek experiment (6,4 g/L pellets).

Ijzerzand vertoonde geen DOC-uitloging, de waterijzerpellets wel. De DOC-uitloging leek te stabiliseren na ~35 dagen op 20 mg/L. Indien DOC-uitloging een probleem vormt voor de toepassing van de pellets, kan er gekeken worden naar een was-stap om het DOC uit de pellets te 'wassen' voordat deze ingezet worden. Dit is buiten de scope van dit onderzoek, maar zeer relevant voor vervolgonderzoek. Om de mangaan-uitloging te monitoren is de Mn-concentratie op dag 1 en dag 56 bepaald, zie Tabel 4. De Mn-uitloging na 56 dagen was vergelijkbaar voor de waterijzerpellets en ijzerzand. Wel was er een verschil in de concentraties op dag 1. Voor ijzerzand was de Mn-concentratie op dag 1 nog relatief laag, terwijl die voor de waterijzerpellets al richting de 10 µg/L ging. Waterijzerpellets logen dus al een groot deel van het Mn uit in de eerste dag.

Tabel 4 Mn-concentratie op dag 1 en dag 56 van de adsorptie-isothermtesten

Bindmiddel/materiaal	Mn concentratie op t=1 dag (µg/L)	Mn concentratie op t=56 dagen (µg/L)
Binder-B-100%Spa	8,4	17
Binder-A-100%Spa	11	19
Ijzerzand	2,9	19
Blanco	0,61	0,10

Ortho-fosfaat adsorptie

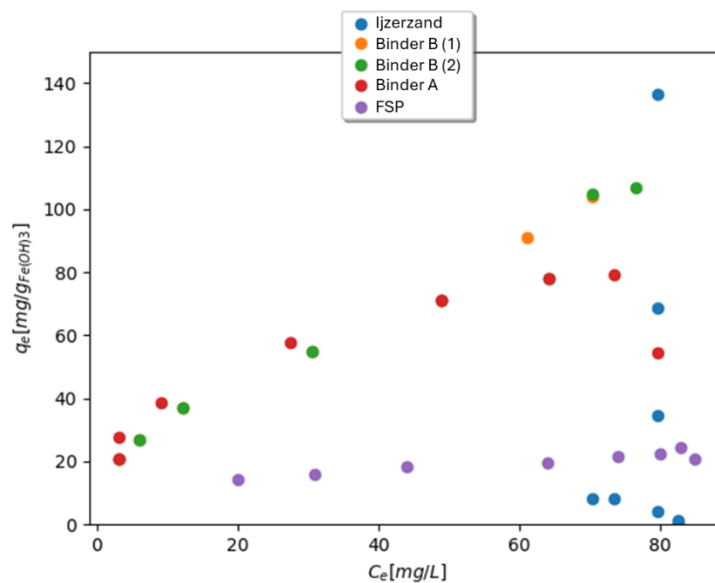
De adsorptie-isothermen, de plot van q_e versus c_e , voor pellets bereid met Binder A en Binder B als bindmiddel zijn gegeven in Figuur 13 samen met de adsorptie-isotherm van ijzerzand. Hier is de evenwichtsoptname gegeven in mg PO_4 per g $Fe(OH)_3$ aanwezig in het adsorbens. Om de opname uit te drukken per gram $Fe(OH)_3$ werd het gedoseerde gewicht aan adsorbens vermenigvuldigd met de droogstofgehaltes en de fractie aan $Fe(OH)_3$ in het gedroogde pelletmateriaal, zie

Tabel 5.

Tabel 5 Droogstofgehaltes van de adsorptie-materialen en de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -gehaltes van het slib/ijzerzand

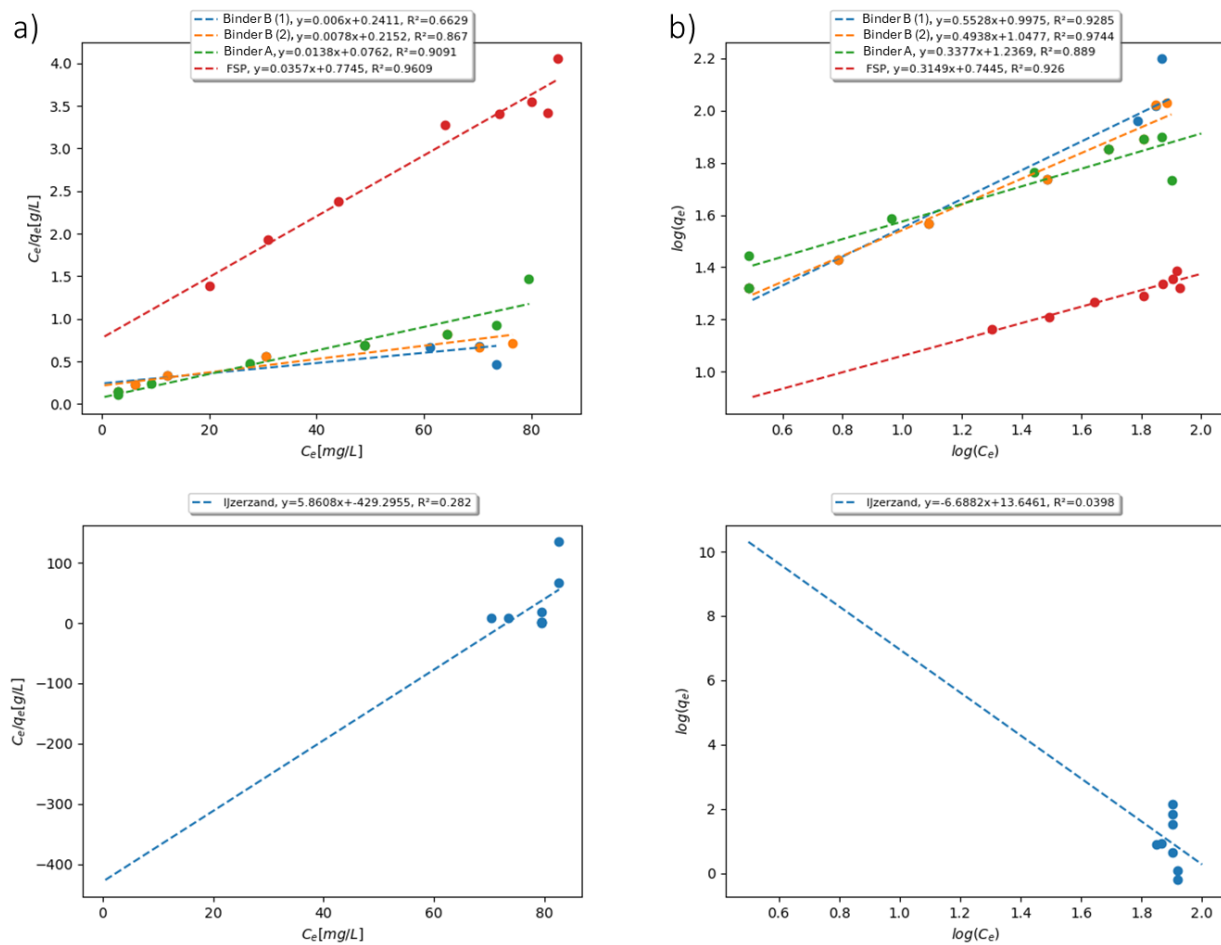
Bindmiddel/materiaal	Droogstofgehalte pellets voor adsorptie-experimenten (%)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ -gehalte in het slib (%)
Binder-B-100%Spa	86,7	68,8
Binder-A-100%Spa	86,9	68,8
IJzerzand	96,5	24,9

IJzerzand adsorbeerde amper fosfaat. Hierdoor was voor alle pelletdoseringen de evenwichtsconcentratie min of meer gelijk (en vergelijkbaar met de startconcentratie) en zijn de datapunten geconcentreerd rond $c_e=80$ mg/L. De waterijzerpellets presteerden aanzienlijk beter dan het commerciële Ferrosorp, zie Figuur 13. Waterijzerpellets gebonden met Binder B leken het meeste fosfaat te adsorberen, maar het verschil met Binder A was niet groot.



Figuur 13 Adsorptie-isothermen van de waterijzerpellets bereid met Binder A en Binder B, ijzerzand en Ferrosorp.

Figuur 14 geeft de grafieken voor het fitten aan het Langmuir en Freundlich model. De fits met de fosfaat-evenwichtsopnames in mg PO_4 per gram pellets en corresponderende parameters zijn gegeven in Bijlage VI. Met het Langmuir model kan, wanneer het model de data goed beschrijft, een accurate maximale adsorptiecapaciteit berekend worden. Het model gaat ervan uit dat er een monolaag gevormd wordt, oftewel dat er op elke adsorptie-site slechts een molecuul/ion adsorbeert. De resulterende gefitte parameters zijn gegeven in Tabel 6.



Figuur 14 a) Langmuir fit en b) Freundlich fit voor de pellets bereid met Binder A en Binder B en ijzerzand. Ter referentie is ook Ferrosorp (FSP) meegenomen in de plot. De matige fosfaat-opname door ijzerzand resulteert in afwijkende fits. IJzerzand is hierom in aparte grafieken weergegeven. Ondanks dat de data voor ijzerzand niet accuraat met een lineaire trendlijn beschreven kan worden, zijn de lineaire trendlijnen wel meegenomen in de figuren om de lezer een beeld te geven hoe afwijkend de data is en wat de verkregen formule is voor de fit waarmee de Langmuir en Freundlich parameters berekend zijn.

Tabel 6 De Langmuir model parameters

	q_m (mg PO_4^{3-} /g $Fe(OH)_3$)	k_L	R^2	R_L	Ortho-fosfaatadsorptie t.o.v. Ferrosorp
Ferrosorp (FSP)	28,0	0,046	0,9609	0,20	-
Binder B (1)	166,3	0,025	0,6629	0,33	5,9
Binder B (2)	127,9	0,036	0,8670	0,25	4,6
Binder A	72,4	0,18	0,9091	0,06	2,6
IJzerzand	0,2	-0,014	0,2820	-7,62	0,007

Het Freundlich model beschrijft non-lineaire adsorptie. De fitting parameters voor het Freundlich model zijn gegeven in Tabel 7. Voor pellets gebonden met Binder B geldt dat, op basis van de R^2 -waarde, de data beter beschreven kon worden door het Freundlich model, wat zou kunnen wijzen op non-lineaire adsorptie. Voor Ferrosorp en Binder A beschreef het Langmuir model de data beter. De adsorptie-data voor ijzerzand kon door beide modellen niet goed beschreven worden, wat toe te schrijven is aan het gebrek aan adsorptie.

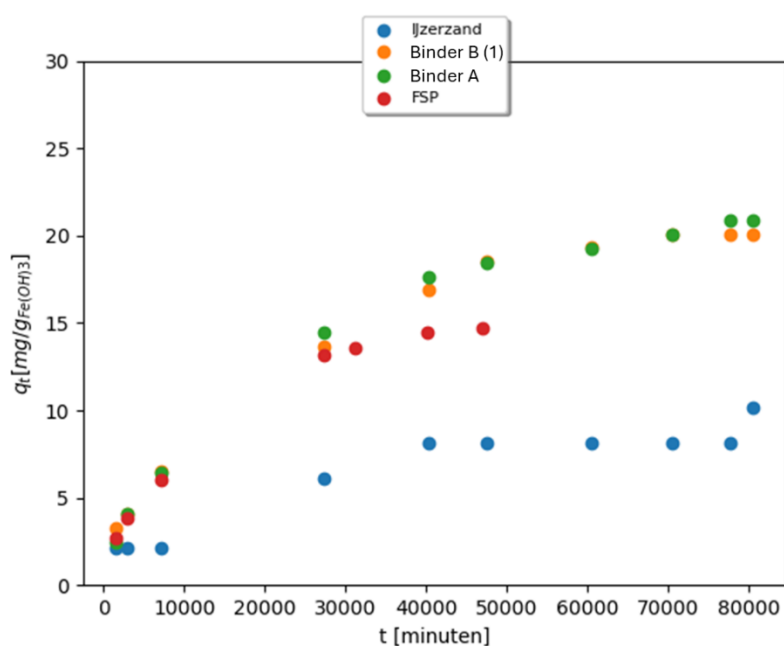
Tabel 7 De Freundlich model parameters

Bindmiddel	R ²	K _F	n
Ferrosorp (FSP)	0,9260	5,55	3,18
Binder B (1)	0,9285	9,94	1,81
Binder B (2)	0,9744	11,16	2,03
Binder A	0,8890	17,26	2,96
IJzerzand	0,0398	4,43E13	-0,15

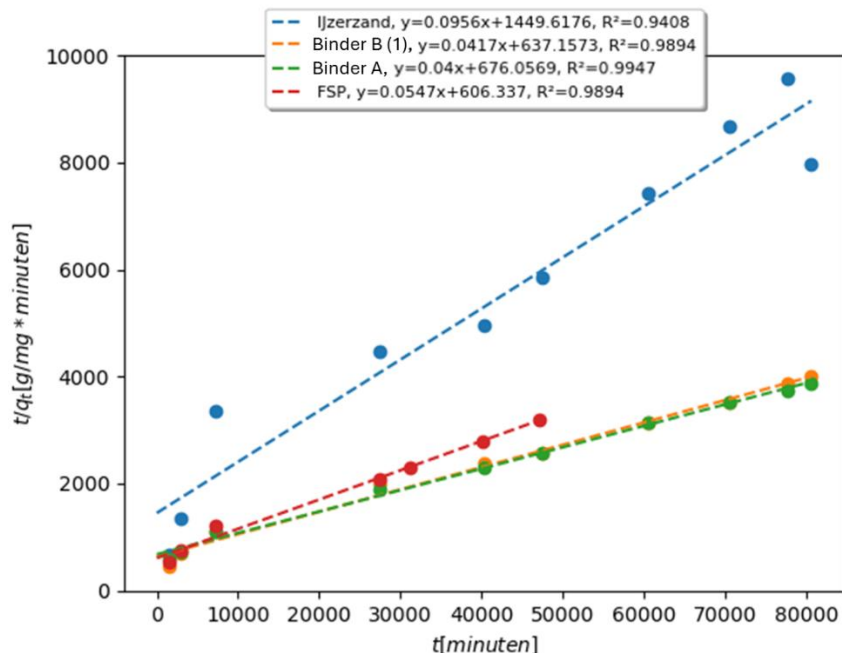
De maximale fosfaatadsorptiecapaciteit (q_m op basis van het Langmuir model) was aanzienlijk hoger voor de waterijzerpellets dan voor Ferrosorp. Binder B leek te resulteren in de hoogste PO₄-adsorptiecapaciteit, welke 4,6-5,9 maal hoger is dan de fosfaatadsorptiecapaciteit van Ferrosorp. Het adsorptie-isotherm experiment met Binder B is in duplo uitgevoerd. Voor beide duplo's gold dat de maximale adsorptiecapaciteit hoger is dan die voor Ferrosorp, waterijzerpellets gebonden met Binder A en ijzerzand. Voor Binder B kan uitgegaan worden van een gemiddelde maximale fosfaatadsorptiecapaciteit van 147 mg PO₄ per g Fe(OH)₃. Binder A presteerde minder op PO₄-adsorptiecapaciteit, met slechts een 2,6 maal hogere q_m . IJzerzand presteerde ondermaats in de adsorptie-isothermtesten met slechts een q_m van 0,2 mg PO₄ per gram Fe(OH)₃ in het ijzerzand. Ook in de gemeten ortho-fosfaat concentraties werd gezien dat het ijzerzand nauwelijks fosfaat had opgenomen uit de oplossing. Het is niet duidelijk waarom het ijzerzand nauwelijks fosfaat adsorbeert. Doordat ijzerzand geen gecertificeerd materiaal is, zou het kunnen dat de kwaliteit van de desbetreffende batch minder goed was dan gebruikelijk is voor ijzerzand (bijvoorbeeld doordat de batch uit verouderd materiaal bestond). Eerder onderzoek met ijzerzand heeft namelijk wel laten zien dat ijzerzand in staat is om significante hoeveelheden fosfaat af te vangen uit bodemwater [41]. Op basis van de adsorptie-isothermtesten is Binder B een zeer geschikt bindmiddel voor het produceren van waterijzerpellets.

Ortho-fosfaat kinetiek

De ortho-fosfaatopname in de tijd werd gemonitord tijdens de adsorptie-isothermen. Met dezelfde vergelijking als voor de evenwichtsoptname werd de fosfaatopname op tijd t (q_t) in mg PO₄ per g Fe(OH)₃ bepaald door i.p.v. de evenwichtsconcentratie de concentratie op tijd t in te vullen, zie Figuur 15. IJzerzand had duidelijk een langzamere fosfaatopname dan de waterijzerpellets. De fosfaatkinetiek van de waterijzerpellets was vergelijkbaar met dat van Ferrosorp (FSP). Enige verschil is dat Ferrosorp minder fosfaat op kon nemen en daardoor de kinetiekcurve eerder afvlakt.

Figuur 15 Ortho-fosfaat opname op tijd t

De kinetiekdata werd gefit aan het pseudo tweede-orde (PSO) kinetiek model, zie Bijlage VII. Met dit model kan de evenwichtsoptname (q_e) berekend worden door t/q_t te plotten versus de tijd, zie Figuur 16. De resulterende fitting parameters zijn gegeven in Tabel 8. Voor de fit van de evenwichtsoptname in mg PO₄ per gram pellets aan het PSO-model wordt verwezen naar Bijlage VII.



Figuur 16 PSO fit voor ijzerzand, Ferrosorp en de pellets gemaakt door IAB Weimar met Binder A en Binder B als bindmiddel

De ortho-fosfaat evenwichtsoptname (q_e) voor de waterijzerpellets gebonden met Binder B en Binder A kwamen zeer overeen (respectievelijk 24,0 en 25,0 mg PO₄/g Fe(OH)₃). Deze evenwichtsoptname is 1,3 maal hoger dan de evenwichtsoptname voor Ferrosorp.

Tabel 8 De PSO parameters voor de fosfaatadsorptie aan pellets gebonden met Binder A en Binder B, ijzerzand en Ferrosorp

	q_e (mg PO ₄ ³⁻ /g Fe(OH) ₃)	k_2	R^2
Ferrosorp (FSP)	18,3	4,93E-06	0,9894
Binder B (1)	24,0	2,73E-06	0,9894
Binder A	25,0	2,37E-06	0,9947
IJzerzand	10,5	6,30E-06	0,9408

De adsorptie-isothermtesten hebben laten zien dat de waterijzerpellets beter presteren qua ortho-fosfaatadsorptie dan de commerciële referentie. Binder B leek het meest geschikte bindmiddel doordat deze de hoogste maximale fosfaatadsorptiecapaciteit liet zien. IJzerzand presteerde ondermaats in de adsorptie-isothermen. Er was nauwelijks een afname in de fosfaatconcentratie in de oplossing, wat resulteerde in een q_m van 0,2 mg PO₄ per g Fe(OH)₃. Mogelijk is de gebruikte batch ijzerzand van een mindere kwaliteit dan gebruikelijk is voor ijzerzand. De waterijzerpellets hebben hiermee laten zien dat ze een goed alternatief voor ijzerzand en het commerciële product Ferrosorp kunnen zijn op het gebied van fosfaatverwijdering.

3.3.4 Productie grotere batch (20 kg) Polishing Pellets door IAB Weimar

Voor de 1-2 mm fractie van de met Binder B gebonden pellets gemaakt in een grotere batch zijn de resultaten hieronder opgesomd:

• Dichtheid GeoPyc:	1,33 g/cm ³
• Dichtheid AccuPyc:	1,84 g/cm ³
• Bulk dichtheid:	0,90 g/cm ³
• Porositeit:	27,66 vol-%
• Collectieve pelletsterkte (kracht)	1218,1 ± 35,6 N
• Collectieve pelletsterkte	1,51 ± 0,04 N/mm ²
• Waterresistentie	20,45 m-%

Naast de collectieve sterktemetingen met pellets die aan de lucht gedroogd zijn, heeft IAB ook metingen gedaan voor de Binder B gebonden pellets (uit de grotere batch) welke compleet gedroogd waren. Het droog stofgehalte van deze pellets was 94%. Voor de droge pellets was de compressie sterkte (collectieve pelletsterkte) in Newton gelijk aan $3833,0 \pm 604,2$ N (wat overeenkomt met $4,77 \pm 0,75$ N/mm²). Dit laat zien dat het vochtgehalte van de pellets een grote invloed heeft op de gemeten compressiesterkte. In vergelijking met de eerdere Binder B gebonden pellets geproduceerd op de pelleteerschaal i.p.v. de Eirich EL 5 Eco laboratory mixer valt met name het verschil in porositeit en waterresistente op. De pellets gemaakt op de pelleteerschaal hebben een porositeit rond de 50 v-% terwijl de pellets gemaakt in de Eirich EL5 Eco mixer slechts een porositeit van 27,7 v-% hebben. Voor een hogere porositeit wordt een hogere adsorptiecapaciteit verwacht en dus heeft pelletteren op een pelleteerschaal de voorkeur¹. Ook de waterresistentie is voor de pellets gemaakt op de pelleteerschaal gunstiger aangezien deze minder massa verliezen door het schudden in water. Voordeel is dat het ook mogelijk is om met een grote pelleteerschaal grote batches pellets te produceren. Door de gelimiteerde hoeveelheid gedroogd slib kon dit echter niet getest worden bij IAB.

¹ Voor de pellets gemaakt door IAB op de pelleteerschaal is een evenwichtsfosfaatadsorptiecapaciteit van 24,0 mg PO₄ per g Fe(OH)₃ bepaald in de kinetiektesten. Wanneer de porositeit en adsorptiecapaciteit een lineaire relatie hebben, zou dit betekenen dat voor de pellets gemaakt met de Eirich mixer een evenwichtsfosfaatadsorptiecapaciteit rond 13-14 mg PO₄ per g Fe(OH)₃ verwacht kan worden.

4 Uitlogingstesten

Uitloging van specifieke componenten kan de toepassing van pellets in bepaalde matrixen (het behandelen van drinkwater, oppervlaktewater en/of effluent) in de weg staan. Om meer inzicht te krijgen in de uitloging veroorzaakt door de pellets zijn uitlogingstesten uitgevoerd met verschillende matrices. De experimenten en resultaten van de uitlogingstesten worden in dit hoofdstuk beschreven. Daarnaast zijn de pellets onderworpen aan de NEN-EN 12909 test, de Nederlandse norm en beproevingsmethodiek voor anorganische filterhulp- en filtermaterialen welke gebruikt worden voor de behandeling van water bestemd voor menselijke consumptie. Wanneer de pellets aan deze norm voldoen, zouden de pellets veilig kunnen worden ingezet in de drinkwaterproductie.

4.1 Uitvoering

4.1.1 Uitlogingstesten bij 20°C met verschillende matrices

Tijdens de uitlogingstesten is gekeken naar de uitloging in drie verschillende watermatrices (zie Bijlage VIII):

- Drinkwater (Tull en 't Waal – Vitens)
- Oppervlaktewater (Bethunepolder - Waternet)
- RO-concentraat (Dinxperlo – Vitens)

Voor elke watermatrix is 800mL water toegevoegd aan twee met zuur gespoelde 1L Schott flessen. Aan één fles werd 6,4 g/L pellets toegevoegd. De andere fles diende als blanco (geen pellets). Voor deze experimenten is de 1-2 mm fractie van de gevries-dooide pellets gebonden met PVA met een 99%+ hydrolysegraad en molecuulgewicht van 146-186 kDa gebruikt (**PVA-166kDa/99%-100%Spa-FT**, Bijlage II). De desorptie van verschillende parameters (zie Tabel 9) is gemeten na 45 dagen bij 20°C. De samples en blanco's voor elke matrix (genomen na 45 dagen incubatie bij 20°C) werden gefiltreerd over een 0,45 µm membraanfilter voor analyse, met uitzondering van TOC, chroom-totaal en opgelost ijzer. De analyses van aluminium, antimoon, arseen, barium, boor, cadmium, calcium, chroom-totaal, TOC/DOC, Fe-totaal, koper, lood, magnesium, mangaan, natrium, nikkel, seleen, waterstofcarbonaat en zink zijn uitgevoerd door KWR middels ICP-MS metingen. Daarnaast heeft KWR de EGV en pH bepaald. De analyses voor 1,2 dichloorethaan, acrylamide, ammonium, bromaat, chloride, cyanide-totaal, fluoride, fosfaat-totaal, kwik, nitraat, nitriet, stikstof-totaal, sulfaat, polycyclische aromatische koolwaterstoffen (PAH's) (som), PCB's (som) en pesticiden (som) en voor de kleurintensiteit zijn uitgevoerd door Aqualab Zuid (AQZ). Onder PAH's worden fluoranthene, benzo(b)fluoranthene, benzo(k)fluoranthene, benzo(a)pyrene, benzo(ghi)perylene en indeno(1,2,3-cd)pyrene verstaan. Ook het uitgangswater is geanalyseerd na filtratie over 0,45 µm voor de drie verschillende matrices.

Bovengenoemde parameters zijn alle parameters uit kwaliteitseisen drinkwaterbesluit en Europese oppervlaktewaterkwaliteitseisen meegenomen, behalve:

- vluchtige componenten: 1,2 dichloorethaan, benzeen, bezo(a)pyreen, epichloorhydrine, tetra- en trichlooretheen (som), trihalomethanen (som), vinylchloride, vrij chloor, opgelost zuurstof
- biologische parameters: clostridium perfringens, e.coli, enterococcen, koloniegetal 22 graden
- fysische parameters: gesuspendeerde stoffen, saturatie index
- acrylamide wegens onvoldoende samplevolume

Enkel voor de drinkwatermatrix is de acrylamide uitloging gemeten door AQZ. Hiervoor is een tweede uitlogingstest gedaan met 6,4 g/L pellets in het Tull en 't Waal drinkwater. Na 30 dagen bij 20°C werd de acrylamideconcentratie in het water bepaald door AQZ. In de eerste uitlogingstest was er niet voldoende sample-volume om, naast de andere parameters, ook acrylamide te meten.

4.1.2 NEN-EN 12909 test

De NEN-EN 12902 test is een Nederlandse norm en beproevingsmethodiek voor anorganische filterhulp- en filtermaterialen welke gebruikt worden voor de behandeling van water bestemd voor menselijke consumptie. De NEN-EN 12909 test is uitgevoerd met de 0,5-4,0 mm fractie van de gevries-dooide pellets gebonden met PVA met een 99%+ hydrolysegraad en molecuulgewicht van 146-186 kDa gebruikt (**PVA-166kDa/99%-100%Spa-FT**, Bijlage II), de Loenderveen pellets met hetzelfde type PVA (146-186 kDa molecuulgewicht, 99+% hydrolysegraad) zonder de vries-dooi behandeling (**LOE-PVA-166kDa/99%**, Bijlage III) en de pellets gemaakt in Weimar met Binder B (**Binder-B-100%Spa**, Hoofdstuk 3.2). In deze test worden de pellets in een kolom geplaatst, gespoeld met extractiewater (water met een samenstelling conform de NEN-EN 12909 test) en vervolgens in één bedvolume aan extractiewater gelaten voor 30 minuten. Dit water wordt geanalyseerd en vergeleken met de blanco meting waarin één bedvolume aan extractie water voor 30 minuten in een lege kolom heeft gestaan.

Voor de NEN-EN 12902 test met 'PVA-166kDa/99%-100%Spa-FT' pellets zijn de antimoon, arseen, cadmium, chroom-totaal, lood, nikkel en seleen concentraties gemeten middels ICP-MS door KWR. De cyanide-totaal, kwik en PAH's (som) concentraties zijn bepaald door AQZ. Voor de testen met 'LOE-PVA-166kDa/99%' pellets en 'Binder-B-100%Spa' pellets zijn alle analyses uitbesteed bij AQZ.

4.2 Resultaten en Discussie

De gemeten concentraties na de uitlogingstesten zijn gegeven in Bijlage VIII. Op basis van de kwaliteitseisen in Bijlage IX is bepaald of de gemeten uitloging de normen overschrijden of niet, zie Tabel 10 voor de resultaten. Over het algemeen zijn de pellets het meest gevoelig voor uitloging wanneer deze in RO concentraat toegepast worden, hier is het aantal parameters waarvoor uitloging de norm overschrijdt het grootst.

4.2.1 Uitloging in drinkwatermatrix Tull en 't Waal

De uitloging van pellets op basis van gedroogd waterijzer in drinkwater resulteerde in twee parameters welke in strijd zijn met het drinkwaterbesluit: de DOC/TOC concentratie was 4 à 5 keer hoger dan in het voedingswater en de kleurintensiteit was een factor 2,5 hoger dan de norm. Deze overschrijdingen worden veroorzaakt door uitloging van de pellets. Voor de eisen die aan het oppervlaktewater bestemd voor menselijke consumptie worden gesteld, wordt enkel niet voldaan aan de kleurintensiteit. Uitloging van de pellets resulteert in een kleurintensiteit welke net over de gestelde norm heen gaat.

4.2.2 Uitloging in oppervlaktewatermatrix Bethunepolder

De uitloging in oppervlaktewater is vergelijkbaar met de uitloging in drinkwater. De DOC/TOC concentratie is 1,5 maal hoger dan in het voedingswater en de kleurintensiteit overschrijdt de norm in het drinkwaterbesluit met een factor 2,5 door de uitloging van de pellets. De uitloging van acrylamide is niet gemeten voor de oppervlaktewatermatrix. Net als voor de uitloging in drinkwatermatrix is voor de uitloging in oppervlaktewatermatrix alleen de kleurintensiteit in strijd met de oppervlaktewaterkwaliteitseisen.

4.2.3 Uitloging in RO concentraatmatrix Dinxperlo

Voor de uitloging van de waterijzerpellets in RO concentraat zijn 7 parameters in strijd met het drinkwaterbesluit:

- DOC/TOC
- Kleurintensiteit
- Mangaan
- Nitriet
- Chloride
- Sulfaat
- Metazachloor (herbicide)

De EGV is mogelijk ook te hoog. Indien de norm gegeven in het drinkwaterbesluit voor de EGV de bovengrens is, overschrijdt de EGV de norm. De NDMA (N-nitrosodimethylamine) concentratie is op de norm. Van de hierboven genoemde parameters wordt de 1,7 maal hogere DOC/TOC concentratie t.o.v. het voedingswater, de 3,5 maal hogere kleurintensiteit dan de norm, de 13 maal hogere Mn concentratie dan de norm, de 3,6 maal hogere NO₂-concentratie dan de norm en de NDMA-concentratie op de norm veroorzaakt door uitloging van de waterijzerpellets. Voor chloride, sulfaat en metazachloor geldt dat de concentratie in de blanco, het RO-concentraat zonder toevoeging van pellets, al boven de waarden uit het drinkwaterbesluit ligt, zie Tabel 9. De mangaan uitloging springt eruit met factor 13 hogere Mn concentratie na de uitlogingstest. Er is dus sprake van sterke Mn-uitloging.

Tabel 9 Gemeten concentraties in de blanco en het migratiewater voor RO concentraatmatrix. De rode kleur geeft aan dat de concentratie voor deze parameters hoger is na de incubatie, oftewel dat de uitloging door de pellets veroorzaakt wordt.

Parameter	Gemeten concentratie in blanco (voedingswater)	Gemeten concentratie na 45 dagen incubatie bij 20°C	Drinkwaterbesluit
DOC	10 mg C/L	18 mg C/L	Geen abnormale verandering
TOC	11 mg C/L	18 mg C/L	Geen abnormale verandering
Kleurintensiteit	14 mg Pt/L	73 mg Pt/L	20 mg Pt/L
Mangaan	0,07 µg/L	670 µg/L	50 µg/L
Nitriet	0,070 mg NO ₂ /L	0,36 mg NO ₂ /L	0,1 mg/L
Chloride	160 mg Cl/L	160 mg Cl/L	150 mg/L
Sulfaat	450 mg SO ₄ /L	440 mg SO ₄ /L	150 mg/L
Metazachloor (herbicide)	0,49 µg/L	0,49 µg/L	0,1 µg/L
NDMA	<2,0 ng/L	11 ng/L	12 ng/L
Barium	365 µg/L	275 µg/L	n.v.t.

Voor de oppervlaktewaterkwaliteitseisen is voor 5 parameters een te hoge waarde gemeten:

- Barium
- Kleurintensiteit
- Mangaan
- Chloride
- Sulfaat

Ook hier geldt dat als de EGV-norm de bovengrens is, de EGV ook te hoog is. Voor barium wordt ondanks adsorptie aan de pellets nog steeds een te hoge concentratie gemeten. De te hoge kleurintensiteit en Mn concentratie worden veroorzaakt door uitloging van de pellets.

Tabel 10 Overzicht van de uitlogingstesten met drie verschillende matrixen. De gemeten waarden zijn gegeven in Bijlage VIII. De kwaliteitseisen zijn gegeven in Bijlage IX. Een **V** betekent dat de uitloging van deze parameter voldoet aan de norm.

Parameter	Matrix: drinkwater Tull en 't Waal		Matrix: oppervlaktewater Bethunepolder		Matrix: RO concentraat Dinxperloo	
	Nederlandse kwaliteitseisen drinkwaterbesluit	Europese kwaliteitseisen oppervlaktewater	Nederlandse kwaliteitseisen drinkwaterbesluit	Europese kwaliteitseisen oppervlaktewater	Nederlandse kwaliteitseisen drinkwaterbesluit	Europese kwaliteitseisen oppervlaktewater
Acrylamide	V	n.v.t.	niet beschikbaar	n.v.t.	niet beschikbaar	n.v.t.
Aluminium	V	n.v.t.	V	n.v.t.	V	n.v.t.
Ammonium	V	V	V	V	V	V
Antimony	V	n.v.t.	V	n.v.t.	V	n.v.t.
Arsenic	V	V	V	V	V	V
Barium	n.v.t.	V	n.v.t.	V	n.v.t.	ondanks barium adsorptie aan pellets toch nog te hoog
Benzo(a)pyreen	V	n.v.t.	V	n.v.t.	V	n.v.t.
Boor	V	V	V	V	V	V
Bromaat	V	n.v.t.	V	n.v.t.	V	n.v.t.
Cadmium	V	V	V	V	V	V
Calcium	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.
Chloride	V	V	V	V	net boven de norm	net boven de norm
Chromium - total	V	V	V	V	V	V
Cyanide	V	V	V	V	V	V
DOC	5x hoger dan voedingswater	n.v.t.	1.5x hoger dan voedingswater	n.v.t.	1.8x hoger dan voedingswater	n.v.t.
EGV	V	V	V	V	Afhankelijk of eis EGV boven- of ondergrens is	Afhankelijk of eis EGV boven- of ondergrens is
Epichloorhydrine	V	n.v.t.	V	n.v.t.	V	n.v.t.
Fluoride	V	V	V	V	V	V
Fosfaat	n.v.t.	V	n.v.t.	V	n.v.t.	V

Gewasbeschermingsmiddelen, biociden en hun humaan toxicologisch relevante afbraakproducten per afzonderlijke stof	n.v.t.	V	n.v.t.	V	n.v.t.	5x hoger dan de norm
Hardheid (totaal)	V	n.v.t.	V	n.v.t.	V	n.v.t.
IJzer opgelost	V	V	V	V	V	V
Kleurintensiteit	ruim 2,5x hoger dan norm	net boven de norm	ruim 2,5x hoger dan norm	net boven de norm	ruim 3,5x hoger dan norm	1.5x hoger dan de norm
Koper	V	V	V	V	V	V
Lood	V	V	V	V	V	V
Magnesium	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.	n.v.t.
Mangaan	V	V	V	V	ruim 13x boven de norm	ruim 1.3x boven de norm
Kwik	V	V	V	V	V	V
N- nitrosodimethylamine (NDMA)	V	n.v.t.	V	n.v.t.	op de norm	n.v.t.
Natrium	V	V	V	V	V	V
Nikkel	V	n.v.t.	V	n.v.t.	V	n.v.t.
Nitraat	V	V	V	V	V	V
Nitriet	V	n.v.t.	V	n.v.t.	3,6x boven de norm	n.v.t.
PAH (som)	V	V	V	V	V	V
PCB's (som)	V	n.v.t.	V	n.v.t.	V	n.v.t.
Pesticiden (individueel)	V	n.v.t.	V	n.v.t.	5x boven de norm	n.v.t.
Pesticiden (som)	V	n.v.t.	V	n.v.t.	V	n.v.t.
pH	V	V	V	V	V	V
Polychloorbifenylen (PCB's) (individueel)	V	n.v.t.	V	n.v.t.	V	n.v.t.
Selenium	V	V	V	V	V	V
Sulfaat	V	V	V	V	3x boven de norm	4x boven de norm
TOC	4x hoger dan voedingswater	n.v.t.	1.4x hoger dan voedingswater	n.v.t.	1.6x hoger dan voedingswater	n.v.t.
Waterstofcarbonaat	V	n.v.t.	V	n.v.t.	V	n.v.t.
Zink	V	V	V	V	V	V

4.2.4 Conclusie uitlogingstesten

Bij uitloging van de pellets in drinkwater- en oppervlaktewatermatrix is er enkel sprake van te hoge DOC/TOC-uitloging en kleurintensiteit volgens het drinkwaterbesluit en te hoge kleurintensiteit volgens de oppervlaktewaterkwaliteitseisen. Hiermee vormt DOC/TOC-uitloging de grootste horde voor implementatie van de pellets in met name de drinkwaterzuivering. Voor toepassing in de RO-concentraatmatrix vormen ook mangaan, nitriet, chloride sulfaat, metazachloor en barium een probleem. Hier is mangaan het grootste probleem. De uitloging van DOC en Mn werd ook teruggezien in de adsorptie-isothermtesten (zie Bijlage I.III). Om de waterijzerpellets breed toepasbaar te maken in meerdere typen water is het van belang dat de uitloging van organisch materiaal en mangaan wordt tegengegaan. Om dit te bewerkstelligen zouden de pellets 'gewassen' kunnen worden voordat deze ingezet worden. Tijdens de wasprocedure wordt dan een groot deel van het organisch materiaal en Mn uit de pellets verwijderd waardoor er tijdens de daadwerkelijke toepassing van de pellets minder tot geen uitloging meer plaatsvindt. Dit valt buiten het bestek van dit onderzoek, maar het ontwikkelen van een wasprocedé wordt aangeraden in een vervolgonderzoek.

4.2.5 NEN-EN 12909 test

De gemeten concentraties voor de NEN-EN 12909 relevante parameters (antimoon, arseen, cadmium, chroom, cyanide, lood, kwik nikkel, PAH(som Borneff) en Seleen) in het extractiewater van de pellets en de blanco zijn gegeven in Tabel 11 en Tabel 12.

Tabel 11 Uitloging in NEN-EN 12909 test voor de pellets bereid uit 100% Spannenburg slib met PVA 166kDa-99% met vries-dooi behandeling

	Blanco NEN-test PVA-166kDa/99%-100%Spa-FT	NEN-test PVA-166kDa/99%-100%Spa-FT	Uitloging
Antimoon (ug/L)	<0,02	<0,02	<0,02
Arseen (ug/L)	<0,50	<0,50	<0,50
Cadmium (ug/L)	<0,01	<0,01	<0,01
Chroom (ug/L)	7,6	8,9	1,3
Cyanide (ug/L)	<1	<1	<1
Lood (ug/L)	<0,01	0,04	0,035
Kwik (ug/L)	<0,06	<0,06	<0,06
Nikkel (ug/L)	0,24	1,1	0,86
PAH (som) (Borneff) (ug/L)	<0,015	<0,015	<0,015
Seleen (ug/L)	<0,50	<0,50	<0,50

De uitloging, het concentratieverschil tussen pellet-extractiewater en blanco, werd bepaald. Wanneer de concentratie in de blanco onder de detectielimiet lag terwijl er in het extractiewater een waarde boven de detectielimiet gemeten werd, werd er gerekend met de helft van de detectielimiet. De uitloging werd vergeleken met de grenswaarde NEN-EN 12915-1 om te bepalen of de pellets voldoen aan de NEN-EN 12909.

Tabel 12 Uitloging in NEN-EN 12909 test voor de pellets bereid uit Loenderveen slib (afkomstig uit oppervlaktewaterzuivering) met PVA-166kDa-99% en pellets bereid 100% Spannenburg slib met Binder B als bindmiddel

	Blanco NEN-test LOE-PVA-166kDa/99% & Binder-B-100%Spa	NEN-test LOE-PVA- 166kDa/99%	Uitloging LOE-PVA- 166kDa/99%	NEN-test Binder-B- 100%Spa	Uitloging Binder-B- 100%Spa
Antimoon (ug/L)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Arseen (ug/L)	<0,5	0,68	0,43	<0,5	<0,5
Cadmium (ug/L)	<0,05	<0,05	<0,05	<0,05	<0,04
Chroom (ug/L)	11	12	1	12	1
Cyanide (ug/L)	<1	1	0,5	<1	<1
Lood (ug/L)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Kwik (ug/L)	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02	<0,02
Nikkel (ug/L)	<0,5	1,7	1,45	<0,5	<0,5
PAH (som) (Borneff) (ug/L)	<0,015	0,025	0,0175	<0,015	<0,015
Seleen (ug/L)	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5

Voor de NEN-EN 12909 test zijn alle parameters onder de gestelde grenswaarden volgens NEN-EN 12915-1, zie Tabel 13, en dus voldoen de geteste waterijzerpellets voor deze parameters aan de Nederlandse norm voor anorganische filterhulp- en filtermaterialen voor de behandeling van water bestemd voor menselijke consumptie. Deze resultaten laten zien dat het niet alleen mogelijk is om met ander type slib (oppervlaktewaterslib) te pelleteren, maar dat deze pellets ook voldoen aan de in Nederland gestelde eisen voor filtermaterialen. Dit vergroot het potentieel van de Polishing Pellets als filtermateriaal in de waterzuivering doordat de productie niet gelimiteerd is door de beschikbaarheid van grondwaterslib.

Tabel 13 De parameters gemeten in de NEN-EN 12902. Een groene V geeft aan dat de gemeten concentraties zich onder de norm voor de NEN-EN 12902 test bevinden (grenswaarde zoals gegeven door NEN-EN 12915-1).

Parameter	NEN-EN 12909		
	PVA-166kDa/99%-100%Spa-FT	LOE-PVA-166kDa/99%	Binder-B-100%Spa
Antimoon	V	V	V
Arseen	V	V	V
Cadmium	V	V	V
Chroom	V	V	V
Cyanide	V	V	V
Lood	V	V	V
Kwik	V	V	V
Nikkel	V	V	V
PAH (som)	V	V	V
Seleen	V	V	V

5 Kolomtesten

Een deel van de pellets uit de derde pelleteerronde (Bijlage III) is in een proefopstelling getest op fosfaatverwijdering uit behandeld afvalwater in een duurtest. Het testen van de pellets op pilotschaal geeft niet alleen inzicht in de fosfaatverwijdering uit een complexere matrix zoals afvalwater, maar neemt ook de proef op de som qua benodigde pelletsterkte voor toepassing in een kolom. In de duurtest zijn vier typen adsorptiemateriaal ingezet op RWZI effluent op de RWZI te Geestmerambacht van Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier (HNK):

- Polishing Pellets bereid uit 100% Spannenburg slib (PAA-vrij) met PVA-166kda/99% als bindmiddel, hierna **K1-SPA** genoemd (zie Bijlage III voor details over de pelletproductie)
- Polishing Pellets bereid uit Loenderveen slib met PVA-166kda/99% als bindmiddel, hierna **K2-LOE** genoemd (zie Bijlage III voor details over de pelletproductie)
- De commerciële standaard Hego Biotec Ferrosorp Plus, hierna **K3-FSP** genoemd
- IJzerzand uit oude zandfilters verkregen uit het depot van Firma Koers, hierna **K4-IJZ** genoemd

Alle korrels die in de duurtest hadden een grootte tussen de 1-2 mm.

5.1 Kolomopstelling en Bedrijfsvoering

De gebruikte kolomopstelling is een door KWR ontworpen downflow-installatie die in staat is om autonoom bedreven te worden (Figuur 17). RWZI effluent wordt met behulp van doseerpompen toegevoegd aan elke kolom. Ultrasonische hoogtemeters registreren de bovenwaterstand waarna een regelklep onder in de kolom zorgt dat er meer of minder water uit de kolom stroomt om een gelijkmatig niveau te houden. Als in de loop van de tijd verstopping optreedt loopt de bovenwaterstand op tot een niveau waarin ook de besturing van de kolom verdere doorstroming niet kan verbeteren. Na een overschrijding van 5 minuten van deze ingestelde drempelwaarde wordt de kolom teruggespoeld. Hiervoor werd via een los vat drinkwater aangevoerd en werd de kolom upflow losgewoeld waarna het bed weer inzakte en het filter in bedrijf werd genomen.



Figuur 17 Fosfaatadsorptie opstelling in Geestmerambacht

Na de start op 13 maart heeft de pilot een opstartperiode doorlopen van 20 dagen waarin een aantal onderdelen zijn vervangen en software updates zijn uitgevoerd. Vanaf dag 20 worden de resultaten en prestaties van de pilot beoordeeld. Na 124 dagen is de contacttijd voor de pellets uit K1 tot K3 gehalveerd om een snellere doorslag en hogere belading te krijgen, en kolom 4 werd gehalveerd omdat hier weinig tot geen adsorptie van fosfaat zichtbaar was. De debieten, EBCT, doelhoogte en backwash hoogte zijn gegeven in Tabel 14.

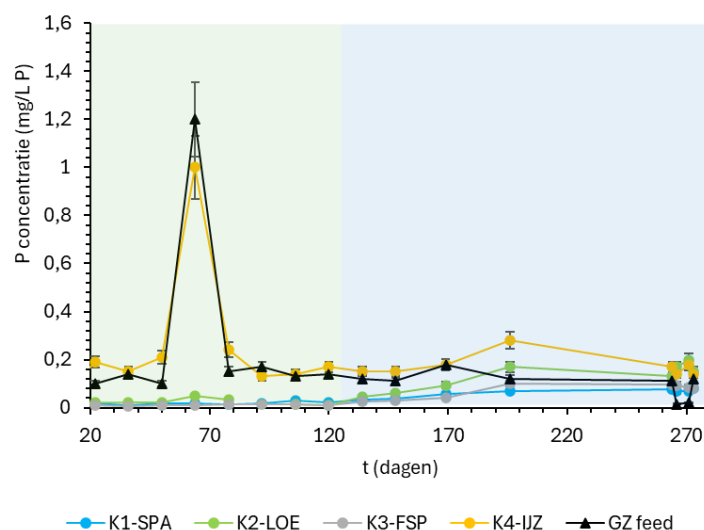
Tabel 14 Debiet, EBCT, doelhoogte en backwash hoogte voor de verschillende kolommen tijdens de duurtest

	K1-K4 start	K1-K3 vanaf dag 124	K4 vanaf dag 124
Debiet (L/u)	10	20	5
EBCT (min)	30	15	60
Doelhoogte (m)	1	1	1
Backwash hoogte (m)	1,4	1,4	1,4

5.2 Fosfaatverwijdering & Belading

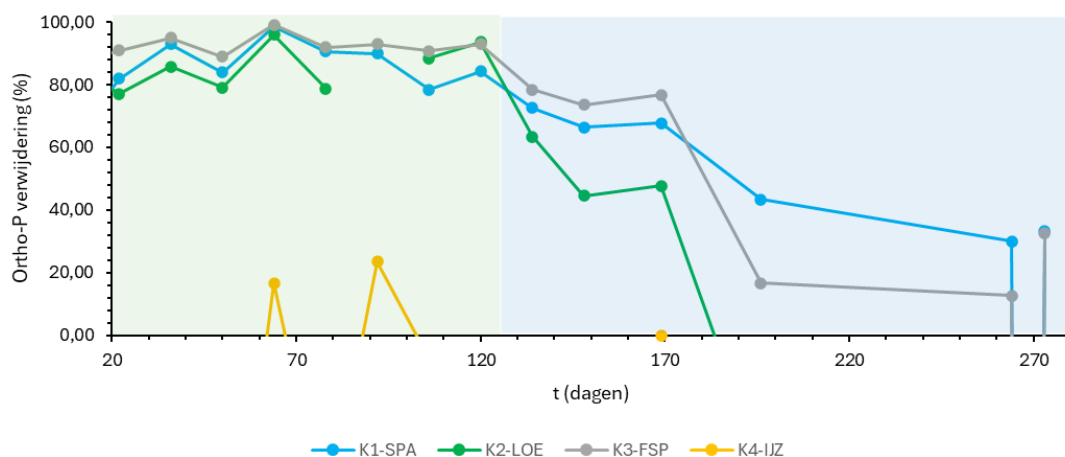
5.2.1 Ortho-fosfaat

De verwijdering van ortho-fosfaat, gemeten als P na filtratie over een 0,45 µm filter, werd gedurende de looptijd van de pilot gemeten (Figuur 18). IJzerzand (K4-IJZ) volgt of overstijgt vrijwel de hele gehele meetcampagne het gemeenschappelijke influent (GZ-Feed). De Polishing Pellets (K1-SPA en K2-LOE) en Ferrosorp (K3-FSP) is wel in staat fosfaat af te vangen. Waar IJzerzand niet in staat is een grote fosfaatpiek op te vangen rond dag 60, zijn de andere adsorptiemiddelen daar wel toe in staat.



Figuur 18 Verwijdering van P na filtratie

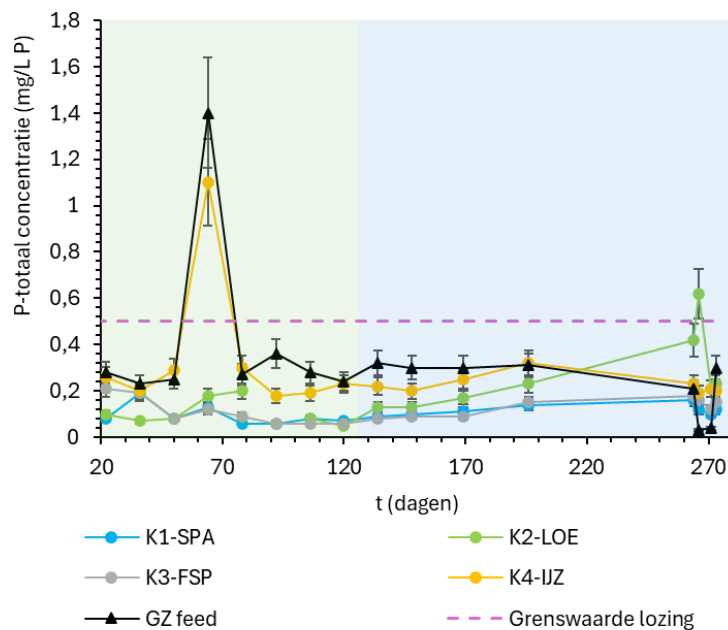
K1-SPA, K2-LOE en K3-FSP zijn gedurende de eerste periode tot dag 94 in staat om tussen de 70-90% van de aanwezige ortho-fosfaat te verwijderen (Figuur 19). Vanaf dag 124 daalt de EBCT van 30 minuten naar 15 minuten en daalt de verwijdering geleidelijk. De pellets van het Loenderveen materiaal zakken dan in zo'n 50 dagen naar een verwijdering rond de 50% ortho-fosfaat. Een maand later zakken ook de Spannenburg pellets en de Ferrosorp pellets naar dat verwijderingspercentage, vermoedelijk omdat de pellets richting volledige belading gaan. Rond dag 260 bedraagt het verwijderingspercentage nog maar tussen de 15 en de 35% ortho-fosfaat. Bij sommige metingen is dan ook negatieve verwijdering zichtbaar, kenmerkend voor doorslag. IJzerzand is de gehele meetperiode niet boven de 30% ortho-fosfaat verwijdering uitgekomen wat suggereert dat deze defosfateringsmethode minder effectief is in de onderzochte omstandigheden.



Figuur 19 Verwijdering van ortho-P

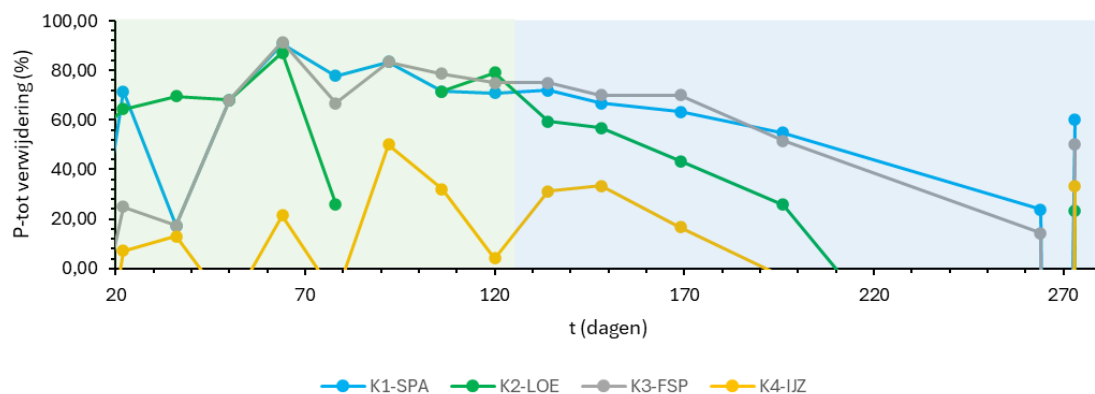
5.2.2 Totaal Fosfaat

Voor totaal fosfaat is dezelfde trend te zien als bij ortho-fosfaat (Figuur 20). Echter presteert ijzerzand voor totaal fosfaat wel beter. Omdat bij totaal-fosfaat ook de deeltjes worden gemeten, en het filterbed ook de vaste deeltjes kan verwijderen, geeft ijzerzand vaak iets lagere fosfaatconcentraties. Verder lijkt de prestatie hetzelfde als voor ortho-fosfaat. Opvallend is dat na dag 170 voor K1-K3 de verwijdering afneemt, voor Loenderveen stijgt dit het meest. Voor de piek op dag 60, waarbij de fosfaatconcentratie boven de grenswaarde voor lozing komt, kunnen alle adsorptiemiddelen behalve ijzerzand deze opvangen.



Figuur 20 P-totaal na adsorptie

Opvallend is de variatie in verwijdering van totaal fosfaat vergeleken met ortho-fosfaat in de eerste 100 dagen (Figuur 21). Waar IJzerzand minimaal presteerde voor ortho-fosfaat is er meer verwijdering zichtbaar voor totaal fosfaat, door de filtrerende werking van het ijzerzand. Voor de andere adsorptiemiddelen is de verwijdering van ortho-fosfaat tussen de 60 ende 90%. Juist doordat niet alle deeltjes worden verwijderd verlagen die het verwijderingspercentage t.o.v. de verwijdering van ortho-fosfaat. Na 120 dagen neemt de verwijderingscapaciteit van alle adsorptiemiddelen steeds meer af. Na 190 dagen verwijdert ijzerzand geen fosfaat meer. Na 190 dagen verwijderen de Loenderveen pellets niet meer en na 260 dagen lijkt ook de meeste verwijderingscapaciteit voor Spannenburg pellets en Ferrosorp te zijn verbruikt.



Figuur 21 Verwijdering van P-totaal

5.3 Overige componenten

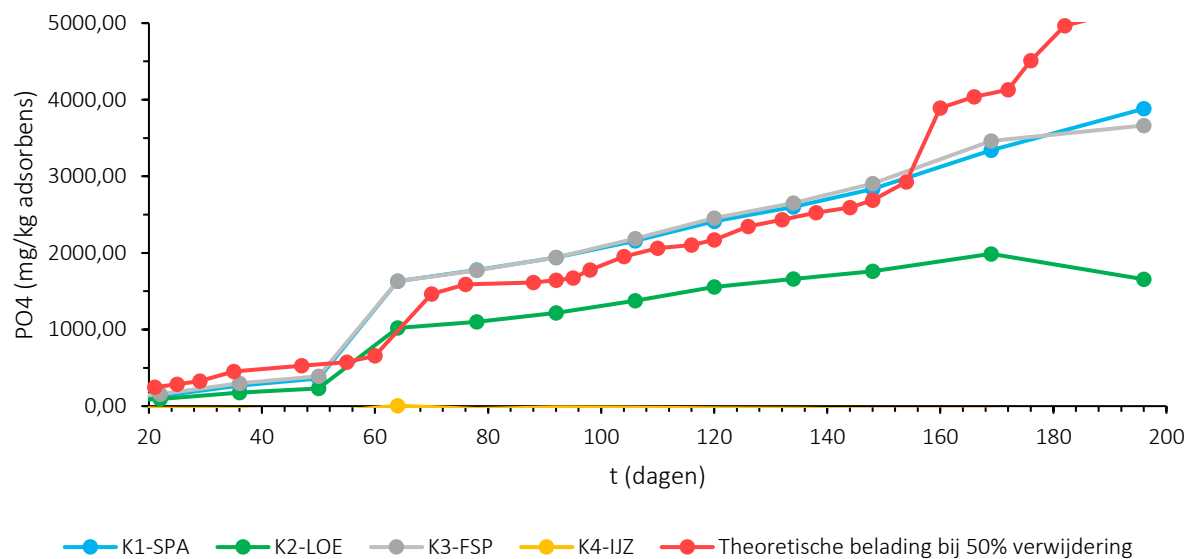
Naast fosfaat zijn nog andere componenten gemeten die in Tabel 15 worden samengevat of er verwijdering (Verw.) of uitloging (Uitl.) plaatsvindt. Gedetailleerde grafieken zijn te vinden in Bijlage X.

Tabel 15 overzicht van de gemeten parameters tijdens de duurtest naast ortho-P en P-totaal. Verw. geeft aan of er verwijdering heeft plaatsgevonden. Uitl. geeft aan of er uitloging heeft plaatsgevonden.

	K1-SPA			K2-LOE			K3-FSP			K4-IJZ		
	Verw.	Uitl.	Opm.	Verw.	Uitl.	Opm.	Verw.	Uitl.	Opm.	Verw.	Uitl.	Opm.
DOC	Nee	Nee	Gelijk met Feed	Nee	Ja	Gelijk met Feed, 1 uitschieter	Nee	Nee	Gelijk met Feed	Nee	Nee	Gelijk met Feed
Mn na filtratie	Nee	Ja	Neemt af tot 100 dagen	Nee	Ja	Lichte verhoging	Nee	Ja	Veel uitloging in campagne	Nee	Ja	Uitloging na 100 dagen
Fe na ontsluiting	Ja	Nee		Ja	Ja	Inloop en grote uitschieter	Ja	Nee		Ja	Nee	
Fe na filtratie	Ja	Nee		Ja	Ja	3 grote uitschieters	Ja	Nee		Ja	Nee	
As na filtratie	Ja	Nee	Zo'n 50% verwijdering	Ja	Nee	Zo'n 30% verwijdering	Ja	Nee	Zo'n 30% verwijdering	Nee	Ja	
Stikstof totaal gebonden	Nee	Nee		Nee	Nee		Nee	Nee		Nee	Nee	
Cl na filtratie	Nee	Nee		Nee	Nee		Nee	Nee		Nee	Nee	
Onopgeloste stoffen	Ja	Nee	Filterende werking	Ja	Nee	1 uitschieter	Ja	Nee	Filterende werking	Ja	Nee	Filterende werking
Ca na filtratie	Nee	Ja	Inloop eerste 100 dagen	Nee	Ja	Inloop eerste 100 dagen	Nee	Ja	Inloop eerste 100 dagen	Nee	Ja	Inloop eerste 100 dagen
Na na filtratie	Nee	Nee		Nee	Nee		Nee	Nee		Nee	Nee	

5.4 Belading Pellets

Om een inschatting te kunnen geven van de belading van de pellets is er gebruik gemaakt van debietsproportionele fosfaatdata van de RWZI in Geestmerambacht. Deze data worden regulier bemonsterd en gecorrigeerd voor het totale debiet in de zuivering. Vervolgens is de belading fosfaat per kilo aan pellets berekend door tussen elk meetpunt de op dat moment geldende verwijderingscapaciteit te integreren, tot het volgende meetpunt (Figuur 22). Wanneer de debietsproportionele data worden vergeleken met de 4 kolommen, dan valt op dat dat overeenkomt met een verwijdering van 50%. Echter komt in de meetcampagne een verwijdering van vaak meer dan 80% voor. De gebruikte bemonsteringsmethode is dus wel geschikt om de prestatie per filter te beoordelen, maar te periodiek om ook een goede inschatting van de belading te geven.



Figuur 22 Belading van pellets

5.5 Filter en Pelletprestaties

Per kolom werd 5L materiaal gebruikt, om alle kolommen met eenzelfde debiet en EBCT te bedienen. Voor en na de kolomproeven werden de hoogtes in de kolom opgemeten. Het grootste verlies van pelletmateriaal vond plaats bij Ferrosorp, zie Tabel 16. Dit kan te maken hebben met de korrelsterkte of vergroeiing van de korrels in combinatie met de terugspoelfrequentie. Beiden worden verder toegelicht in opvolgende alinea's. IJzerzand is niet uitgespoeld of kapot gegaan is, dat is ook het enige niet gepelletiseerde en meest solide materiaal.

Tabel 16 overzicht van de inhoud van de kolommen, de start en eind hoogte en het verloren gewicht

Kolom	Kolom 1	Kolom 2	Kolom 3	Kolom 4
Monsterpunt	K1 SPA	K2 LOE	K3 FSP	K4 IJZ
Filtermateriaal	PVA-166kda/99%-100%Spa(PAA-vrij)	PVA-166kda/99%-100%LOE	Ferrosorp	IJzerzand
Grootte	1-2 mm	1-2 mm	1-2 mm	1-2 mm
Volume (L)	5	5	5	5
Gewicht (kg)	3,13	4,9	3,22	7,34
Hoogte start (cm)	28	28	28	28
Hoogte einde (cm)	27	23	21	28
kg/cm (geschat)	0,11	0,18	0,12	0,26
Gewicht einde (kg)	3,02	4,03	2,42	7,34
Verloren (kg)	0,11	0,88	0,81	0,00
Verloren (%)	3,6	17,9	25,0	0,0

5.5.1 Terugspoelen

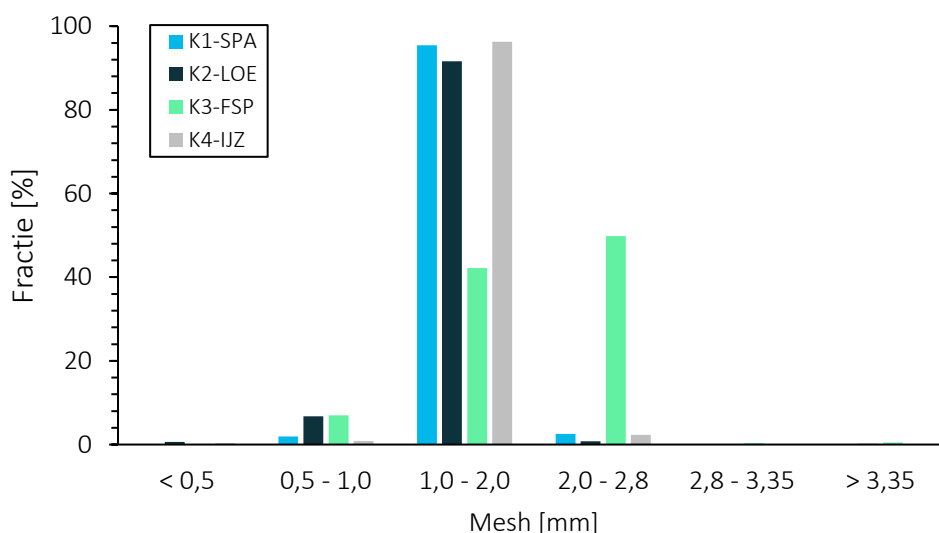
Elke kolom heeft minstens één keer teruggespoeld, zie Tabel 17. Opvallend is dat de het aantal keer terugspoelen niet relateert aan de hoeveelheid uitgespoeld materiaal. Daarbij moet wel de kanttekening gemaakt worden dat K2-LOE in de maand april meermaals zeer langdurig is teruggespoeld (niet gelogd) door een verstoorde hoogtesensor. Dat zou een verklaring kunnen zijn voor het bovengemiddeld hoge verlies van 17,9% van materiaal en ook een uiteindelijk eerdere doorbraak dan de andere Polishing Pellets.

Tabel 17 Data wanneer een kolom heeft teruggespoeld

K1-SPA	K2-SPA	K3-FSP	K4-IJZ
30-9-2024	14-5-2024	21-4-2024	19-5-2024
1-10-2024		10-5-2024	7-11-2024
31-10-2024			

5.5.2 Korrelgrootte verdeling

Bij de start van de kolomproeven zijn de materialen gezeefd binnen een bereik van 1-2 mm. Voor de Polishing Pellets van Spannenburg en Loenderveen is meer dan 90% binnen diezelfde grootte gebleven (Figuur 23). Slechts een klein gedeelte is kapot gegaan en in het bereik 1-0,5 mm gekomen. Opvallend is dat maar liefst 50 procent van de Ferrosorp pellets groter is geworden door aan elkaar te klonteren. Dit viel ook op tijdens het terugspoelen na afloop in de proefhal bij KWR toen er een grote aan elkaar geklonterde “schotel” van Ferrosorp omhoog werd gespoeld. In de praktijk betekent dat dat er bij het terugspoelen van Ferrosorp mogelijk een intensievere manier van terugspoelen nodig is waardoor het filterbed wordt opgebroken zoals bij een lucht-water spoeling. Dat verklaart mogelijk ook het verlies van 25% van het Ferrosorp. Als dat tijdens het terugspoelen als een samengeklonterde brok materiaal naar boven is gedreven kan dat op die manier zijn verloren.



Figuur 23 Korrelgrootte verdeling na bedrijf in Geestmerambacht

6 Conclusie & vooruitzichten

6.1 Conclusie

De bevindingen uit dit onderzoek laten zien dat de Polishing Pellet geproduceerd volgens het ontwikkelde recept een veelbelovende defosfateringstechniek is. De pellets vertonen een zeer goede fosfaatverwijdering en zijn mechanisch sterk genoeg voor de toepassing als filtratiemedium. Aandachtspunt voor het toepassen van de pellets is de uitloging van ongewenste materialen als organisch materiaal en mangaan.

De experimenten binnen dit onderzoek hebben geleid tot een receptuur waarmee uit verschillende typen waterijzer (grondwater- en oppervlakte slib) fosfaat- en arseen-adsorberende pellets geproduceerd kunnen worden met een hoge sterkte.

Voor het vinden van geschikte bindmiddelen voor rotating-disk pelleteren van waterijzer tot een sterke pellet met een hoge adsorptiecapaciteit is een bindmiddelencreening gedaan, gevolgd door een bindmiddelloptimalisatie en pelleteren met verschillende typen slib waaruit bleek dat:

- CaO geen geschikt bindmiddel is voor het pelleteren van waterijzer tot een adsorbens door een lage fosfaatadsorptiecapaciteit en matige slijtvastheid.
- Cement niet geschikt is als bindmiddel voor slijtvaste pellets. Wel kan met cement als binmiddel de hoge fosfaatadsorptiecapaciteit behouden blijven.
- Zowel CMC als PVA geschikte bindmiddelen zijn voor slijtvaste waterijzerpellets met een hoge fosfaat- en arseen-adsorptiecapaciteit.
- PVA met een hoog molecuulgewicht en hoge hydrolysegraad een goede optie voor het binden van waterijzer in een sterke pellet. Pelleteren met 100% Spannenburg slib PVA-166kDa-99% resulteerde in pellets met een maximale PO_4 -adsorptiecapaciteit van 100-250 mg PO_4 per g $\text{Fe}(\text{OH})_3$, wat 3,6 tot 9 maal hoger is dan de maximale PO_4 -adsorptiecapaciteit van Ferrosorp (28 mg PO_4 per g $\text{Fe}(\text{OH})_3$). De geteste vries-dooi behandeling voor pellets gebonden met PVA niet consistent een positief effect op de pelletsterkte.
- Het type slib wat als grondstof wordt gebruikt voor de pellets beïnvloedt zowel de pelletsterkte als de adsorptiecapaciteit. Loenderveen slib resulteerde in sterkere pellets dan Spannenburg slib, maar deze pellets hadden een lagere fosfaatadsorptiecapaciteit dan de Spannenburg-pellets.

Voor de toepassing van de Polishing Pellets in verschillende watermatrixen is het van belang dat er geen ongewenste stoffen uitlogen uit de pellets en dat de pellets stabiel zijn onder praktijkomstandigheden. De uitlogingsexperimenten (en monitoring) en 9-maandse duurtest uit dit onderzoek hebben laten zien dat:

- De pellets organisch materiaal (DOC/TOC, kleurintensiteit) en mangaan uitlogen.
- De PVA-gebonden pellets bereid uit Spannenburg slib en Loenderveen slib voldoen aan de NEN-EN 12909 test en zijn hiermee geschikt als filter(hulp)materiaal in de waterbehandeling voor menselijke consumptie.
- De Polishing Pellets op basis van Spannenburg slib en Loenderveen slib in staat zijn effectief ortho-fosfaat af te vangen uit RWZI-effluent in een kolomopstelling (pilot), in tegenstelling tot het conventionele ijzerzand (op basis van de gebruikte batch ijzerzand).
- De Polishing Pellets ook P-totaal verwijderen. Niet alleen op het gebied van fosfaatverwijdering hebben de Polishing Pellets zich in de duurtest bewezen, ook op het gebied van sterkte.
- De pellets intact bleven gedurende 9 maanden. Meer dan 90% van de pellets viel na de duurtest nog in de originele grootte van 1-2 mm.

In dit onderzoek is de eerste stap richting opschaling van de pelletproductie gemaakt door het pelleteren bij IAB Weimar waaruit is gebleken dat:

- Met de apparatuur bij IAB succesvol Polishing Pellets geproduceerd kunnen worden uit Spannenburg slib gedroogd bij 60°C met Binder A, Binder B, Binder C en PVA-166kDa/99% als binmiddel.
- Binder B resulteerde in de hoogste pelletsterkte ($1,58 \pm 0,12$ N/mm² compressiesterkte) en hoge maximale ortho-fosfaatadsorptie (127,9-166,3 mg PO₄/g Fe(OH)₃)

6.2 Vooruitzichten

Om de Polishing Pellets als een defosfateringsalternatief in te kunnen zetten is het van belang de pellets op meerdere watertypen te testen onder praktijkrelevante omstandigheden. Dit geeft inzicht in de benodigde bedrijfsvoering. Daarnaast hebben de pellets potentieel om ingezet te worden voor arseenverwijdering. Ook hiervoor is inzicht in de werking bij praktijkrelevante condities van belang. Parallel aan het testen bij praktijkcondities wordt aangeraden stappen te maken richting de opschaling van de pelletproductie.

Voor de bredere toepasbaarheid van de pellets is het noodzakelijk een procedure te ontwikkelen om de pellets te “wassen”, en zo te voorkomen dat bijvoorbeeld organisch materiaal en mangaan uit de pellets in het water lekken. Hierdoor nemen de toepassingsmogelijkheden van waterijzer als adsorbens toe met bijvoorbeeld gebruik in de drinkwaterproductie.

De pellets hebben goede fosfaatverwijdering laten zien. Om te kunnen voorzien in de defosfateringsbehoefte is het echter van belang om de pellets meermalig in te kunnen zetten. Daarnaast is fosfaat een belangrijke grondstof die teruggewonnen kan worden. Vervolgonderzoek zou zich daarom ook moeten richten op de regeneratie van de pellets en fosfaat-recovery uit de regeneraatstroom.

7 Referenties

- [1] C. H. M. Hofman-Caris, W. Siegers, J. Hofman, J. Elings, O. van der Kolk, and A. de Jong, "Granular iron(hydr)oxide for phosphate removal from water; production and market analysis," Nieuwegein, Jan. 2015.
- [2] C. H. M. Hofman-Caris, A. Ahmad, W. Siegers, S. Rahn, J.-W. Voort, and O. van der Kolk, "Pelletized drinking water treatment residuals for the removal of arsenic and phosphate from water," 2017.
- [3] E. de Buijzer *et al.*, "Verwijdering van waterstofsulfide uit biogas met granulair ijzer(hydr)oxide," Nieuwegein, Jul. 2016.
- [4] M. Nijboer, N. Nijborg, and A. Buijert, "Beter Defosfateren: vergelijking defosfateringstechnieken voor oppervlaktewater," Amersfoort, Aug. 2024.
- [5] C. H. M. Hofman-Caris, "Pelletisatie van ijzeroxiden in de mijnbouw," Sep. 22, 2023.
- [6] T. C. Eisele and S. K. Kawatra, "A review of binders in iron ore pelletization," 2003, *Taylor and Francis Inc.* doi: 10.1080/08827500306896.
- [7] A. Ferraro *et al.*, "Cold-bonding process for treatment and reuse of waste materials: Technical designs and applications of pelletized products," *Crit Rev Environ Sci Technol*, vol. 51, no. 19, pp. 2197–2231, Jun. 2021.
- [8] S. K. Kawatra and V. Claremboux, "Iron Ore Pelletization: Part II. Inorganic Binders," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 43, no. 7, pp. 813–832, Jul. 2022.
- [9] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C. W. K. Chow, and C. Saint, "Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials," *Chemical Engineering Journal*, vol. 148, no. 2–3, pp. 354–364, May 2009, doi: 10.1016/j.cej.2008.09.009.
- [10] L. Lavagna and R. Nisticò, "An Insight into the Chemistry of Cement—A Review," Jan. 01, 2023, *MDPI*. doi: 10.3390/app13010203.
- [11] T. N. Il'ina, "Methods of polydispersed material surface layer agglomeration," *Chemical and Petroleum Engineering*, vol. 46, no. 1, pp. 89–95, 2010.
- [12] X. hui Fan, G. ming Yang, X. ling Chen, X. ning He, X. xian Huang, and L. Gao, "Effect of carboxymethyl cellulose on the drying dynamics and thermal cracking performance of iron ore green pellets," *Powder Technol*, vol. 267, pp. 11–17, 2014, doi: 10.1016/j.powtec.2014.07.011.
- [13] X. hui Fan, G. ming Yang, and X. ling Chen, "Evaluation model on the ballability of iron ore concentrates," *Powder Technol*, vol. 280, pp. 219–226, Aug. 2015, doi: 10.1016/j.powtec.2015.04.068.
- [14] B. Saha, A. S. Patra, A. K. Mukherjee, and I. Paul, "Interaction and thermal stability of carboxymethyl cellulose on α -Fe₂O₃(001) surface: ReaxFF molecular dynamics simulations study," *J Mol Graph Model*, vol. 102, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.jmglm.2020.107787.
- [15] M. C. J. Van Der Merwe and A. M. Garbers-Craig, "Influence of a carboxymethyl cellulose (CMC) binder on the mechanical properties of iron ore pellets," *J South Afr Inst Min Metall*, vol. 117, no. 4, pp. 337–341, Apr. 2017, doi: 10.17159/2411-9717/2017/v117n4a4.
- [16] S. Lu, Z. Yuan, and C. Zhang, "Binding mechanisms of polysaccharides adsorbing onto magnetite concentrate surface," *Powder Technol*, vol. 340, pp. 17–25, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.powtec.2018.09.021.
- [17] S. L. De Moraes, J. R. B. De Lima, J. B. F. Neto, C. Fredericci, and E. M. Saccoccio, "Binding Mechanism in Green Iron Ore Pellets with an Organic Binder," Jul. 03, 2020, *Taylor and Francis Inc.* doi: 10.1080/08827508.2019.1604521.
- [18] X. Dai, S. Theppitak, and K. Yoshikawa, "Pelletization of carbonized wood using organic binders with biomass gasification residue as additive," in *Energy Procedia*, Elsevier Ltd, 2019, pp. 509–515. doi: 10.1016/j.egypro.2019.01.144.
- [19] Y. Zhou and S. K. Kawatra, "Humic Substance-based Binder In Iron Ore Pelletization: A Review," *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, vol. 38, no. 5, pp. 321–337, Jul. 2017.

- [20] C. C. Demerlis and D. R. Schoneker, "Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA)," *Food and Chemical Toxicology*, vol. 41, pp. 319–326, Aug. 2003, [Online]. Available: www.elsevier.com/locate/foodchemtox
- [21] J. L. B. Galvão, H. D. Andrade, G. J. Brigolini, R. A. F. Peixoto, and J. C. Mendes, "Reuse of iron ore tailings from tailings dams as pigment for sustainable paints," *J Clean Prod*, vol. 200, pp. 412–422, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.jclepro.2018.07.313.
- [22] Y. Kishimoto, O. Yamashita, and K. Makita, "Magnetic properties of sintered sendust alloys using powders granulated by spray drying method," *J Mater Sci*, vol. 38, no. 16, pp. 3479–3484, Aug. 2003.
- [23] H. Adelnia, R. Ensandoost, S. Shebbrin Moonshi, J. N. Gavgani, E. I. Vasafi, and H. T. Ta, "Freeze/thawed polyvinyl alcohol hydrogels: Present, past and future," Feb. 05, 2022, *Elsevier Ltd*. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2021.110974.
- [24] T. N. Vrijhoeven, "From residual iron sludge to granular phosphate adsorbents: an optimisation study," Nieuwegein, Jul. 2023.
- [25] B. M. Sellner, G. Hua, L. M. Ahiablame, T. P. Trooien, C. H. Hay, and J. Kjaersgaard, "Evaluation of industrial by-products and natural minerals for phosphate adsorption from subsurface drainage," *Environmental Technology (United Kingdom)*, vol. 40, no. 6, pp. 756–767, Mar. 2019, doi: 10.1080/09593330.2017.1407364.
- [26] I. W. Almanassra, G. McKay, V. Kochkodan, M. Ali Atieh, and T. Al-Ansari, "A state of the art review on phosphate removal from water by biochars," Apr. 01, 2021, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.cej.2020.128211.
- [27] S. V. Novais, M. D. O. Zenero, M. S. C. Barreto, C. R. Montes, and C. E. P. Cerri, "Phosphorus removal from eutrophic water using modified biochar," *Science of the Total Environment*, vol. 633, pp. 825–835, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.03.246.
- [28] P. Tu *et al.*, "Enhanced phosphate adsorption and desorption characteristics of MgO-modified biochars prepared via direct co-pyrolysis of MgO and raw materials," *Bioresour Bioprocess*, vol. 10, no. 1, Dec. 2023, doi: 10.1186/s40643-023-00670-3.
- [29] PET Water Solutions, "Phosflow." Accessed: Feb. 01, 2025. [Online]. Available: <https://petwatersolutions.com/nl/producten/water-treatment-phosflow/>
- [30] Wageningen University & Research, "Duurzaam fosfaat uit afvalwater filteren met een magnetisch veld." Accessed: Jan. 31, 2025. [Online]. Available: <https://www.wur.nl/nl/onderzoek-resultaten/onderzoeksinstituten/food-biobased-research/show-fbr/duurzaam-fosfaat-uit-afvalwater-filteren-met-een-magnetisch-veld.htm#:~:text=De%20aantrekkingskracht%20van%20de%20magneet&text=In%20het%20onderzoek%20van%20Wageningen,toevoeging%20van%20chemicali%C3%ABn%2C%20zoals%20ijzerzouten.>
- [31] "Sludge can remove unwanted phosphates from our water," *VITO VISION*, pp. 10–11, May 2018.
- [32] "Granular Iron and Alumina based Phosphate Sorbents." Accessed: Jan. 31, 2025. [Online]. Available: <https://northsearegion.eu/nuredrain/filter-materials/granular-iron-and-alumina-based-phosphate-sorbents/>
- [33] C. Boeckaert, "P removal from surface water in Belgium at a water production center of De Watergroep." Accessed: Jan. 31, 2025. [Online]. Available: <https://northsearegion.eu/nuredrain/news/p-removal-from-surface-water-in-belgium-at-a-water-production-center/>
- [34] Boeckaert, "Testing different filter materials for phosphorus removal at PCS." Accessed: Jan. 31, 2025. [Online]. Available: <https://northsearegion.eu/nuredrain/news/testing-different-filter-materials-for-phosphorus-removal-at-pcs/>
- [35] B. MICHIELSEN, J. BERGMANS, K. BROOS, R. JENNÉ, and G. PELEMAN, "SORBENTS FROM IRON-RICH AND ALUMINIUM-RICH STARTING MATERIALS," US2020338526A1, 2020
- [36] VITO, "NuReDrain 2.0: verbetering, toepassing en opschaling van fosfaatverwijdering." Accessed: Jan. 31, 2025. [Online]. Available: <https://vito.be/nl/nieuws/nuredrain-20-verbetering-toepassing-en-opschaling-van-fosfaatverwijdering>
- [37] C. Boeckaert, "KU Leuven investigate the possibility of integrating phosphorus adsorbing materials in a circular process." Accessed: Jan. 31, 2025. [Online]. Available:

- <https://northsearegion.eu/nuredrain/news/ku-leuven-investigates-the-possibility-of-integrating-phosphorus-adsorbing-materials-in-a-circular-process/>
- [38] "IBR: Innovatief Met Bouwmaterialen En Reststoffen." Accessed: Jan. 31, 2025. [Online]. Available: <http://ibrconsult.nl/>
- [39] Liebezeit S., "TEST REPORT I2453A005-UB0003-25 'Iron sludge,'" Weimar, Feb. 2025.
- [40] H. N. Tran, S. J. You, A. Hosseini-Bandegharai, and H. P. Chao, "Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review," 2017, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.watres.2017.04.014.
- [41] G. F. Koopmans, W. Chardon, P. Belder, and B.-J. Groenenberg, "Verwijdering van fosfaat uit bodemwater met ijzerzand : De omhulde drain," 2011. [Online]. Available: <https://www.researchgate.net/publication/254834007>
- [42] J. Wang and X. Guo, "Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method," Nov. 01, 2020, *Elsevier Ltd.* doi: 10.1016/j.chemosphere.2020.127279.
- [43] J. Wang and X. Guo, "Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods," May 15, 2020, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156.

I Pelleteerexperimenten met verschillende bindmiddelen (CaO, cement, CMC, PVA)

I.I Uitvoering pelleteerexperimenten

Pelletiseerexperimenten zijn uitgevoerd bij IBR Consult B.V. in Haalen. Afbeeldingen van de gebruikte apparatuur zijn weergegeven in Figuur 24. De pelleteerschaal bij IBR opereert onder een hoek van ongeveer 45° met een rotatiesnelheid van 3,75 seconde per rotatie. IBR heeft ervaring met twee typen bindmiddelen: cement en kalk. Met 'kalk' wordt in dit geval ongebluste kalk, CaO, bedoeld. Hiermee kan een netwerk worden gevormd (zie Paragraaf 2.2). Enkele verkennende experimenten, screeningexperimenten, zijn uitgevoerd door IBR om inzicht te krijgen in de pelleteerbaarheid van waterijzer met verschillende bindmiddelen. In deze verkennende experimenten is gekeken naar 3, 6 en 9% CaO; 10, 15 en 20% cement; 1% CMC en 1 en 2% PVA. Op basis van de resultaten van de screeningexperimenten is voor het CaO en cement bindmiddel een optimale concentratie bepaald voor de vervolg pelleteerexperimenten.



Figuur 24 Apparatuur gebruikt voor pelleteerexperimenten. Links: Hobart®-menger voor slib en bindmiddel. Rechts: rotating disk.

Om een eerste indruk te verkrijgen van de invloed van de verschillende bindmiddelen op de sterkte van het gepelleteerde materiaal is de splijtsterkte gemeten (zie I.II). Deze splijtsterkte werd door IBR Consult B.V. gemeten door een staafje in een blokje te drukken, en te bepalen bij welke druk het blokje splijt.

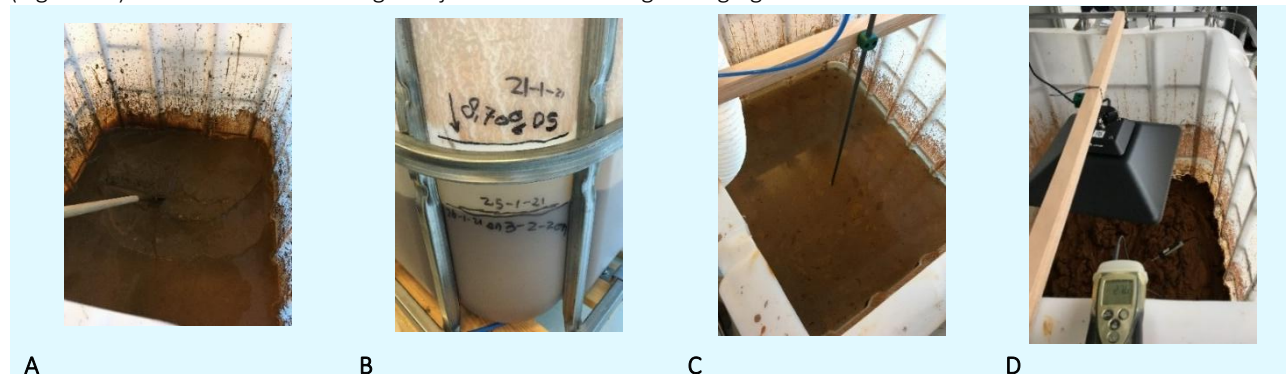
Samenstelling slibmengsel

Voor de eerste serie experimenten werd een mengsel van drie verschillende soorten slib toegepast: slib afkomstig van de Vitens drinkwaterzuivering in Spannenburg, slib afkomstig van de Evides drinkwaterzuivering in Huijbergen en slib afkomstig van de Evides drinkwaterzuivering in Ossendrecht. De samenstelling van het slibmengsel is gegeven in Tabel 18.

Tabel 18 Samenstelling waterijzer tijdens eerste serie experimenten

Herkomst slib	Aandeel in droge stof (%)
Vitens Spannenburg	80
Evides Huijbergen	10
Evides Ossendrecht	10

Om dit mengsel te kunnen pelleteren was het noodzakelijk het eerst verder in te dikken. Het mengsel kon 13 dagen in een tank bezinken, waarna de bovenstaande laag helder water werd verwijderd. Vervolgens werd de temperatuur van het mengsel met behulp van IR-lampen op 34 °C gebracht en op die waarde gehouden gedurende 24-32 uur (Figuur 25). Daarna werd het mengsel bij 60 °C in een oven gedroogd gedurende 48 – 60 uur.



Figuur 25 A: drogen van het slibmengsel. B: de gevormde waterlaag. C: afpompen van de bovenliggende waterlaag D: drogen met behulp van IR-lampen

Bindmiddelen

De volgende bindmiddelen zijn toegepast:

Calciumoxide: Carmeuse Weissfein kalk ($\text{CaO} > 90\%$, $t_{60} < 2\text{min}$)

Cement: Calcium-hydrogen silicate (Heidelberg Cement CEM I)

CMC: Carboxyl Methyl Cellulose (Nouryon BP36 Peridur 300, viscositeit van 7650 mPa*s)

PVA: Poly-Vinyl Alcohol (Sigma Aldrich CAS: 9002-89-5), 130 kDa en 99+% hydrolysegraad

Het calciumoxide en cement werd door IBR Consult B.V. zelf aangeleverd. KWR heeft CMC en PVA zowel in poedervorm aangeleverd als in oplossing in de vorm van een 1% CMC oplossing en <1% verzadigde PVA-oplossing voor de pelleteerexperimenten. De 1% CMC oplossing werd gemaakt door de benodigde hoeveelheid CMC onder roeren langzaam in de gevormde vortex toe te voegen. Dit om gel-blocking (dat door gelvorming, meer specifiek het vormen van een gel-klont, het water niet bij alle polymeerketens kan komen) te voorkomen. De verzadigde PVA-oplossing (<1%) werd gemaakt door 50 mg PVA op te lossen in 1L MilliQ onder roeren en verhitting (50°C). Uit later opgedane inzichten bleek dat PVA enkel volledig op te lossen is bij temperaturen $\geq 90^\circ\text{C}$. Het is onduidelijk hoeveel PVA daadwerkelijk is opgelost in de 'verzadigde PVA-oplossing', maar deze oplossing zal niet volledig verzadigd zijn.

Screeningexperimenten

IBR Consult B.V. heeft enkele verkennende experimenten uitgevoerd. De samenstelling van de geteste mengsels is weergegeven in Tabel 19.

Tabel 19 Mengselsamenstellingen voor screeningstesten bij IBR

Test	bindmiddel	Concentratie (% ten opzichte van vaste stof)	Uithardingsmethode
1	CaO	3	Autoclaveren
2	CaO	6	Autoclaveren
3	CaO	9	Autoclaveren
4	(Portland) cement	10	Autoclaveren
5	(Portland) cement	15	Autoclaveren
6	(Portland) cement	20	Autoclaveren
7	CMC	1	Drogen aan omgeving
8	PVA	1	Drogen aan omgeving
9	PVA	2	Drogen aan omgeving

Allereerst zijn de testen uitgevoerd met het samengestelde slibmengsel, dat was gedroogd tot een vast stofgehalte van 20%. De testen wezen uit dat dit een te laag vast stofgehalte is om een mengsel te verkrijgen welke pelleteerbaar is. Vervolgens zijn de screeningtesten uitgevoerd met het slibmengsel dat was ingedroogd tot een vast stofgehalte van 30 en 37%. Voor uitharding middels autoclaveren werd een druk van 15 atm. en een temperatuur van 190°C toegepast.

Pelleteerexperimenten

Op basis van de resultaten verkregen in de screeningexperimenten is besloten de pelleteertesten uit te voeren met 3% CaO, 10% cement, een verzadigde PVA-oplossing (<1%) en een 1% CMC oplossing. Voor deze testen was waterijzermengsel gedroogd tot 40%, 40-50% en 60-80% beschikbaar. Het waterijzermengsel met een droog stofgehalte van 40% werd gebruikt voor het pelleteren met CaO omdat de reactie van kalk met water resulteert in droging. De beschikbare 7 kg aan 40% vast stof waterijzermengsel werd aangevuld met 3 kg 60-80% vast stof waterijzermengsel. Cement geeft een mindere mate van droging en dus is dit bindmiddel gebruikt voor het waterijzermengsel met een droog stofgehalte van 40-50%. Voor het pelleteren met PVA en CMC-oplossingen is waterijzermengsel met 60-80% droog stof gebruikt. Een overzicht van de mengsamenstellingen is gegeven in Tabel 20.

Tabel 20 Mengsamenstellingen voor de pelleteerexperimenten bij IBR. Voor pelleterem met PVA werd een gedecanteerde 1% PVA oplossing gebruikt, i.e. een verzadigde PVA-oplossing met <1% PVA.

Bindmiddel	Concentratie (% ten opzichte van vaste stof)	Gebruikte hoeveelheid waterijzer (kg) (vast stofgehalte waterijzer (%))	Hoeveelheid bindmiddel toegevoegd (kg)	Uithardingsmethode
CaO	3	7 (40) + 3 (60-80)	0,15	Autoclaveren
(Portland) cement	10	9 (40-50)	0,45	Drogen aan omgeving
PVA (<1% opl.)	1-2	10 (60-80)	1,139	Drogen aan omgeving
CMC (1% opl.)	1-2	10 (60-80)	2,474	Drogen aan omgeving

Voor de droge bindmiddelen, CaO en cement, werd het waterijzermengsel gemengd met het bindmiddel en overgebracht op de roteerschijf voor het pelleteren. Tijdens het pelleteren werd vervolgens MilliQ water toegevoegd. Voor het pelleteren met organische bindmiddelen, CMC (Peridur 300) en PVA, werd het waterijzer zonder toevoegingen aan de roteerschijf toegevoegd, waarna het bindmiddel als oplossing erop werd gespreid. De hoeveelheid PVA- of CMC-oplossing werd bepaald door wat praktisch nodig bleek tijdens het pelleteren. Voor en na het pelleteren werd het vaste stofgehalte van het waterijzermengsel gemeten.

Vervolgens zijn de door het pelleteren verkregen korrels verhard volgens de uithardingsmethode genoemd in Tabel 20. De korrels gemaakt met CaO als bindmiddel werden door IBR volgens twee verschillende autoclavecurves uitgehard:

- 2 uur een toptemperatuur van 150°C en een druk van 9 bar
- 2 uur een toptemperatuur van 190°C en een druk van 16 bar

De korrels gemaakt met cement werden, in tegenstelling tot in de screeningexperimenten, aan de lucht gedroogd bij kamertemperatuur. Na ongeveer 7 dagen zou circa 80% van de uitharding voltooid moeten zijn. Volledige uitharding wordt meestal pas na ongeveer 28 dagen waargenomen. De pellets gevormd met CMC en PVA werden circa 140 uur (6 dagen) gedroogd aan de lucht bij KWR.

I.II Slijtage-/sterktemetingen en adsorptie-isothermtesten

Splijtsterkte-metingen door IBR

Om inzicht te krijgen in de sterkte van de pellets werden door IBR proefstukjes geperst van het pelletmengsel (waterijzermengsel + bindmiddel) met behulp van een kleine cilindrische mal. De proefstukjes hadden een hoogte van ongeveer 13 mm en een diameter van 17 mm. Deze proefstukjes werden verhard middels een autoclaaf behandeling of door drogen aan de omgeving. Vervolgens zijn deze uitgeharde proefstukjes getest op splijtsterkte en dichtheid. Voor de splijtsterkte werd een staafje in de pellet te gedrukt, waarbij werd gemeten bij welke druk de pellet het begaf. De opstelling is weergegeven in Figuur 26. Ter referentie is ook de splijtsterkte van Agravis pellets met een gemiddelde diameter van 5,7 mm gemeten.



Figuur 26 opstelling voor het meten van de mechanische sterkte van pellets

Grootte van de pellets en slijtagegevoeligheid

Allereerst werden stofdeeltjes handmatig verwijderd door het gedroogde materiaal over een 500 μm zeef te zeven. Vervolgens werden de pellets gezeefd over een combinatie van zeven, om verschillende fracties te verkrijgen (zie Figuur 27). Hiermee werden de volgende fracties verkregen: < 500 μm , 500 – 1000 μm , 1000 – 2000 μm , 2000 – 3350 μm , 3350 – 4000 μm en > 4000 μm . In totaal werd er 10 minuten automatisch gezeefd met een 10/10 intensiteit en om de 4 seconden zeven 1 seconde rust. Door de stofdeeltjes (<500 μm) handmatig te verwijderen voor het automatisch zeven kan de <500 μm fractie die gevormd wordt tijdens het automatisch zeven inzicht geven in hoeveel stofdeeltjes er voor elk type pellet gevormd worden tijdens eenzelfde zeefbehandeling. Ter referentie zijn ook Ferrosorp+ en Agravis pellets gezeefd.



Figuur 27 zeef-opstelling bestaande uit een 500 μm , een 1000 μm , een 2000 μm , een 3350 μm en een 4000 μm zeef.

Abrasiesterkte-metingen door Chemviron

Voor actieve kool wordt de sterkte gemeten met behulp van een abrasietest: AWWA-B604 Granular Activated Carbon. Hierbij wordt GAC genomen waarvan minstens 90 % achterblijft op een bepaalde zeef (US NO. 80 mesh). Vervolgens wordt gemeten welk percentage van de kool behouden blijft als de kool in een beker wordt blootgesteld aan schudden met stalen ballen onder bepaalde condities. Om een indicatie van de sterkte van de verkregen pellets te krijgen zijn deze onderworpen aan abrasietesten bij Chemviron. Chemviron maakt gebruik van de zogenoemde 'ball-pan hardness test'. Voor de abrasietesten is de 1-2 mm fractie van de pellets gebruikt

Adsorptie-isothermtesten

De uitgebreide experimentele methode voor de adsorptie-isothermtesten is beschreven in Bijlage IV. In het kort, per sample werd de adsorptie-isotherm bepaald aan de hand van de fosfaat/arseen evenwichtsofname bij 8 verschillende pellet-doseringen (0,1, 0,2, 0,4, 0,8, 1,6, 3,2, 4,8 en 6,4 g/L). Hiervoor werd Ca-vrij water gebruikt met 85 mg/L fosfaat en 100 $\mu\text{g/L}$ As(V)). De kinetiek van de adsorptie bij 6,4 g/L-dosering werd in de tijd gevolgd: monsters werden genomen na 1, 2, 5, 19, 22 en 33 dagen. Voor de adsorptie-isothermtesten is de 1-2 mm fractie van de pellets gebruikt.

I.III Resultaten en discussie

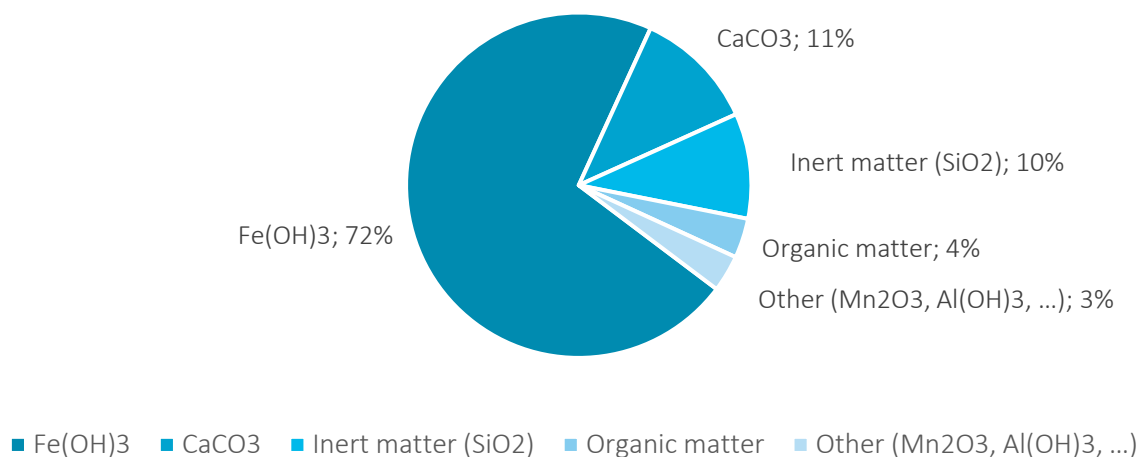
Samenstelling slib

De samenstelling van het slibmengsel is gebaseerd op informatie van AquaMinerals. Voor praktische toepassingen is het uiteindelijk de bedoeling dat er voldoende waterijzerpellets met constante kwaliteit geproduceerd kunnen worden. In die optiek kan het gunstig zijn om mengsels van slib van verschillende drinkwaterproductielocaties te maken, omdat dan eenvoudiger aan die eisen kan worden voldaan. Voor deze testen was gekozen voor slib met een hoog ijzergehalte, waarvan een regelmatige en significante aanvoer gegarandeerd is. Er is hoofdzakelijk slib van Vitens, Spannenburg, gebruikt, maar op basis van eerdere ervaringen met waterijzer als adsorbens, is hier slib van Evides aan toegevoegd. De samenstelling van het slib is weergegeven in Tabel 21 en Figuur 28. Dit slibmengsel is toegepast voor de experimenten waarbij pellets geproduceerd werden met verschillende bindmiddelen (CaO, cement, CMC, PVA).

Tabel 21 Samenstelling van het slibmengsel

Element	Gehalte
Al (mg/kg ds)	387
As (ppm)	7,5
Ba (ppm)	1028
Cd (ppm)	<0,2
Ca (mg/kg ds)	45670
Cr (ppm)	10
P2O5 (mg/kg ds)	21,120
Fe (mg/kg ds)	374500
Co (mg/kg ds)	<3,0
Cu (ppm)	<5,0
Hg (ppm)	<0,07
Pb (ppm)	<10
Mg (mg/kg ds)	834
Mn (mg/kg ds)	3316
Mo (ppm)	<1,5
Ni (ppm)	<4,0
Zn (ppm)	33,6

Het grootste gedeelte (72%) van het vaste stof aanwezig in het waterijzermengsel bestaat uit de ijzerfase $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Naast deze ijzerfase bevat het ook 11% CaCO_3 en 10% SiO_2 . Een klein deel (4%) van het vaste stof is organisch materiaal.



Figuur 28 Overzicht samenstelling van het vaste stof van het gebruikte waterijzermengsel

Screeningsexperimenten

Het toevoegen van 9% kalk aan het mengsel met 30 % vaste stof bleek een grensgeval voor de verwerking tot pellets. Bij hogere percentages kalk werd er geen goed pelleteerbaar mengsel verkregen. Aan het mengsel met een vast stofgehalte van 37% kon 3, 6 en 9% kalk toegevoegd worden met als resultaat een goed pelleteerbaar mengsel. Toevoegingen van 10, 15 en 20 % cement resulteerde in een plakkeriger, moeilijker te pelletteren mengsel. Zowel de 1% CMC oplossing als de 1% PVA oplossing leidde tot een te hoog vochtgehalte voor effectieve pelletteren. Wanneer 1% CMC in poedervorm werd toegevoegd, kon er een hanteerbaar mengsel gevormd worden. Het toevoegen van 1% droog PVA resulteerde echter in een te plakkerig mengsel voor pelletteren. Op basis van deze testen is geconcludeerd dat er voor het pelletteren van het waterijzermengsel met CaO, cement, CMC of PVA als bindmiddel ten minste een droog stofgehalte van 37% nodig is.

De resultaten van de dichtheid- en splijtsterktemeting door IBR zijn weergegeven in Tabel 22. De proefstukjes gemaakt met CMC en PVA-bindmiddel waren na verharding door drogen aan de omgeving volledig gescheurd. Hierdoor zijn er geen eigenschappen deze proefstukjes bepaald. In de regel neemt de druk waarbij het blokje splijt tijdens sterktemetingen toe met toenemend gehalte bindmiddel, maar in dit geval werd het omgekeerde waargenomen, zie Tabel 22.

Tabel 22 Resultaten van de dichtheid- en sterktemetingen van proefstukjes gemaakt van het waterijzermengsel met cement of kalk als bindmiddel in de screeningsexperimenten gemeten door IBR. Uitharding werd verkregen door het autoclaveren van de monsters

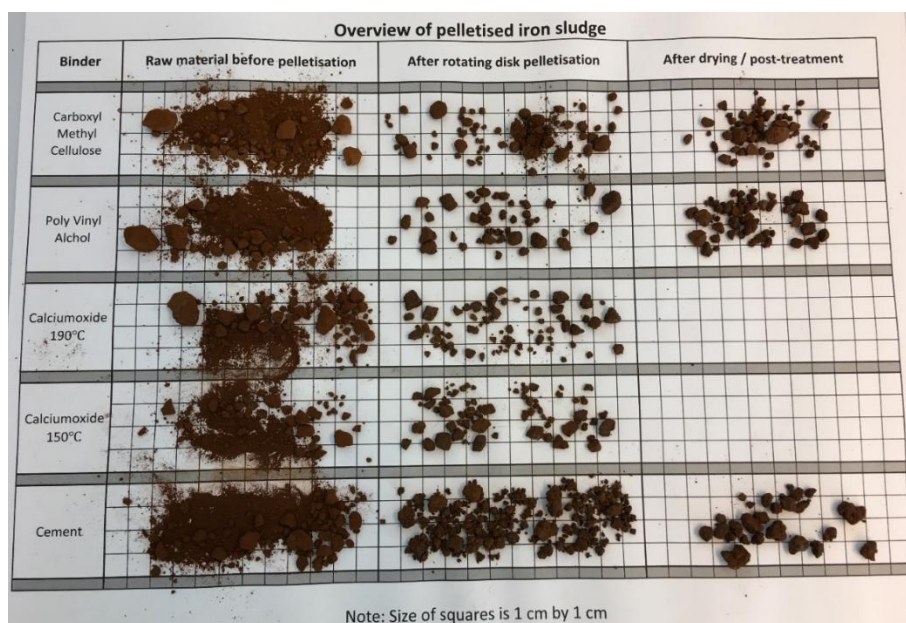
experiment	Cement (%)	Kalk (%)	Uitharding middels	Dichtheid (g/L)	Sterkte (N/mm ²)
1		3	autoclaveren	1357	0.19
2		6	autoclaveren	1181	0.04
3		9	autoclaveren	923	0.04
4	10		autoclaveren	1351	0.20
5	15		autoclaveren	1016	0.03
6	20		autoclaveren	941	0.01

Bovenstaande sterktes zijn erg laag vergeleken met wat IBR gewend is. Ervaring van IBR leert dat splijtsterktes kleiner dan 0.1 N/mm² indiceren dat het materiaal niet sterk en stabiel is. Voor splijtsterktes tussen 0,1 en 0,8 N/mm² is het materiaal sterk en stabiel genoeg voor licht transport en voor splijtsterktes tussen 0,8 en 2,8 N/mm² is het materiaal sterk en stabiel genoeg voor niet constructieve toepassingen waarbij men kan denken aan gebruik als toeslag korrel in beton. Splijtsterktes boven de 2,8 N/mm² geven een significante sterkte aan. Materiaal met een splijtsterkte boven 2,8 N/mm² is geschikt voor constructieve toepassingen. De lage sterktes gemeten in deze screeningsexperimenten zijn waarschijnlijk toe te schrijven aan het relatief hoge vochtgehalte van het waterijzermengsel. Mede omdat uit de screeningsexperimenten duidelijk was geworden dat verhogen van het kalk- of cementgehalte niet tot een hogere sterkte leidde, is besloten om 3% CaO en 10% cement te gebruiken in de vervolg pelleteerexperimenten met verschillende bindmiddelen. Hiervoor golden de volgende overwegingen:

- Deze CaO/cement-gehaltenes gaven de hoogste sterkte (hoewel dit getal niet heel betrouwbaar is)
- Voor CaO is silica nodig. Spannenburg bevat wel relatief veel silica (ca. 12%), maar de beide andere typen waterijzer bevatten hooguit ongeveer 1% silica, en dat is te weinig om met meer CaO te reageren.
- Cement reageert erg basisch waarbij rekening gehouden moet worden met een pH van ongeveer 10. Dit betekent dat de pellets voor gebruik grondig gespoeld zullen moeten worden. Om dit effect te beperken, is er voor een zo laag mogelijk gehalte cement gekozen.
- CaO geeft ook een pH verhoging. Deze verhoging is echter tot ongeveer 8. Dit zou geen probleem mogen zijn.

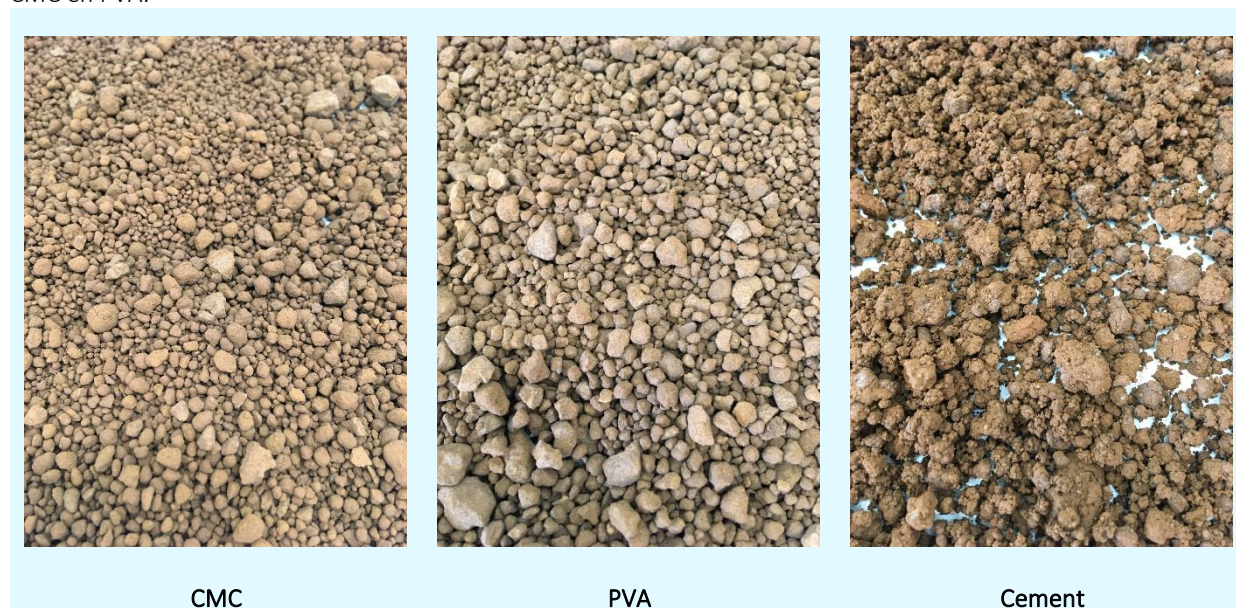
Pelleteerexperimenten

Een overzicht van de in de pelleteerexperimenten gevormde korrels is gegeven in Figuur 29. De korrels gevormd met de 1% CMC oplossing en de verzadigde PVA-oplossing waren iets groter dan de korrels die verkregen werden met 3% CaO en 10% cement, zie Figuur 29. Te grote korrels zijn waarschijnlijk niet gepelletiseerd, en zullen alleen bindmiddel bevatten op het oppervlak. Voor verdere testen zijn de korrels gezeefd en zijn altijd pellets van vergelijkbare groottes gebruikt.



Figuur 29 overzicht van het waterijzer vóór pelleteren, na pelleteren en na uitharding. Korrels gevormd met CMC en PVA als bindmiddel waren iets groter dan de korrels gevormd met CaO en cement.

Figuur 30 laat zien hoe de pellets er na het drogen aan de omgeving uit zagen. De pellets gevormd met CMC en PVA zien er vergelijkbaar uit. Pellets geproduceerd met cement zien er ruwer uit in vergelijking met pellets gemaakt met CMC en PVA.



Figuur 30 Geproduceerde pellets na drogen aan de omgeving

De gemeten vaste stofgehalten voor en na het pelleteren zijn gegeven in Tabel 23. Zoals verwacht resulteert het toevoegen van MilliQ in het geval van CaO en cement en het toevoegen van de bindmiddeloplossing in het geval van CMC en PVA in een daling van het vaste stofgehalte direct na pelleteren.

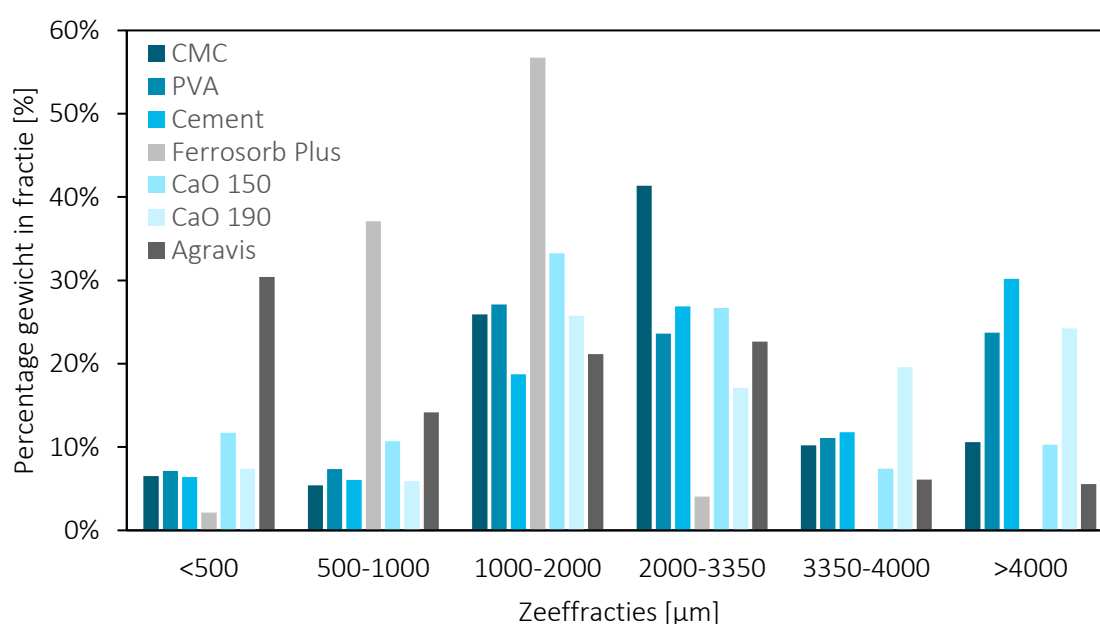
Tabel 23 De vaste stofgehalten voor en na pelleteren van het waterijzermengsel met CaO, cement, PVA en CMC

Bindmiddel	Concentratie (% ten opzichte van vaste stof)	Vast stofgehalte voor pelleteren (%)	Vast stofgehalte na pelleteren (%)
CaO	3	51,06	47,13
(Portland) cement	10	N.B.	47,92
PVA (<1% opl.)	1-2	55,36	47,67
CMC (1% opl.)	1-2	57,12	49,56

Zeefcurve & slijt- en slijtagesterkte van pellets uit pelleteerexperimenten

Zeefcurve

De verkregen zeeffracties in Figuur 31 laten zien dat van de pellets geproduceerd in het pelleteerexperiment met verschillende bindmiddelen (CaO, cement, CMC en PVA) de CaO-pellets uitgehard in de autoclaaf bij 150°C het meest gevoelig zijn voor het vormen van stof door de frictie tijdens het zeven. 11,7% van het gewicht gaat verloren aan de <500 µm fractie. De pellets gemaakt met PVA, CMC, cement en de CaO-pellets welke uitgehard werden in de autoclaaf bij 190°C resulteerde in een verlies tussen de 6,4% en 7,4%. Deze pellets lijken dus niet heel gevoelig voor het vormen van stof wanneer ze een milde vorm van frictie ondervinden. De Agravis pellets (referentie uit voorgaand onderzoek, [2]) vormde veruit het meeste stof. 30,4% van het gewicht ging tijdens automatisch zeven verloren aan de >500 µm fractie. Ferrosorp+, het referentie materiaal, is het minst gevoelig voor de frictie tijdens automatisch zeven. Slechts 2,1% van het gewicht gaat verloren aan stofvorming. Op basis van deze zeeffracties zijn de in de pelleteerexperimenten gevormde pellets iets gevoeliger voor stofvorming onder milde frictie dan het referentie materiaal Ferrosorp+.



Figuur 31 Grootteverdeling van de verschillende pellets. Ter referentie zijn ook Ferrosorp+ pellets en Agravis pellets gezeefd.

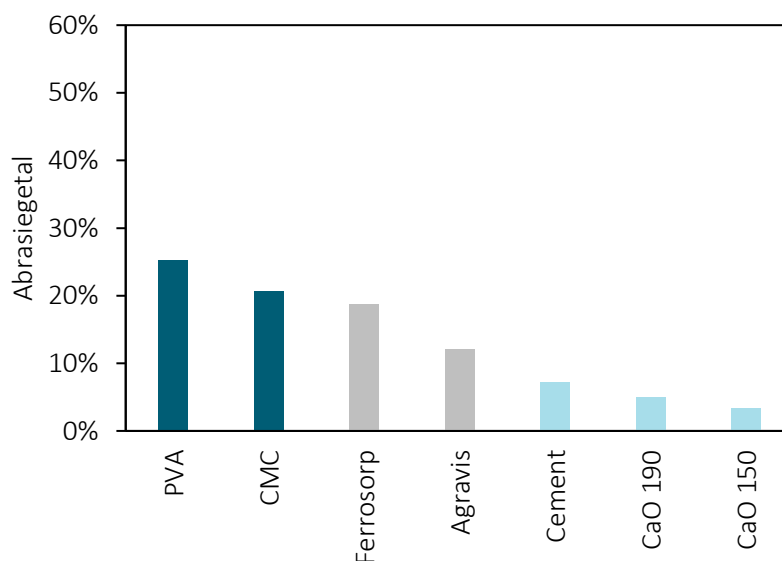
Slijt- en slijtagesterkte van de pellets uit pelleteerexperimenten

De mechanische stabiliteit (druk bij het breken van een pellet) van de verschillende cilindrische proefstukjes is weergegeven in Tabel 24. De splijtsterkte van Agravis pellets met een gemiddelde diameter van 5,7 mm was ter referentie ook gemeten en bedroeg 0,2 N/mm². Er zijn nog geen eisen vastgesteld voor de pellets, maar de gemeten splijtsterktes lijken vrij laag. CaO lijkt in elk geval geen geschikt bindmiddel voor de pellets.

Tabel 24 Resultaten van de dichtheid- en sterktemetingen van de proefstukjes gemaakt van het waterijzermengsel met verschillende bindmiddelen gemeten door IBR.

Bindmiddel	Dichtheid (g/L)	Sterkte (N/mm ²)
Geen bindmiddel	1216	0,09
CaO, 150°C	1304	0,08
CaO, 190°C	1519	0,17
(Portland) cement	1648	0,48
PVA (<1% opl.)	1211	0,14
CMC (1% opl.)	1200	0,23

Het is echter de vraag of dit type test geschikt is voor het vaststellen van de sterkte van de pellets. Voor actieve kool wordt een abrasietest uitgevoerd. Onze pellets zijn door Chemviron volgens dit voorschrift getest. Bij actieve kool moet de stabiliteit ongeveer 80 - 85 % bedragen, bij drinkwater wordt een waarde van minstens 65 % aangehouden, om te voorkomen dat de kool verpulvert in drinkwater. De eerste resultaten met PVA zagen er gunstig uit, zoals weergegeven in Figuur 32.



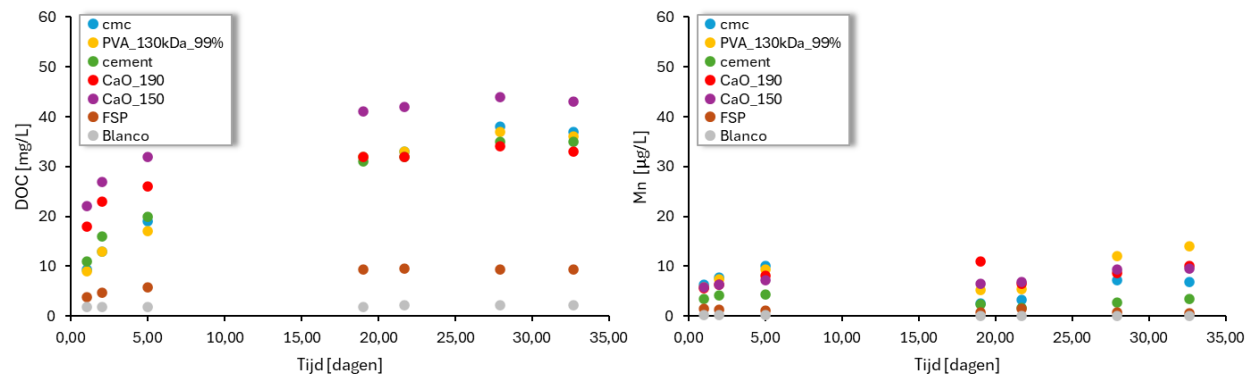
Figuur 32 Abrasiegetallen van verschillende ijzer(hydr)oxide pellets. Voor de metingen van de abrasiegetallen is de 1-2 mm fractie gebruikt.

Volgens deze meting geven pellets met PVA en CMC als bindmiddel een iets sterkere pellet dan het commerciële Ferrosorp+, dat als referentiemateriaal is gebruikt. Voor CMC is het verschil met de referentie erg klein, enkele procenten. Cement en CaO lijken niet tot bruikbare pellets te leiden. In alle gevallen is de sterkte echter beduidend lager dan 60 %, wat voor actieve kool niet als acceptabel wordt beschouwd. Ferrosorp wordt echter commercieel toegepast, dus blijktbaar zijn voor het beoogde type toepassingen lagere sterktes acceptabel. Bij deze metingen moet wel worden opgemerkt dat ze allemaal slechts één keer zijn uitgevoerd, en dat niet bekend is hoe reproduceerbaar de pelletkwaliteit en de metingen waren.

Adsorptie-experimenten van de pellets uit pelleteerexperimenten

De pH verandering in de tijd voor de incubatie van de adsorptie-isothermen is gegeven in Bijlage V. De pH blijft vrij constant over de tijd. Enkel voor pellets gebonden met cement en de Ferrosorp korrels is er een kleine toename in de pH te zien. Cement reageert erg basisch wat gepaard gaat met een verhoging van de pH, zie ook Paragraaf 2.2.1.

Ook DOC (dissolved organic carbon) en mangaan zijn gemeten in de tijd, zie Figuur 33. De pellets op basis van waterijzer resulteren in significant meer DOC-uitloging dan het commerciële Ferrosorp. De DOC-uitloging neemt toe met de tijd maar lijkt te stabiliseren na ongeveer 22 dagen. Uit Figuur 33 blijkt dat de met cement gebonden pellets het minste mangaan uitlogten, maar dat bij gebruik van PVA de hoogste mangaanconcentratie in het water gevonden wordt. Ook blijkt duidelijk dat de uitloging plaatsvindt over een periode van meerdere weken.



Figuur 33 Links: DOC uitloging over de tijd. Rechts: mangaan uitloging over de tijd.

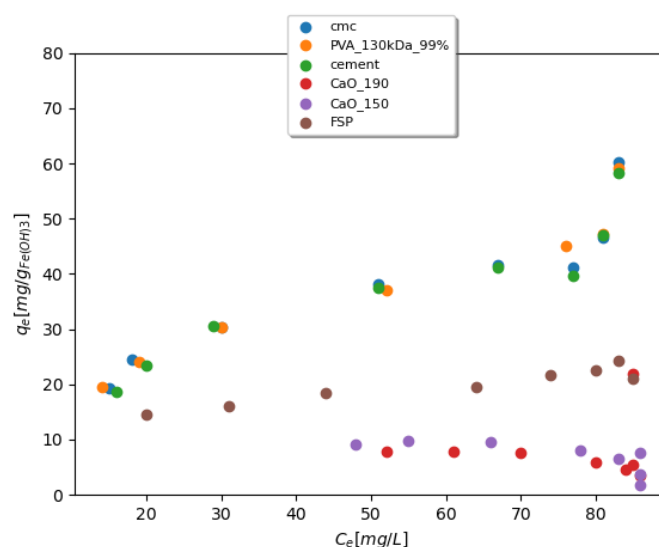
Adsorptie van ortho-fosfaat

De adsorptie-isothermen verkregen voor de ortho-fosfaat adsorptie (PO_4) van pellets gemaakt met verschillende bindmiddelen (CaO, cement, CMC en PVA) zijn weergegeven in Figuur 34. De y-as geeft de PO_4 -opname in mg per g ijzer(hydr)oxide ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) in de pellets en de x-as de gemeten evenwichtsconcentratie in mg PO_4 per L. De PO_4 -opname wordt berekend aan de hand van de PO_4 -startconcentratie, de PO_4 -evenwichtsconcentratie en de pelletloading, zie Bijlage VI. Om de opname in mg PO_4 per g $\text{Fe}(\text{OH})_3$ te bepalen is het gedoseerde gewicht aan pelletmateriaal vermenigvuldigd met de droogstofgehaltes en de fractie aan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in gedroogd slib (zie Tabel 25).

Tabel 25 Droogstofgehalte van de pellets en $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -gehalte van het droogstof in het slib

Bindmiddel	Droogstofgehalte pellets voor adsorptie-experimenten (%)	$\text{Fe}(\text{OH})_3$ -gehalte in het slib (%) (zie Samenstelling slib)
CaO, 150°C	92,9	71,6
CaO, 190°C	95,9	71,6
(Portland) cement	82,6	71,6
PVA-130kDa/99% (<1% opl.)	81,5	71,6
CMC-BP36 (1% opl.)	81,2	71,6
Ferrosorp (FSP)	89,7	80,0

De korrels gepelleteerd met cement, CMC en PVA resulteerden in vergelijkbare fosfaat adsorptie-isothermen welke beduidend hoger liggen dan de fosfaat adsorptie-isotherm van de commerciële referentie (Ferrosorp), wat een hogere fosfaatadsorptiecapaciteit impliceert deze pellets t.o.v Ferrosorp. De korrels gepelleteerd met CaO resulteerde ongeacht de gebruikte autoclaaf temperatuur in lager gelegen adsorptie-isothermen en dus in minder fosfaatadsorptie dan Ferrosorp. Deze verminderde adsorptiecapaciteit komt waarschijnlijk door het autoclaveren. Uit de optimalisatiestudie beschreven in het stagerapport 'From residual iron sludge to granular phosphate adsorbents: an optimisation study' is gebleken dat door ijzerslib met hoge temperaturen (>300°C) te behandelen er een omzetting van ijzerhydroxide naar ijzeroxide plaatsvindt wat resulteert in een verminderde ortho-fosfaat adsorptie. Ook wanneer het ijzerrijke slib werd behandeld bij 107°C was er al een afname in de adsorptiecapaciteit waarneembaar [24]. De hoge temperaturen bij autoclaveren hebben dus waarschijnlijk de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ fase omgezet in een Fe_2O_3 fase met een verminderde fosfaat adsorptie als resultaat.



Figuur 34 Fosfaat adsorptie-isothermen voor pellets gemaakt met CaO, cement, CMC of PVA als bindmiddel. De adsorptie-isotherm van het commercieel verkrijgbare Ferrosorp

Met de gemeten evenwichtsconcentraties (c_e) bij verschillende pellet-doseringen is de evenwichtsoptname (q_e) in mg PO_4/g pellets en mg PO_4/g $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bepaald. Voor dit laatste is de gedoseerde hoeveelheid pelletmateriaal vermenigvuldigd met het droogstofgehalte van de pellet en de fractie aan $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in gedroogd slib (zie Samenstelling slib).

De PO_4 -opname in mg PO_4 per g pellet en in mg PO_4 per g $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zijn beide samen met de gemeten evenwichtsconcentratie gefit aan het Langmuir en Freundlich model welke verschillende type adsorptie beschrijven. Deze twee modellen en de bijbehorende vergelijkingen zijn beschreven in Bijlage VI. De verkregen Langmuir en Freundlich parameters voor PO_4 -opname in mg PO_4 per g $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zijn samen met de R^2 van de fit gegeven in Tabel 26 en Tabel 27. Deze R^2 geeft aan in hoeverre de data goed beschreven kan worden met het model. De resultaten voor de fosfaatopname per g pellet is gegeven in Bijlage VI samen met de grafieken voor beide modellen.

Tabel 26 Langmuir isotherm parameters voor de fosfaatopname in mg ortho-fosfaat per g ijzer(hydr)oxide

Bindmiddel	q_m (mg $\text{PO}_4^{3-}/\text{g}$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$)	k_L	R^2	R_L	PO_4 -adsorptie t.o.v. Ferrosorp
Ferrosorp	28,0	0,046	0,9609	0,20	-
CaO 150°C	1,8	-0,022	0,3626	-1,12	0,07
CaO 190°C	3,4	-0,030	0,3188	-0,63	0,12
Cement	73,5	0,022	0,8388	0,35	2,6
CMC BP36	71,3	0,025	0,8501	0,32	2,55
PVA 130 kDa 99% hydrolysegraad	77,1	0,022	0,8906	0,34	2,76

Het Langmuir model geeft een maximale adsorptiecapaciteit q_m . Wanneer de adsorptie-data goed beschreven kan worden met het Langmuir model, geeft deze q_m -waarde inzicht in hoeveel fosfaat er theoretisch op de ijzer(hydr)oxide pellets kan adsorberen. Dit hoeft niet te corresponderen met hoeveel fosfaat er in de praktijk op de pellets adsorbeert. Meer inzicht in hoeveel fosfaat er in evenwicht met een fosfaat-houdende oplossing (praktijk-relevante situatie) opgenomen kan worden, wordt verkregen met de kinetiek data (zie 'Kinetiek van de fosfaatadsorptie').

Uit de R^2 -waardes van de lineaire trendlijnen kan geconcludeerd worden dat de fosfaat adsorptie op pellets gemaakt met CaO, cement, CMC of PVA niet goed beschreven kan worden met het Langmuir isotherm model ($R^2 < 0,90$). CaO wordt het minst goed beschreven door het Langmuir isotherm model ($R^2 < 0,36$). De bijbehorende q_m , K_L (Langmuir constante) en R_L waardes zijn dan ook niet betrouwbaar. Voor cement, CMC en PVA ligt de waarde voor R^2 aanzienlijk hoger ($R^2 > 0,83$). De bijbehorende Langmuir parameters kunnen hier wel als indicatie dienen. Enkel de fosfaatadsorptie op Ferrosorp kan accuraat beschreven worden met de Langmuir isotherm model ($R^2 > 0,96$).

De maximale fosfaat adsorptiecapaciteit van Ferrosorp is 28,0 mg PO_4/g $(Fe(OH)_3)$. De pellets gemaakt van waterijzer met cement, CMC of PVA als bindmiddel resulteren in $>2x$ zo grote maximale fosfaat adsorptiecapaciteit (71-77 mg PO_4/g $(Fe(OH)_3)$). Uit de R_L -waardes kan worden opgemaakt dat de adsorptie van fosfaat op Ferrosorp en pellets gemaakt met cement, CMC en PVA als bindmiddel gunstig is. Waterijzerpellets bereid met PVA bindmiddel zijn in staat om 2,76 keer zo veel ortho-fosfaat te adsorberen per g $(Fe(OH)_3)$. Op basis van de fosfaat adsorptie is PVA dus het meest geschikte bindmiddel.

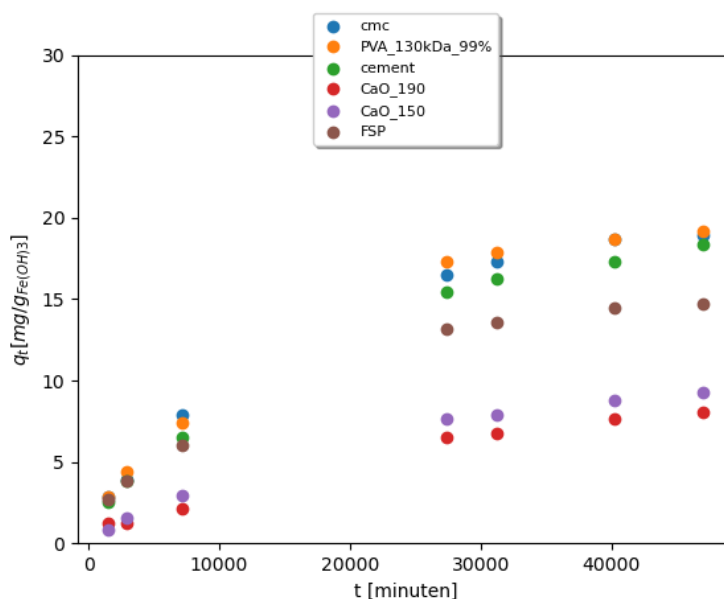
Tabel 27 Freundlich isotherm parameters voor de fosfaat adsorptie per g $(Fe(OH)_3)$

Bindmiddel	R^2	K_F	n
Ferrosorp	0,9260	5,55	3,18
CaO 150°C	0,3618	4246,25	-0,66
CaO 190°C	0,0231	45,90	-2,28
Cement	0,9197	4,53	1,86
CMC BP36	0,9171	5,27	1,98
PVA 130 kDa 99% hydrolysegraad	0,9587	4,94	1,90

De fosfaatadsorptie op pellets gemaakt met cement, CMC en PVA en op Ferrosorp kan goed beschreven worden met het Freundlich isotherm model ($R^2 > 0,91$). Voor pellets met CaO als bindmiddel kan de fosfaat adsorptie niet goed beschreven worden met het Freundlich isotherm model ($R^2 < 0,36$) en de verkregen Freundlich isotherm parameters zijn dan ook niet betrouwbaar. De waardes voor n voor de referentie en de pellets gemaakt met cement, CMC of PVA zijn allemaal groter dan 1 en suggereren dus dat de fosfaat adsorptie gunstig is. Voor pellets met cement, CMC en PVA beschrijft het Freundlich model de adsorptie beter dan het Langmuir model.

Kinetiek van de ortho-fosfaat adsorptie

De ortho-fosfaat adsorptie per gram ijzer(hydr)oxide is ook gevolgd in de tijd, zie Figuur 35. Cement, CMC, PVA en resulteerden in een vergelijkbare fosfaatadsorptiekinetiek. De fosfaatadsorptiekinetiek-curve van Ferrosorp heeft een vergelijkbaar verloop maar ligt lager. Dit correspondeert met de lagere fosfaatadsorptiecapaciteit van Ferrosorp (28,0 mg PO₄/g Fe(OH)₃ t.o.v. 71-77 mg PO₄/g Fe(OH)₃). Ook in de kinetiekdata is terug te zien dat pellets bereid met CaO minder geschikt zijn voor het adsorberen van fosfaat. De ortho-fosfaat opname op tijd t is aanzienlijk lager voor CaO dan voor de pellets gemaakt met de andere bindmiddelen en de referentie. Uit de curves in Figuur 35 blijkt dat de fosfaatadsorptie na ongeveer 33 dagen nog niet geheel in evenwicht is. Echter lijkt het plateau wel al ingezet, wat suggereert dat de fosfaatadsorptie zich dicht bij het evenwicht bevindt.



Figuur 35 Kinetiek van de fosfaat adsorptie

De kinetiek data is gefit aan het pseudo tweede orde (PSO) kinetiek model, zie Bijlage VII voor de vergelijking die bij dit model hoort, de verkregen grafieken en de parameters voor de ortho-fosfaatopname in mg PO₄ per gram pellets. Dit model geeft de pseudo tweede orde snelheidsconstante (k_2) en de adsorptiecapaciteit in evenwicht (q_e), hoeveel ortho-fosfaat er in evenwicht wordt opgenomen door de pellets. Dit is voor praktijk-toepassingen een relevantere parameter dan de maximale adsorptiecapaciteit. De berekende q_e en k_2 waarden voor ortho-fosfaat opname in mg PO₄ per gram Fe(OH)₃ zijn gegeven in Tabel 28.

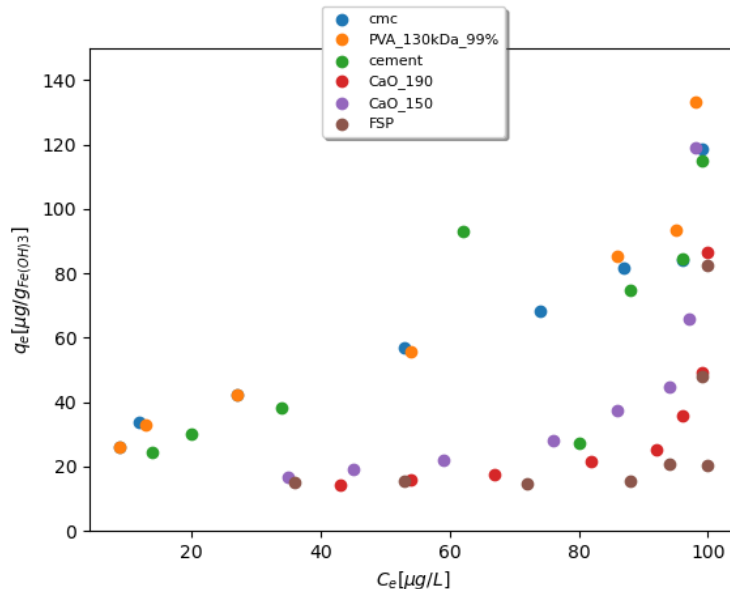
Tabel 28 Pseudo tweede orde kinetiek model parameters voor de ortho-fosfaatopname per gram Fe(OH)₃

	q_e (mg PO ₄ ³⁻ /g Fe(OH) ₃)	k_2	R ²
Ferrosorp	18,3	4,93E-06	0,9894
CaO 150°C	14,2	2,81E-06	0,9943
CaO 190°C	11,7	3,82E-06	0,9124
Cement	24,3	2,61E-06	0,9872
CMC BP36	24,8	2,90E-06	0,9943
PVA 130 kDa 99% hydrolysegraad	25,1	2,93E-06	0,9899

De fosfaatadsorptiekinetiek voor pellets gebonden met verschillende bindmiddelen kan goed beschreven worden met het pseudo tweede orde kinetiek model aangezien $R^2 > 0,91$ voor alle geteste bindmiddelen. CaO-gebaseerde pellets hebben de laagste evenwichtsoptname en zijn dus niet geschikt. Cement, CMC en PVA geven vergelijkbare evenwichtsoptnames, tussen de 24 en 25 mg/g. Dit is 1,4x de evenwichtsoptname van Ferrosorp. Op basis van de PSO resultaten kunnen waterijzerpellets met cement, CMC of PVA als bindmiddel meer ortho-fosfaat opnemen onder praktijk-relevante condities dan Ferrosorp.

Adsorptie van arseen (As (V))

Figuur 36 geeft de adsorptie-isothermen voor arseen. De isothermen van adsorbens op basis van waterijzer liggen hoger dan die van het commerciële Ferrosorp, behalve voor CaO geautoclaveerd bij 190°C. Cement, CMC en PVA lijken het beste te presteren in de adsorptie van arseen. Deze bindmiddelen zorgden ook voor de meeste fosfaat adsorptie, en lijken dus het meest geschikt. De adsorptie-isotherm van cement bevat een uitschieter.



Figuur 36 Adsorptie-isothermen voor de adsorptie van arseen (in mg PO₄ per gram Fe(OH)₃).

De berekende Langmuir en Freundlich parameters voor arseenopname in μg As per g Fe(OH)₃ zijn gegeven in Tabel 29 en Tabel 30, de grafieken en parameters voor As-opname in μg As/g pellets is gegeven in Bijlage VI. Voor alle geteste adsorbens geldt R²<0,78. Het Langmuir isotherm model is dus niet in staat om de verkregen adsorptie data accuraat te beschrijven. Enkel voor CMC en PVA is geldt R²>0,67. De q_m-waardes voor deze bindmiddelen geven hierdoor slechts een ruwe, niet zeer betrouwbare indicatie voor de maximale adsorptiecapaciteit. PVA-gebaseerde pellets lijken een iets hogere arseenadsorptiecapaciteit te hebben dan CMC-gebaseerde pellets. Voor de andere bindmiddelen is de R² te laag om iets te kunnen zeggen over de adsorptiecapaciteit.

Tabel 29 Langmuir parameters voor de arseenopname in μg As per g Fe(OH)₃

	q _m (μg As/g Fe(OH) ₃)	k _L	R ²	R _L
Ferrosorp	157,1	0,0020	0,0093	0,82
CaO 150°C	-73,6	-0,0044	0,2755	1,88
CaO 190°C	-45,8	-0,0047	0,2584	1,98
Cement	109,4	0,017	0,1715	0,36
CMC BP36	131,5	0,021	0,7796	0,31
PVA 130 kDa 99% hydrolysegraad	165,7	0,015	0,6726	0,38

Tabel 30 Freundlich parameters voor de arseenopname in μg As per g Fe(OH)₃

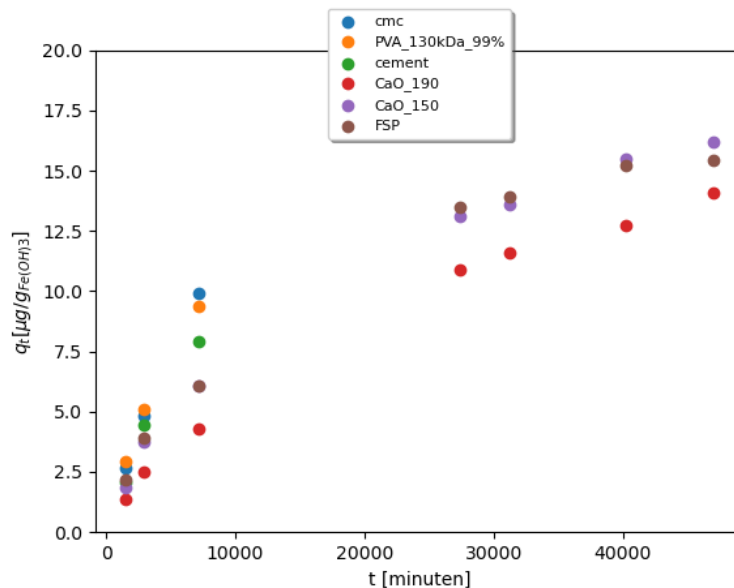
Bindmiddel	R ²	K _F	n
Ferrosorp	0,2950	0,41	1,07
CaO 150°C	0,7185	0,073	0,68
CaO 190°C	0,6552	0,028	0,63
Cement	0,5515	4,84	1,65
CMC BP36	0,9273	8,52	1,96
PVA 130 kDa 99% hydrolysegraad	0,9209	7,06	1,74

De R²-waarden verkregen voor het Freundlich isotherm model zijn voor elk bindmiddel hoger dan die van het Langmuir isotherm model. Het Freundlich model beschrijft de adsorptie van arseen op de ijzerhydroxide pellets dus

beter. Echter, alleen voor CMC en PVA geldt $R^2 > 0,9$. De arseen-adsorptie op pellets bereid met cement en CaO kan dus met zowel het Langmuir als Freundlich model niet accuraat beschreven worden. Voor de pellets gemaakt met CMC of PVA is $n > 1$ wat indiceert dat de arseen adsorptie gunstig is.

Kinetiek van de arseen (As(V)) adsorptie

De arseenopname per gram $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in de tijd is weergegeven in Figuur 37. De kinetiek is vergelijkbaar voor alle pellets behalve CaO geautoclaveerd bij 190°C. Deze pellets vertonen een langzamere arseenopname. De lagere adsorptie-isotherm en langzamere arseenopname maakt CaO een minder geschikt bindmiddel voor het pelletteren van waterijzer t.o.v. cement, CMC en PVA in het kader van arseenverwijdering.



Figuur 37 Kinetiek van de arseen adsorptie. De arseenopname op tijd t is gegeven in μg arseen per g $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aanwezig in de pellets.

Tabel 31 geeft de PSO parameters voor de arseenopname in μg As per g $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in de pellets. De PSO parameters voor de opname in μg As per g pellets zijn gegeven in Bijlage VII, samen met de grafieken. Het PSO model beschrijft de kinetiek van de arseen adsorptie voor alle geteste bindmiddelen en de referentie accuraat ($R^2 > 0,9$). Voor de arseen adsorptie is een verschil te zien in de q_e waarden voor pellets gebonden met cement, CMC en PVA ten opzichte van de referentie. De pellets op basis van waterijzer en cement, CMC of PVA als bindmiddelen resulteren in 1,75x hogere evenwichtsoptname, 35 $\mu\text{g}/\text{g}$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in plaats van ~ 20 $\mu\text{g}/\text{g}$ $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Ook op het gebied van As(V) adsorptie lijken cement, CMC en PVA dus zeer geschikte bindmiddelen voor het maken van adsorbens op basis van waterijzer met een vergelijkbare of grotere adsorptiecapaciteit dan het commerciële Ferrosorp.

Tabel 31 PSO parameters voor de arseenopname in μg arseen per g $\text{Fe}(\text{OH})_3$ aanwezig in de pellets

	q_e (μg As / g $\text{Fe}(\text{OH})_3$)	K_2 (min^{-1})	R^2
Ferrosorp	19,9	3,79E-06	0,9930
CaO 150°C	21,2	2,99E-06	0,9921
CaO 190°C	20,2	2,18E-06	0,9849
Cement	34,7	1,30E-06	0,9936
CMC BP36	35,8	1,52E-06	0,9995
PVA 130 kDa 99% hydrolysegraad	36,0	1,56E-06	0,9932

Conclusies

De belangrijkste conclusies volgend uit de experimenten met CaO, cement, CMC en PVA als bindmiddel voor het pelleteren van een waterijzermengsel (80% Spannenburg slib, 10% Huijbergen slib, 10% Ossendrecht slib) zijn:

- Het gedroogde slib moet een droogstofgehalte $\geq 37\%$ hebben om tot een goed pelleteerbaar mengsel te komen met CaO, cement, CMC of PVA als bindmiddel (screeningexperimenten).
- Een slibmengsel met $>40\%$ droogstofgehalte in combinatie met de verschillende geteste bindmiddelen resulteert in relatief slijtvaste pellets gevormd worden (6,4-11,7% gewichtsverlies door automatisch zeven)
- PVA en CMC lijken de meest geschikte bindmiddelen, met abrasiegetallen hoger dan de commerciële referentie Ferrosorp. Op dit moment in het onderzoek was het nog niet bekend hoe reproduceerbaar de abrasiemetingen zijn voor de pellets.
- CaO is op basis van fosfaat adsorptie geen geschikt bindmiddel. Met 11,7-14,2 mg $\text{PO}_4/\text{g Fe(OH)}_3$ is de ortho-fosfaat evenwichtsopname lager dan die van Ferrosorp ($q_e=18,3$ mg $\text{PO}_4/\text{g Fe(OH)}_3$), hoogstwaarschijnlijk door de hoge autoclaaftemperatuur.
- Cement, CMC en PVA zijn geschikte bindmiddelen om waterijzerpellets te produceren op basis van absorptiecapaciteit. Met fosfaat evenwichtsopnames tussen 24-25 mg PO_4 per g Fe(OH)_3 en maximale fosfaatadsorptiecapaciteiten van 71-77 mg $\text{PO}_4/\text{g Fe(OH)}_3$ presteren deze pellets significant beter dan Ferrosorp ($q_e=18$ mg $\text{PO}_4/\text{g Fe(OH)}_3$ en $q_m=28$ mg $\text{PO}_4/\text{g Fe(OH)}_3$). Ook de arseen evenwichtsopname is hoger dan voor Ferrosorp: 34-36 $\mu\text{g As/g Fe(OH)}_3$ t.o.v. 20 $\mu\text{g As/g Fe(OH)}_3$.

Uit de experimenten in deze brede screening met verschillende bindmiddelen volgt dat **CMC** en **PVA** het best presteren op zowel sterkte (slijtvastheid) als adsorptiecapaciteit (ortho-fosfaat en arseen).

II Pelleteerexperimenten met verschillende type CMC en PVA

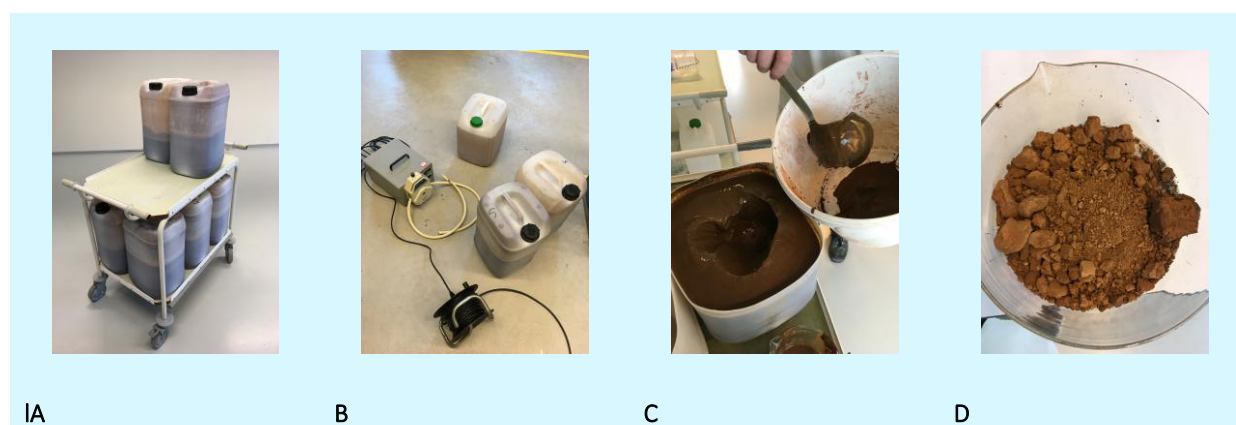
Uit de brede bindmiddelscreening volgde dat CMC en PVA de beste sterkte gaven op basis van de indicatieve sterktemeting. Daarnaast was de ortho-fosfaat en arseen adsorptiecapaciteit van de waterijzerpellets met CMC en PVA hoger dan die van Ferrosorp. Vanwege de hogere sterkte en adsorptiecapaciteit is ervoor gekozen te focussen op CMC en PVA als bindmiddel. In dit hoofdstuk zijn de vervolggexperimenten beschreven waar gekeken is naar verschillende CMC- en PVA-varianten: CMC-BP35, CMC-BP37 en PVA met verschillend molecuulgewicht (41 kDa, 130 kDa, 146-186 kDa) en hydrolysegraad (87-89%, 98-99%, 99+%). Met deze specifieke optimalisatie is getracht de sterkte van de pellets te optimaliseren.

II.1 Uitvoering pelleteerexperimenten

Naar aanleiding van de resultaten van de pelleteerexperimenten met verschillende bindmiddelen zijn er een zestal pelleteertesten uitgevoerd bij IBR Consult B.V. met verschillende type CMC en PVA. Hiervoor is dezelfde apparatuur gebruikt als weergegeven in Hoofdstuk I.1.

Samenstelling slibmengsel

Voor de pellets bereid met een CMC bindmiddel is het slibmengsel uit Sectie I.1 gebruikt. De pellets bereid met verschillende type PVA bindmiddelen zijn met 100% Vitens Spannenburg slib gemaakt. Dit slib moet eveneens ingedikt worden voordat het gepelleteerd kan worden. Het slib kon eerst bezinken waarna de bovenstaande waterlaag afgepompt werd. Het ingedikte slib werd vervolgens gedroogd bij 60°C voor 48-60 uur totdat een droog stof percentage van circa 60% bereikt werd (Figuur 38).



Figuur 38 Voorbehandeling slib. A: uitzakken van waterijzer. B: afpompen van bovenste waterlaag. C: ingedikte slib. D: ingedikte slib welke gedroogd is in een lage temperatuur oven bij 60°C voor 48-60 uur.

Bindmiddelen

De volgende bindmiddelen zijn in dit deel van de studie toegepast:

- CMC: Carboxyl Methyl Cellulose (Nouryon BP35 Depramin C, viscositeit van 210 mPa*s)
Carboxyl Methyl Cellulose (Nouryon BP37 Peridur 12H, viscositeit 1512 mPa*s)
- PVA: Poly-Vinyl Alcohol (Sigma Aldrich CAS: 9002-89-5, type 363138 (molecuulgewicht van 41 kDa en 98-99% hydrolysegraad). Deze PVA wordt afgekort naar PVA-41kDa/99%.
Poly-Vinyl Alcohol (Sigma Aldrich CAS: 9002-89-5, type 563900 (molecuulgewicht van 130 kDa en 99%+ hydrolysegraad). Deze PVA wordt afgekort naar PVA-130kDa/99%.

Poly-Vinyl Alcohol (Sigma Aldrich CAS: 9002-89-5, type 363103 (molecuulgewicht van 146-186 kDa en 87%-89% hydrolysegraad). Deze PVA wordt afgekort naar PVA-166kDa/88%

Poly-Vinyl Alcohol (Sigma Aldrich CAS: 9002-89-5, type 363065 (molecuulgewicht van 146-186 kDa en 99%+ hydrolysegraad). Deze PVA wordt afgekort naar PVA-166kDa/99%.

De 1% CMC oplossingen en <1% PVA oplossing werden bereid zoals reeds beschreven in Hoofdstuk I.I. Ook hier geldt niet bekend is wat de daadwerkelijke PVA-concentratie in de oplossing is, alleen dat deze onderverzadigd is.

Pelleteerexperimenten

De pelleteerexperimenten zijn uitgevoerd bij IBR Consult B.V, zie Sectie I.I voor de gebruikte apparatuur. Tijdens het pelletieren werden de CMC en PVA oplossing op de schotel gespreid met behulp van de vernevelaar weergegeven in Figuur 39. De gebruikte hoeveelheden gedroogd waterijzer en bindmiddeloplossing is gegeven in Tabel 32. De pellets gevormd met CMC werden vervolgens circa 140 uur (6 dagen) gedroogd aan de lucht bij KWR en gezeefd tot de gewenste fracties (0,5-1 mm, 1-2 mm, 2-4 mm).



Figuur 39 De vernevelaar welke gebruikt is tijdens het pelletieren voor het toevoegen van bindmiddeloplossing

Tabel 32 Pelleteerexperiment met verschillende type CMC en PVA. SP staat voor Spannenburg, OS voor Ossendrecht en HU voor Huijbergen.

Bindmiddel	Getest slib	Hoeveelheid gedroogd waterijzer (kg)	Hoeveelheid bindmiddeloplossing toegevoegd (kg)	Hoeveelheid bindmiddeloplossing per kg gedroogd waterijzer (kg/kg)	Oplossing verzadigd/ 100% opgelost?
CMC-BP35	80% SP, 10% OS, 10% HU	3,4	0,8364	0,246	100%
CMC-BP37	80% SP, 10% OS, 10% HU	3,4	1,0274	0,302	100%
PVA-166kDa/88%	100% SP	5,0	0,8645	0,173	Bijna geheel opgelost
PVA-166kDa/99%	100% SP	5,0	0,8081	0,162	Verzadigd, niet volledig opgelost
PVA-41kDa/99%	100% SP	5,0	1,2403	0,248	Verzadigd, niet volledig opgelost
PVA-130kDa/99%	100% SP	5,0	1,6490	0,330	Verzadigd, niet volledig opgelost

II.II Vries-dooi experimenten, sterktemetingen en adsorptie-isothermen

Vries-dooi experimenten

De sterkte van de pellets bereid met PVA-bindmiddeloplossing kan mogelijk vergroot worden door een vries-dooi behandeling uit te voeren, zie Paragraaf 2.2.2. Om de invloed van de vries-dooi behandeling te onderzoeken is voor elk type PVA een deel van het gepelleteerd materiaal behandeld met een vries-dooi behandeling. Deze behandeling bestaat uit vijf achtereenvolgende vries-dooi cycli bij respectievelijk -20°C en 30°C. Vervolgens worden de pellets gedroogd aan de lucht door deze uit te spreiden over de labtafels bij KWR. Met automatisch zeven zoals beschreven in Sectie I.II wordt de 1-2 mm fractie verkregen. Indien nodig werden de pellets bij Chemvicon verder gedroogd voor het uitvoeren van de abrasiemetingen. Het andere deel van het gepelleteerde materiaal werd direct, zonder vries-dooi behandeling, uitgespreid en aan de lucht gedroogd voor 120 uur. Het overzicht van de verschillende samples is gegeven in Tabel 33.

Tabel 33 Overzicht aan samples na de vries-dooi experimenten. FT geeft aan dat de samples behandeld zijn met de vries-dooi behandeling

Sample	Vries-dooi behandeling	Tijd gedroogd aan de lucht (uren)
PVA-41kDa/99%	nee	120
PVA-41kDa/99%-FT	ja	24 (KWR) + 72 (Chemvicon)
PVA-130kDa/99%	nee	120
PVA-130kDa/99%-FT	ja	24 (KWR) + 72 (Chemvicon)
PVA-166kDa/88%	nee	120
PVA-166kDa/88%-FT	ja	24 (KWR) + 72 (Chemvicon)
PVA-166kDa/99%	nee	120
PVA-166kDa/99%-FT	ja	24 (KWR) + 72 (Chemvicon)

Abrasietesten, compressiesterktemeting en adsorptie-isothermen

Abrasietesten werden uitgevoerd door Chemvicon voor alle samples (zie Sectie I.II). Daarnaast is van een deel van de pellets later in het project ook de compressiesterkte gemeten door IAB Weimar zoals beschreven in Sectie III.II. Adsorptie-experimenten werden uitgevoerd met een selectie aan samples op basis van de abrasiegetallen van de pellets. Deze selectie bestaat uit PVA-166kDa/88%, PVA-166kDa/88%-FT, PVA-166kDa/99% en PVA-166kDa/99%-FT. De uitgebreide experimentele methode voor de adsorptie-experiment kan teruggevonden worden in Bijlage IV. De fosfaatevenwichtsofname werd bepaald bij 8 pellet-doseringen: 0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,6; 3,2; 4,8 en 6,4 g/L. De experimenten werden uitgevoerd in Ca-vrij water met 85 mg/L fosfaat en 100 µg/L As(V)). De kinetiek van de adsorptie bij 6,4 g/L-dosering werd in de tijd gevolgd. Monsters werden genomen na 1, 2, 5, 19, 22, 28 en 33 dagen. Voor zowel de abrasietesten en compressiesterktemetingen als de adsorptie-isothermen is de 1-2 mm fractie van de pellets gebruikt zodat de pelletgrootte niet van invloed is op de resultaten.

II.III Resultaten en discussie

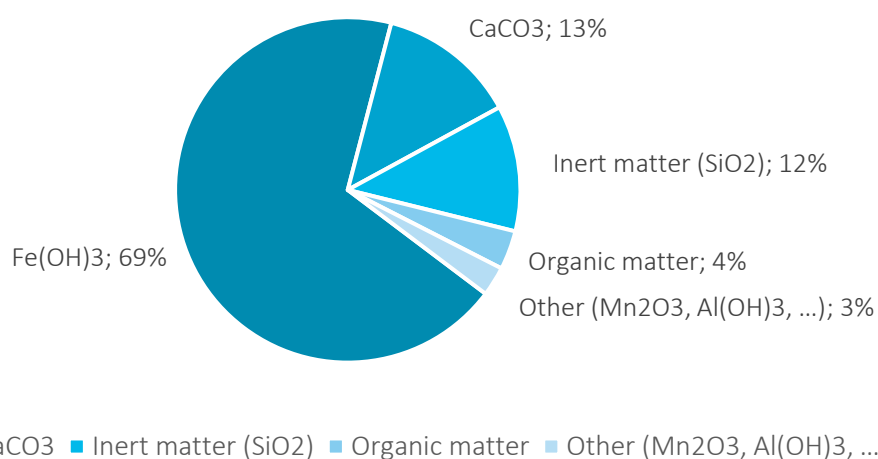
Samenstelling slib

De experimenten met verschillende type CMC zijn uitgevoerd met het 80% Spannenburg, 10% Ossendrecht en 10% Huijbergen slibmengsel. De samenstelling van dit mengsel is gegeven in Sectie I.III. De experimenten met verschillende type PVA bindmiddelen zijn uitgevoerd met 100% Vitens Spannenburg slib. De samenstelling van dit slib, op basis van informatie van AquaMinerals, is gegeven in Tabel 34 en Figuur 40. Deze overgang van het slibmengsel naar 100% Spannenburg is gemaakt op verzoek van Vitens.

Tabel 34 Samenstelling 100% Vitens Spannenburg slib

sElement	Gehalte
Al (mg/kg ds)	240
As (ppm)	4
Ba (ppm)	1250
Cd (ppm)	<0,2
Ca (mg/kg ds)	52000
Cr (ppm)	10
P2O5 (mg/kg ds)	24500
Fe (mg/kg ds)	360000
Co (mg/kg ds)	<3,0
Cu (ppm)	<5,0
Hg (ppm)	<0,05
Pb (ppm)	<10
Mg (mg/kg ds)	1015
Mn (mg/kg ds)	3550
Mo (ppm)	<1,5
Ni (ppm)	<4,0
Zn (ppm)	20

Het 100% Spannenburg slib heeft een iets lager $\text{Fe}(\text{OH})_3$ gehalte dan het slibmengsel van 80% Spannenburg slib, 10% Ossendrecht slib en 10% Huijbergen slib: 69% $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in plaats van 72%. Daarnaast bevat het iets meer CaCO_3 en SiO_2 . Het 100% Spannenburg slib heeft CaCO_3 en SiO_2 gehaltes van 13% en 12%, respectievelijk. Het slibmengsel bevat 11% CaCO_3 en 10% SiO_2 . Het gehalte aan organisch materiaal is gelijk in beide gevallen.



Figuur 40 Overzicht samenstelling van het vaste stof van 100% Vitens Spannenburg-slib

Pelleteerexperimenten

De vaste stofgehaltes voor en na het pelletieren zijn gegeven in Tabel 35. Pelletieren met CMC resulteert in lagere vaste stofgehaltes na het pelletiseren dan pelletieren met PVA. De hoeveelheid bindmiddel toegevoegd per kg gedroogd slib is wel vergelijkbaar met PVA-41kDa/99% en PVA-130kDa/99%. Mogelijk zorgt pelletieren met minder gedroogd slib voor meer vocht opname uit de lucht, wat de lagere vaste stofgehaltes na pelletieren voor CMC zou kunnen verklaren.

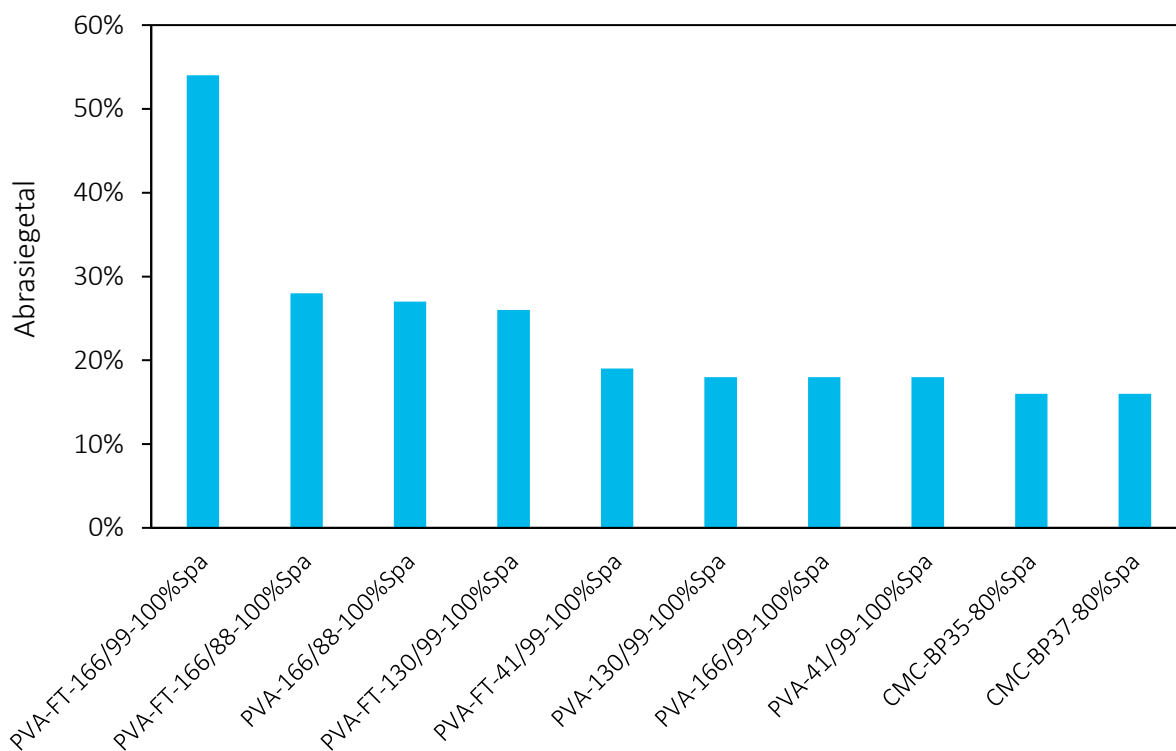
Tabel 35 Vaste stofgehaltes voor en na het pelletieren

Bindmiddel	Vast stofgehalte voor pelletieren (%)	Vast stofgehalte na pelletieren (%)
------------	---------------------------------------	-------------------------------------

CMC-BP35	59,9	46,3
CMC-BP37	62,3	45,5
PVA-166kDa/88%	59,3	52,3
PVA-166kDa/99%	62,2	52,3
PVA-41kDa/99%	65,2	54,2
PVA-130kDa/99%	69,7	58,8

Slijtagesterkte van pellets bereid met verschillende type CMC en PVA

De abrasiegetallen voor de pellets gevormd met verschillende type CMC (BP35 en BP37) en het slibmengsel bestaande uit 80% Spannenburg, 10% Ossendrecht en 10% Huijbergen zijn gegeven in Figuur 41. Ook de abrasiegetallen van pellets bereid uit 100% Spannenburg slib met verschillende PVA-bindmiddelen (gemiddeld molecuulgewicht van 41 kDa, 130 kDa of 166 kDa waar voor 166 kDa ook nog onderscheid is gemaakt tussen 88%- en 99%-hydrolysegraad) zijn hier gegeven. Uit later onderzoek (Sectie III.III) is gebleken dat abrasiemetingen enkel eerlijk vergeleken kunnen worden binnen dezelfde abrasietestrun. Deze metingen kunnen dus niet met het commerciële Ferrosorp vergeleken worden.



Figuur 41 Abrasiegetallen voor pellets gemaakt met verschillende type CMC en PVA. Voor deze metingen is de 1-2 mm fractie gebruikt. Het eerste deel van de samplenaam geeft het bindmiddel aan (PVA of CMC). FT geeft pellets met vries-dooi behandeling aan. De getallen die volgen voor PVA-samples geven het gemiddeld molecuulgewicht aan, gevolgd door de hydrolysegraad. Het laatste deel van de samplenaam geeft het slibmengsel aan, 100% Spannenburg of 80% Spannenburg met 10% Ossendrecht en 10% Huijbergen.

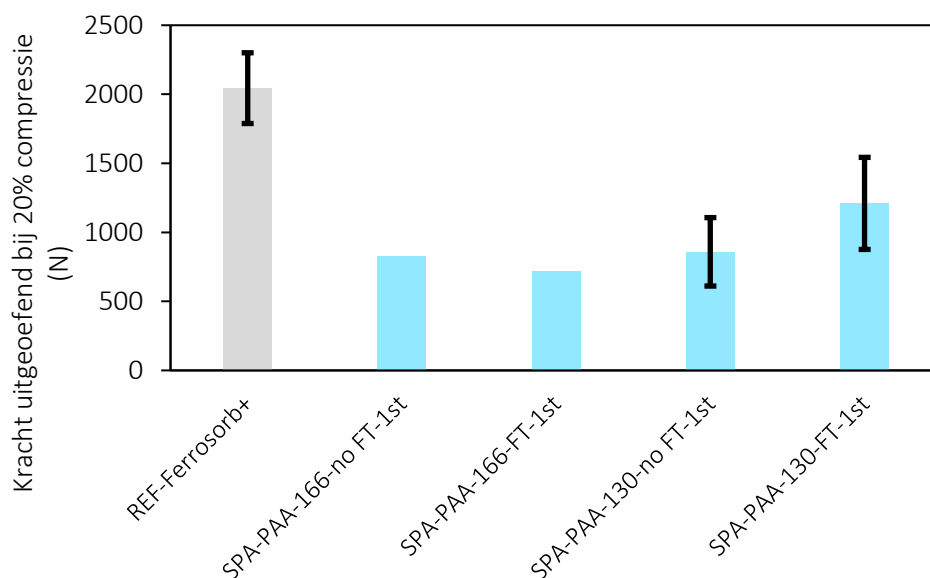
Ongeacht het type CMC-bindmiddel resulteerden CMC gebonden pellets in een abrasiegetal van 16% op basis van deze enkele, indicatieve meting. Wanneer PVA als bindmiddel werd gebruikt, werd een abrasiegetal vergelijkbaar met CMC of hoger gemeten in de abrasiemeting. Over het algemeen lijkt PVA-166kDa te resulteren in de meest sterke pellets. Voor deze pellets is een abrasiegetal van 54% gemeten t.o.v. 16-28% voor de andere pellets.

Op basis van deze abrasiemeting lijkt de vries-dooi behandeling een positief effect te hebben op de sterkte wanneer PVA met een hoge hydrolysegraad en hoog molecuulgewicht toegepast wordt. Zo is er een toename in het abrasiegetal te zien voor PVA-FT-166/99-100%Spa ten opzichte van PVA-166/99-100%Spa en voor PVA-FT-130/99-100%Spa ten opzichte van PVA-130/99-100%Spa. Voor een lagere hydrolysegraad wordt in deze meting geen effect gezien op de slijtagesterkte, PVA-FT-166/88-100%Spa en PVA-166/88-100%Spa hebben een vergelijkbaar abrasiegetal. Ook voor lagere molecuulgewichten wordt geen effect gezien van de vries-dooi behandeling. Zowel PVA-FT-41/99-100%Spa als PVA-41/99-100%Spa hebben een abrasiegetal rond 18%.

Om met zekerheid te kunnen zeggen dat het toepassen van PVA als bindmiddel resulteert in pellets welke meer slijtageresistent zijn dan de referentie en dat de vries-dooi behandeling een positief effect heeft op de pelletsterkte voor hoge hydrolysegraad en hoog molecuulgewicht moeten er meerdere abrasiemetingen per sample gedaan worden.

Compressiesterkte-metingen

De compressiesterkte-metingen door IAB Weimar (Figuur 42) laten zien dat Ferrosorp de hoogste compressiesterkte heeft. Er is geen toename te zien in compressiesterkte voor PVA-166/99-100%Spa (SPA-PAA-166no FT-1st) en PVA-FT-166/99-100%Spa (SPA-PAA-166-FT-1st). Waar de abrasiegetallen een positief effect laten zien voor de vries-dooi behandeling, is dit niet voor deze pellets niet terug te zien in de compressiesterkte. Voor de pellets met 130 kDa PVA is wel een toename in compressiesterkte na vries-dooi behandeling. In hoeverre de vries-dooi behandeling het gewenste effect heeft, is op basis van de data niet met zekerheid te zeggen.



Figuur 42 Kracht die uitgeoefend moet worden om de pellets 20% ineen te drukken.

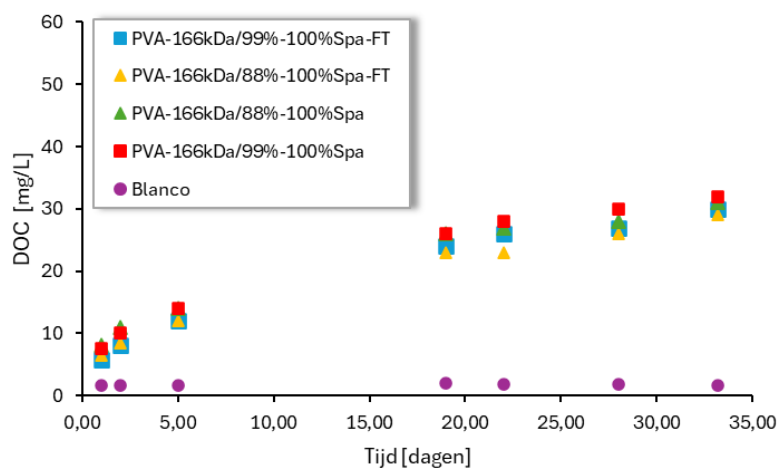
De bijbehorende gemiddelde compressiesterktes in N/mm² zijn gegeven in de tabel hieronder.

Tabel 36 Gemiddelde compressiesterkte voor de pellets bereid met 130kDa-99% PVA en 166kDa-99% PVA met en zonder vries-dooi behandeling

Sample	Gemiddelde compressiesterkte (N/mm ²)
PVA 130/99%-100%Spa	1,07
PVA 130/99%-100%Spa-FT	1,5
PVA 166/99%-100%Spa	1,03
PVA 166/99%-100%Spa-FT	0,9
Ferrosorp	2,54

Adsorptie-isothermtesten

De pH-fluctuatie tijdens de adsorptietesten is gegeven in Bijlage V. De pH is relatief stabiel is in de tijd en de pH-verhoging t.o.v. de blanco is minimaal (<0,6 pH-eenheid). De hydrolysegraad en of de pellets gevries-dood zijn of niet heeft geen invloed op de uitloging van DOC, zie Figuur 43.



Figuur 43 DOC-uitloging voor PVA-gebonden pellets bereid uit 100% Spannenburg slib

Voor Mn-uitloging is, naast de startconcentratie (=0.11 µg/L), enkel de concentratie na 33 dagen bij 20°C bepaald, zie Tabel 37. Op basis van deze meting lijken de pellets bereid met PVA met een hogere hydrolysegraad iets meer Mn uit te logen.

Tabel 37 Mn-concentraties op dag 33 van de adsorptie-isothermen

Bindmiddel	Mn concentratie op t=33 dagen (µg/L)
PVA 166/99%-100%Spa-FT	9,4
PVA 166/88%-100%Spa-FT	7,7
PVA 166/88%-100%Spa	8,0
PVA 166/99%-100%Spa	8,2
Blanco	0,52

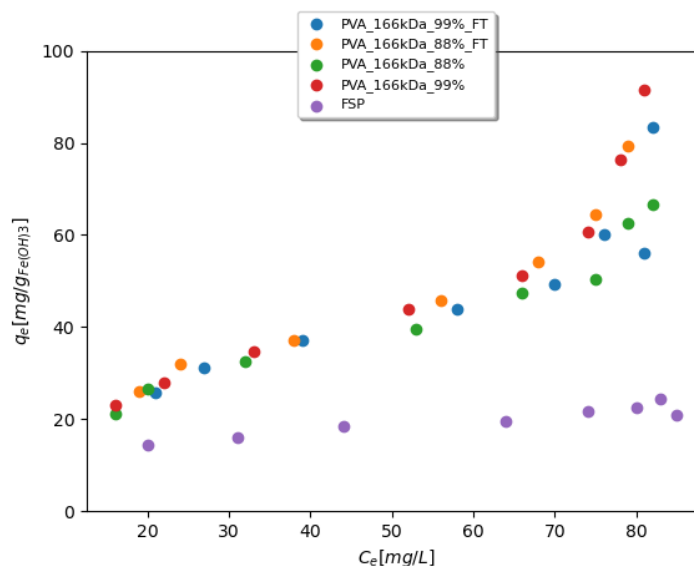
Adsorptie van ortho-fosfaat

De ortho-fosfaat adsorptie-isothermen voor waterijzerpellets gebonden met PVA-166kDa-88% en PVA-166kDa-99% met en zonder vries-dooi behandeling zijn gegeven in Figuur 44. De ortho-fosfaatopname is berekend op basis van Bijlage VI en gegeven in mg PO₄ per g Fe(OH)₃ in de pellets. Hiervoor is het toegevoegde gewicht aan pelletmateriaal vermenigvuldigd met het droogstof percentage en de fractie Fe(OH)₃ in het slib, zie Tabel 38.

Tabel 38 Droog stofgehaltes voor de adsorptie-experimenten en het Fe(OH)₃-gehalte in het slib om de ortho-fosfaatopname per Fe(OH)₃ te bepalen.

Bindmiddel	Droogstofgehalte pellets voor adsorptie-experimenten (%)	Fe(OH) ₃ -gehalte in het slib (%) (zie Samenstelling slib)
PVA-166kDa/88%	74,4	68,8
PVA-166kDa/88%-FT	58,1	68,8
PVA-166kDa/99%	68,8	68,8
PVA-166kDa/99%-FT	56,7	68,8

De adsorptie-isothermen van de pellets met en zonder vries-dooi behandeling vertonen sterke overlap. De vries-dooi behandeling lijkt dus geen effect te hebben op de fosfaat adsorptie van de pellets. Ter referentie is ook de adsorptie-isotherm van Ferrosorp geplot in Figuur 44. De adsorptie-isothermen van de pellets op basis van waterijzer en PVA liggen aanzienlijk hoger dan die van de referentie ongeacht welke hydrolysegraad het PVA heeft en of er een vries-dooi behandeling is uitgevoerd. De in dit onderzoek geproduceerde pellets met PVA-bindmiddel presteren dus beter dan het commerciële Ferrosorp op ortho-fosfaat adsorptie. De adsorptie-isothermen waar de fosfaatopname in mg PO₄ per g pellets is, zijn gegeven in Bijlage VI.



Figuur 44 Ortho-fosfaat adsorptie-isothermen voor pellets bereid uit waterijzer en verschillende type PVA bindmiddelen. De ortho-fosfaatopname is gegeven in mg PO₄ per g Fe(OH)₃ in de pellets.

De evenwichtsconcentratie c_e is zowel met de PO₄-opname in mg PO₄ per g pellet als de PO₄-opname in mg PO₄ per g Fe(OH)₃ gefit aan het Langmuir en Freundlich model. De modellen en bijbehorende vergelijkingen zijn beschreven in Bijlage VI. De Langmuir en Freundlich parameters voor PO₄-opname in mg PO₄ per g Fe(OH)₃ zijn gegeven in Tabel 39 en Tabel 40. Hier is ook de R² van de fit gegeven die aangeeft of de data goed beschreven kan worden met het model. De grafieken voor beide modellen en de resultaten voor de PO₄-opname per g pellets is gegeven in Bijlage VI.

De R^2 -waarden voor de ortho-fosfaat adsorptie op de ijzer(hydr)oxide in de pellets gemaakt met 166 kDa PVA zijn relatief laag. Alleen de adsorptiedata van de aan de lucht gedroogde pellets met PVA-166kDa-88% kan nog redelijk beschreven worden door het Langmuir model ($R^2=0,7676$). Over het algemeen geldt echter dat de adsorptiedata niet accuraat beschreven kan worden door het Langmuir model ($R^2<0,9$). Omdat de R^2 -waardes niet $>0,9$ zijn, kunnen de maximale adsorptiecapaciteiten (q_m) enkel als indicatie dienen: de maximale ortho-fosfaat adsorptiecapaciteit voor de pellets bereid met 166 kDa PVA ligt tussen de 100-250 mg PO_4 per g $Fe(OH)_3$, ongeacht de hydrolysegraad en vries-dooi behandeling. Dit is 3,6 tot 9 maal hoger dan de ortho-fosfaat adsorptiecapaciteit van Ferrosorp.

Tabel 39 Langmuir parameters voor de fosfaat adsorptie in mg PO_4 per g $Fe(OH)_3$ door pellets gemaakt met verschillende type PVA bindmiddel

	q_m (mg PO_4^{3-} /g $Fe(OH)_3$)	k_L	R^2	R_L	Ortho-fosfaatadsorptie t.o.v. Ferrosorp
Ferrosorp	28,0	0,046	0,9609	0,20	-
PVA-166kDa/99%-FT	136,9	0,010	0,5287	0,54	4,9
PVA-166kDa/88%-FT	251,4	0,0052	0,2051	0,69	9,0
PVA-166kDa/99%	195,5	0,0070	0,3901	0,63	7,0
PVA-166kDa/88%	107,4	0,014	0,7676	0,45	3,8

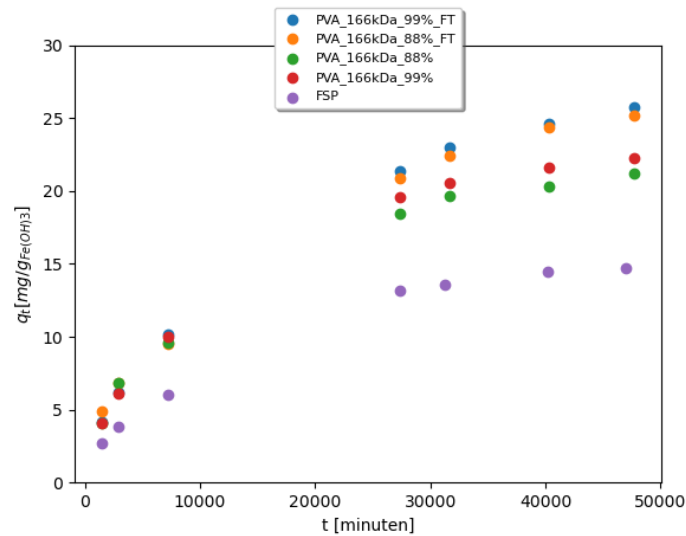
De R^2 -waarden voor het Freundlich isotherm model zijn significant hoger dan die van het Langmuir isotherm model, wat erop wijst dat de fosfaat adsorptie beter beschreven kan worden met het Freundlich model. De fosfaat adsorptie is gunstig op alle geteste pellets aangezien de n -waarden groter dan 1 zijn voor alle geteste pellets.

Tabel 40 Freundlich parameters voor pellets bereid uit waterijzer met verschillende type PVA bindmiddelen

Bindmiddel	R^2	K_F	n
Ferrosorp	0,9260	5,55	3,18
PVA-166kDa/99%-FT	0,8729	3,32	1,50
PVA-166kDa/88%-FT	0,8436	2,52	1,30
PVA-166kDa/99%	0,9110	2,78	1,36
PVA 166kDa/88%	0,9465	4,00	1,65

Kinetiek van de ortho-fosfaat adsorptie

De ortho-fosfaat opname per g $Fe(OH)_3$ in de pellets over de tijd is weergegeven in Figuur 45. De waterijzerpellets gebonden met PVA vertonen een snellere en ortho-fosfaat adsorptie dan Ferrosorp. De waterijzerpellets kunnen dus gemakkelijker ortho-fosfaat binden. Ook lijken de gevries-dooide pellets een snellere ortho-fosfaat adsorptiekinetiek te hebben dan de aan de lucht gedroogde pellets: de ortho-fosfaatopname op $t>32$ dagen (=27360 minuten) is hoger voor FT-pellets. Wanneer de pellets gevries-dood zijn, lijken de pellets dus gemakkelijk fosfaat te kunnen binden. Voor Ferrosorp lijkt het evenwicht tussen fosfaat en de $Fe(OH)_3$ in de pellets na 33 dagen ingesteld te zijn. Voor de waterijzerpellets is het evenwicht nog niet bereikt na 33 dagen. Het plateau in de curves voor waterijzerpellets indiceert dat het systeem evenwicht nadert.



Figuur 45 Kinetiek van de fosfaatadsorptie

Het pseudo tweede orde kinetiek model (Bijlage VII) is toegepast op de kinetiekdata van de ortho-fosfaat adsorptie. De grafieken en de PSO-parameters voor de ortho-fosfaat adsorptie in mg PO₄ per gram pellets zijn gegeven in Bijlage VII. De R²-waarden, de berekende evenwichtsoptname en de pseudo tweede orde snelheidsconstante voor fosfaatopname in mg PO₄ per g Fe(OH)₃ zijn gegeven in Tabel 41. De kinetiekdata van de fosfaatadsorptie kan goed beschreven worden met het PSO-kinetiek model (R²>0,98). De waterijzer pellets nemen per gram Fe(OH)₃ 6,5-13,8 mg meer ortho-fosfaat op dan Ferrosorp. De ijzerfase in de waterijzerpellets zorgt dus voor efficiëntere fosfaatadsorptie. De gevries-dooide pellets lijken een iets hogere fosfaat evenwichtsoptname te hebben.

Tabel 41 PSO parameters voor de fosfaatadsorptie op PVA-gebonden pellets gemaakt uit 100% Spannenburg slib

Bindmiddel	q _e (mg PO ₄ ³⁻ /g Fe(OH) ₃)	K ₂	R ²
Ferrosorp	18,3	4,93E-06	0,9894
PVA-166 kDa/99%-FT	32,1	2,50E-06	0,9908
PVA-166kDa/88%-FT	30,7	2,88E-06	0,9813
PVA-166kDa/99%	26,8	3,78E-06	0,9960
PVA-166kDa/88%	24,8	4,61E-06	0,9944

Adsorptie van arseen

Tabel 42 geeft de As(V) concentraties op dag 1 en dag 33 in de oplossing waarin de pellets zitten. Het verschil in concentratie tussen dag 1 en dag 33 ten op zichte van Ferrosorp geeft de relatieve As(V) verwijdering: waterijzerpellets met PVA verwijderen 1,4-1,5 keer zo veel As(V) als Ferrosorp. De niet gevries-dooide pellets lijken As(V) iets beter te adsorberen (tot 13-14 µg/L i.p.v. 18 µg/L), maar de verschillen zijn gering. Voor ortho-fosfaat is het tegenovergesteld: gevries-dooide pellets adsorberen meer ortho-fosfaat in evenwicht (zie 'Adsorptie van ortho-fosfaat').

Tabel 42 As(V) concentraties op dag 1 en dag 33 van adsorptie-isothermtesten

Bindmiddel	As(V) concentratie op t=1 dag (µg/L)	As(V) concentratie op t=33 dagen (µg/L)	As(V) verwijdering t.o.v. Ferrosorp
PVA 168/99%-100%Spa-FT	105	18	1,4
PVA 168/88%-100%Spa-FT	105	18	1,4
PVA 168/88%-100%Spa	105	13	1,5
PVA 168/99%-100%Spa	105	14	1,5
Ferrosorp	96	35	-

Conclusies

Op basis van de analyseresultaten van de experimenten met verschillende type CMC en PVA bindmiddelen voor het pelleteren van waterijzer:

- Is de slijtvastheid van waterijzerpellets gebonden met CMC vergelijkbaar of minder dan pellets gebonden met PVA (indicatieve abrasiemeting).
- Resulteert PVA-166kDa over het algemeen in de meest sterke pellets (indicatieve abrasiemeting).
- Heeft de vries-dooi behandeling voor PVA-gebonden pellets mogelijk een positief effect op de slijtvastheid van de pellets (indicatieve abrasiemeting).
- Bevestigen de compressiesterkte-testen niet consistent dat de vries-dooi behandeling een positief effect heeft op de compressiesterkte van de pellets (compressiesterkte-metingen)
- Heeft Ferrosorp een hogere compressiesterkte dan de waterijzerpellets (compressiesterkte-metingen)
- Heeft de vries-dooi behandeling geen effect op de ortho-fosfaat adsorptiecapaciteit van waterijzerpellets gebonden met PVA-166kDa. De maximale ortho-fosfaat adsorptiecapaciteit voor de PVA-166kDa pellets ligt tussen de 100-250 mg PO₄ per g Fe(OH)₃, en is daarmee 3,6 tot 9 maal hoger dan de q_m van Ferrosorp. Ook de evenwichtsopname van PVA-166kDa-waterijzerpellets is significant hoger dan dat van Ferrosorp, 25-32 mg PO₄ per g Fe(OH)₃ versus 18 mg PO₄ per g Fe(OH)₃ (adsorptie-isothermen).
- Heeft de vries-dooi behandeling mogelijk wel effect op de adsorptiekinetiek. De gevries-dooide pellets hebben een hogere ortho-fosfaat evenwichtsopname per gram Fe(OH)₃ (adsorptie-isothermen).
- Is de As(V)-opname op basis van de begin- en eindconcentratie in de adsorptie-isothermen hoger voor niet gevries-dooide pellets (adsorptie-isothermen).

Concluderend volgt uit de indicatieve abrasiemetingen dat **PVA**-bindmiddel i.c.m. vries-dooi behandeling resulteert in de meest slijtvaste pellets. Deze pellets hebben ook een significant hogere maximale adsorptiecapaciteit en evenwichtsopname voor ortho-fosfaat dan het commerciële Ferrosorp. In hoeverre de vries-dooi behandeling daadwerkelijk bijdraagt aan de pelletsterkte is niet duidelijk.

III Pelleteerexperimenten met PVA en verschillende type slib

Na de bindmiddelenoptimalisatie op labschaal is de pelleteerbaarheid van verschillende type slib (Spanneburg slib met polyacrylamide (PAA), Spanneburg slib zonder PAA en Loenderveen slib (oppervlaktewaterslib afkomstig van Waternet locatie Loenderveen)) getest door te pelleteerprocedure uit te voeren met deze slibben. De geproduceerde pellets werden gekarakteriseerd op sterkte en adsorptiecapaciteit. De bijbehorende experimenten en resultaten worden in deze bijlage beschreven.

III.I Uitvoering pelleteerexperimenten

Polyacrylamide (PAA) is een verdikkingsmiddel (vlokhulpmiddel) welke ingezet wordt tijdens de drinkwaterproductie om het bezinken van het slib te bevorderen. Om de invloed van PAA op de waterijzerpellets te onderzoeken worden er pellets gemaakt uit Spanneburg slib met en zonder PAA. Daarnaast worden er pellets gemaakt uit oppervlaktewaterslib (afkomstig van Waternet locatie Loenderveen, hierna 'Loenderveen slib' genoemd). Dit geeft inzicht in de toepasbaarheid van oppervlaktewaterslib voor waterijzer-adsorbens.

Samenstelling slib

Het Loenderveen slib, Spanneburg slib met PAA en zonder PAA werd gedroogd bij 60°C voor 48-60 uur tot een droog stofgehalte van ~60%. Vervolgens werd het slib vermalen met een Brewferm Grain Gorilla moutmolen met verstelbare RVS rollen. Loenderveen slib vermaalde lastiger dan het Spanneburg slib. Om eenzelfde structuur van het Loenderveen slib te krijgen als Spanneburg slib wordt het Loenderveen slib tot hogere droogstof gehalten gedroogd worden (80% ds.)

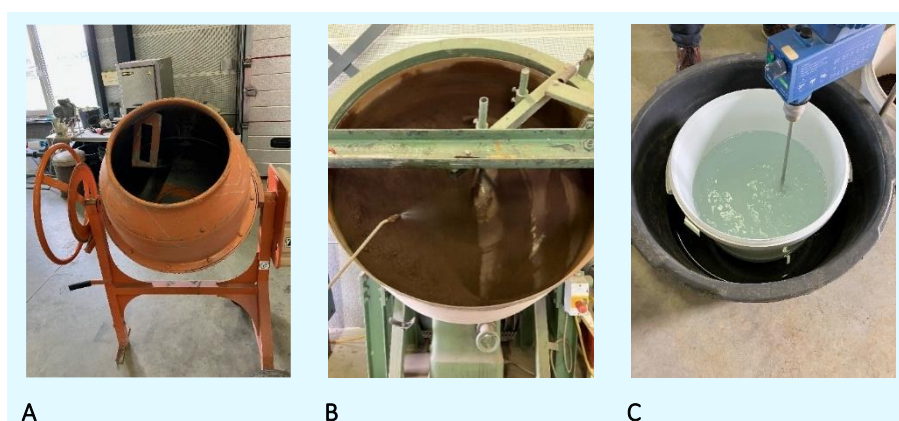
Bindmiddelen

Op basis van voorgaande optimalisatie-experimenten is het PVA-bindmiddel met hoge hydrolysegraad en hoog molecuulgewicht ingezet als bindmiddel: Poly-Vinyl Alcohol (Sigma Aldrich CAS: 9002-89-5, type 363065 (molecuulgewicht van 146-186 kDa en 99%+ hydrolysegraad)).

De <1% PVA oplossing werd gemaakt door aan 6 5L Schott flessen 5,0 L MilliQ water toe te voegen waar vervolgens onder constant roeren (250 rpm) per fles 50,02 ± 0,02 g PVA aan werd toegevoegd. Deze oplossingen werden circa 22 uur verhit bij 50°C om het oplossen van de PVA te bevorderen. Vervolgens werden de oplossing voor 7 dagen zonder verhitting geroerd (250 rpm). Net als in voorgaande experimenten (Sectie I.I en II.I) geldt dat de oplossing niet verzadigd was door een te lage temperatuur bij oplossen.

Pelleteerexperimenten

Het gedroogde slib werd gehomogeniseerd in een Atika Profi 145 S betonmolen en overgebracht naar de pelleteerschaal. Het materiaal werd onder constante besproeiing van PVA-bindmiddel gepelleteerd door IBR, zie Figuur 46. Deze pelleteerschaal opereerde onder een hoek van ongeveer 45° met een rotatiesnelheid van 3,75 seconde per rotatie (=96°/s).



Figuur 46 A: Atika Profi 145 S betonmolen welke werd gebruikt voor het homogeniseren van het gedroogde slib. B: pelleteerschaal bij IBR. De PVA-oplossing werd verneveld over het te pelletteren materiaal. C: opstelling gebruikt om op locatie PVA-oplossing te maken.

Zowel het Spannenburg slib met PAA als het Spannenburg slib zonder PAA werd gepelleteerd met de reeds gemaakte verzadigde <1% PVA oplossing. Door een te kort aan bindmiddeloplossing werd ter plaatse 15L MilliQ gemengd met 150,3 g PVA (Aldrich, 146-186 kDa, 99+% hydrolysegraad) met een mechanische mixer. De oplossing werd in warm water (circa 60°C) geplaatst om het oplossen van PVA te bevorderen. Na ~3 uur roeren werd het gedroogd Loenderveen slib gepelleteerd met deze bindmiddeloplossing. Tabel 43 geeft de hoeveelheid toegevoegde bindmiddeloplossing tijdens het pelletteren per kg gedroogd slib. Uitgaande van 0,75 w% PVA in de bindmiddeloplossingen, is er een schatting gemaakt van de hoeveelheid toegevoegde PVA per kg ingedikt slib.

Tabel 43 Hoeveelheid gedroogd waterijzer dat is gepelleteerd samen met de hoeveelheid bindmiddel dat is toegevoegd

Slib	Hoeveelheid gedroogd waterijzer (kg)	PVA bindmiddel toegevoegd (verzadigd of 15L batch)	Hoeveelheid bindmiddeloplossing toegevoegd (kg)	Geschatte hoeveelheid PVA per kg ingedikt slib (g/kg)
Spannenburg met PAA	40,4	Verzadigd	13,54	2,51
Spannenburg zonder PAA	29,4	Verzadigd	11,32	2,88
Loenderveen	33,85	15L batch	4,27	0,95

Drogen en zeven tot de gewenste grootte

Een deel van gepelleteerde materiaal werd uitgespreid over labtafels bij KWR om te drogen aan de lucht. Voor ieder type slib werd ongeveer de helft van het verkregen gewicht aan pellets onderworpen aan de directe droogstap. De pellets werden eens per dag omgewoeld om het drogen te bevorderen.

Na 168 uur (7 dagen) waren de pellets voldoende droog om deze te zeven tot de gewenste grootte. Met de Fritsch® Analysette 3 Spartan Pulverisette 0, een zeeftijd van 2 minuten en 1,0 mm, 2,0 mm en 2,8 mm zeven zijn de 1,0-2,0 mm en 2,0-2,8 mm fractie gescheiden van de pellets met een grootte kleiner dan 1,0 mm en groter dan 2,8 mm. De gezeefde pellets werden opgeslagen in emmers bij 4°C.

III.II Vries-dooi behandeling, sterktemetingen en adsorptie-experimenten

Vries-dooi behandeling

De andere helft van het gepelleteerde materiaal, ongeveer 20 kg, werd onderworpen aan een vries-dooi behandeling. De afgesloten emmers met vochtig, gepelleteerd materiaal werden gedurende 8 uur in de vriezer geplaatst van -20°C. Vervolgens werden deze afgesloten emmers voor ~16 uur in een stoof geplaatst bij 30°C om de pellets te ontdooien. Deze vries-dooi cyclus werd in totaal 5 keer uitgevoerd. Na de vijfde maal bevroren werden de pellets bij

kamertemperatuur ontdooid. Na 60 uur ontdooien in de emmer werden de pellets uitgespreid en aan de lucht gedroogd voor 168 uur (7 dagen).

Compressiesterkte-metingen door IAB

Om meer inzicht te krijgen in de pelletsterkte zijn er naast abrasiesterktemetingen door Chemviron met de 1-2 mm fractie van de pellets (zie Sectie I.II) ook compressiesterkte-testen uitgevoerd door IAB – Institut für Angewandte Bauforschung Weimar gemeinnützige GmbH in Duitsland. Hiervoor is de 'Zwick/Roell Z050 tensile and compression testing machine' gebruikt waarmee de collectieve korrelsterkte werd onderzocht. Voor de collectieve korrelsterkte werd een stalen cilinder (30 mm in diameter) gevuld met pellets (1-2 mm fractie) tot een hoogte van 30 mm. Vervolgens werd een stalen piston met een snelheid van 3 mm per minuut op pellets in de cilinder gedrukt totdat de hoogte van de pellets met 6 mm was afgenomen, i.e. totdat de pellets voor 20% ineens gedrukt waren. De kracht die nodig is om deze 20% compressie te behalen wordt gemeten en vertaald naar kracht per oppervlakte [N/mm²]. Een deel van de compressiesterktemetingen is in duplo uitgevoerd om een indicatie te krijgen voor de standaarddeviatie in de meting. Dit gold voor PVA 166/99%-100%Spa, PVA 166/99%-100%LOE-FT, PVA 166/99%-100%Spa (1st) en PVA 166/99%-100%Spa-FT (1st), waarbij (1st) verwijst naar '1^e batch' PVA-pellets (beschreven in Hoofdstuk II). Ter verduidelijking, het eerste deel van de naam geeft het bindmiddel (PVA met een molecuulgewicht van 166 kDa en een hydrolysegraad van 99+%) en het tweede deel geeft het type slib weer (100% Spannenburg-slib (100%Spa) of 100% Loenderveen-slib (100%LOE))

Voor de abrasiemetingen door Chemviron, zijn de PVA-pellets uit dit hoofdstuk in triplo opgestuurd naar Chemviron om meer inzicht te krijgen in de standaarddeviatie in de abrasiemeting.

Adsorptie-isothermtesten

Bijlage IV geeft de uitgebreide experimentele methode voor de adsorptie-experimenten met de Loenderveen pellets. De fosfaat evenwichtsopname uit Ca-vrij water met 85 mg/L fosfaat en 100 µg/L As(V)) werd bepaald bij 8 pellet-doseringen (0,1; 0,2; 0,4; 0,8; 1,6; 3,2; 4,8 en 6,4 g/L). De kinetiek van de adsorptie bij 6,4 g/L-dosering werd in de tijd gevolgd. Uit voorgaande experimenten is gebleken dat 33 dagen niet voldoende is voor het instellen van het evenwicht. Hierom zijn de adsorptie-isothermen voor een langere periode ingezet en is de fosfaatadsorptie gemeten na 1, 2, 5, 19, 28, 33, 42, 49, 54 en 56 dagen. Voor de adsorptie-experimenten werd de 1-2 mm fractie van de pellets gebruikt.

III.III Resultaten en discussie

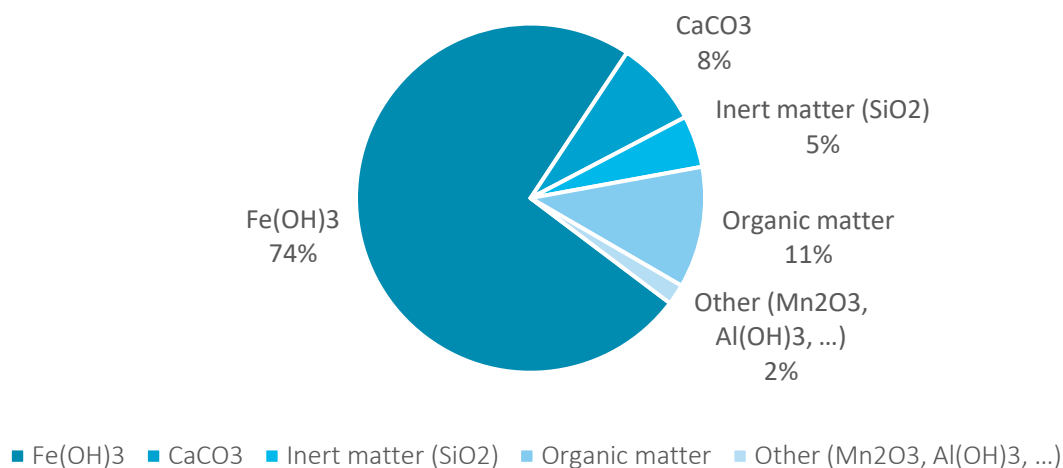
Samenstelling slib

De gemiddelde slib samenstelling van Loenderveen slib op basis van informatie van AquaMinerals is gegeven in Tabel 44 en Figuur 47.

Tabel 44 Samenstelling Loenderveen slib

Element	Gehalte
Al (mg/kg ds)	1825
As (ppm)	31,75
Ba (ppm)	382,5
Cd (ppm)	<0,25
Ca (mg/kg ds)	32000
Cr (ppm)	51,25
P2O5 (mg/kg ds)	5175
Fe (mg/kg ds)	387500
Co (mg/kg ds)	2,25
Cu (ppm)	10,475
Hg (ppm)	0,6325
Pb (ppm)	10,75
Mg (mg/kg ds)	377,5
Mn (mg/kg ds)	612,5
Mo (ppm)	1,125
Ni (ppm)	4,95
Zn (ppm)	45,75

In vergelijking met Spannenburg slib en het slibmengsel (80% Spannenburg, 10% Ossendrecht en 10% Huijbergen) bevat het Loenderveen-slib meer $\text{Fe}(\text{OH})_3$, 74% t.o.v. respectievelijk 69% en 72%. Het organisch gehalte van het Loenderveen oppervlaktewater slib is significant hoger. Loenderveen-slib bevat 11% organisch materiaal, Spannenburg en het slibmengsel 4%. Het CaCO_3 -gehalte is lager voor Loenderveen. Net als het inerte materiaal.



Figuur 47 Samenstelling van het Loenderveen slib

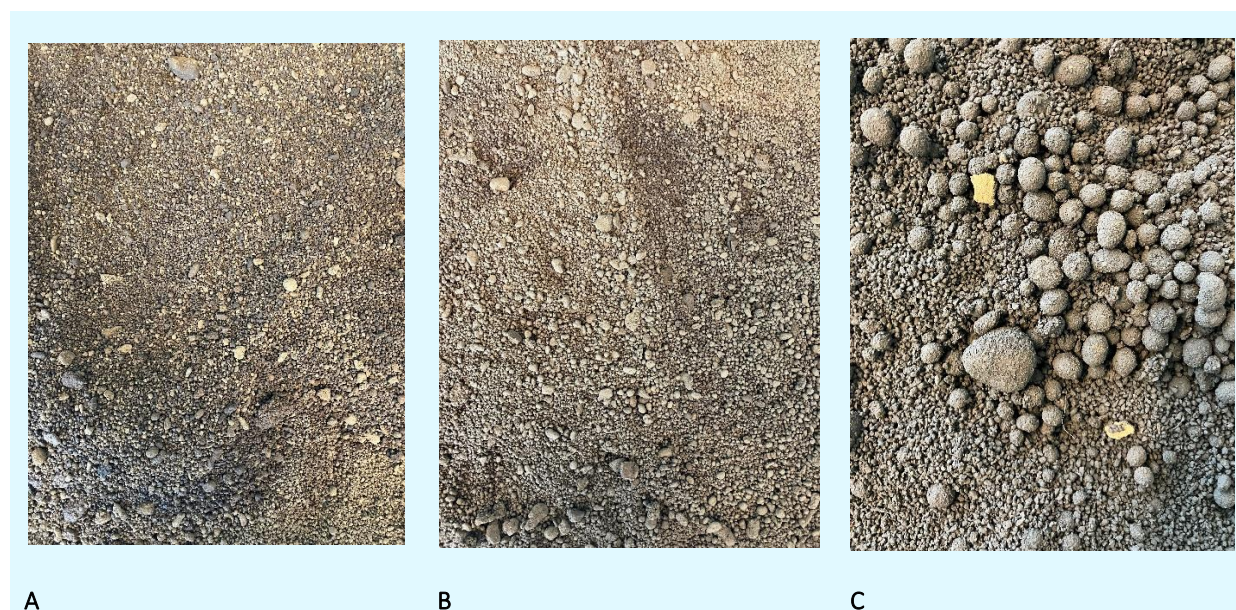
Pelleteerexperimenten

In Tabel 45 zijn de vaste stofgehaltenes voor en na het pelleteren gegeven. Tijdens het pelleteren bij IBR viel het op dat PAA-vrij Spannenburg-slib de neiging had om meer grote(re) pellets te vormen dan PAA-houdend Spannenburg slib. Het PAA-vrije materiaal kan dus makkelijker gepelleteerd worden. Voor de beoogde pelletgrootte van 1-2 mm is dit nadelig doordat er snel grotere pellets gevormd worden. Het Loenderveen slib vormde zowel zeer kleine als erg grote korrels waarbij de grote korrels groeiden ten koste van de kleine korrels. Op het eerste gezicht lijkt het PVA-bindmiddel dus minder geschikt voor dit slib.

Tabel 45 Vaste stofgehalte voor en na het pelleteren voor pellets gemaakt met PVA-bindmiddel en verschillend type slib (Spannenburg slib met PAA, Spannenburg slib zonder PAA en Loenderveen slib).

Slib	Vaste stofgehalte voor pelleteren (%)	Vaste stofgehalte na pelleteren (%)
Spannenburg met PAA	63,36	48,63
Spannenburg zonder PAA	65,21	49,45
Loenderveen	79,04	72,99

In Figuur 48 zijn de pellets weergegeven op dag 5 van het drogen. Opvallend is het lichte materiaal wat zich tussen de Loenderveen-pellets bevindt. Het Loenderveen-slib werd als laatste gepelleteerd. Ondanks dat de pelleteerschotel werd leeg geschrapt na het pelleteren van een type slib, is er waarschijnlijk Spannenburg slib achter gebleven in de pelleteerschotel. Deze lichte plakaten werden handmatig verwijderd voordat de Loenderveenpellets werden gezeefd.



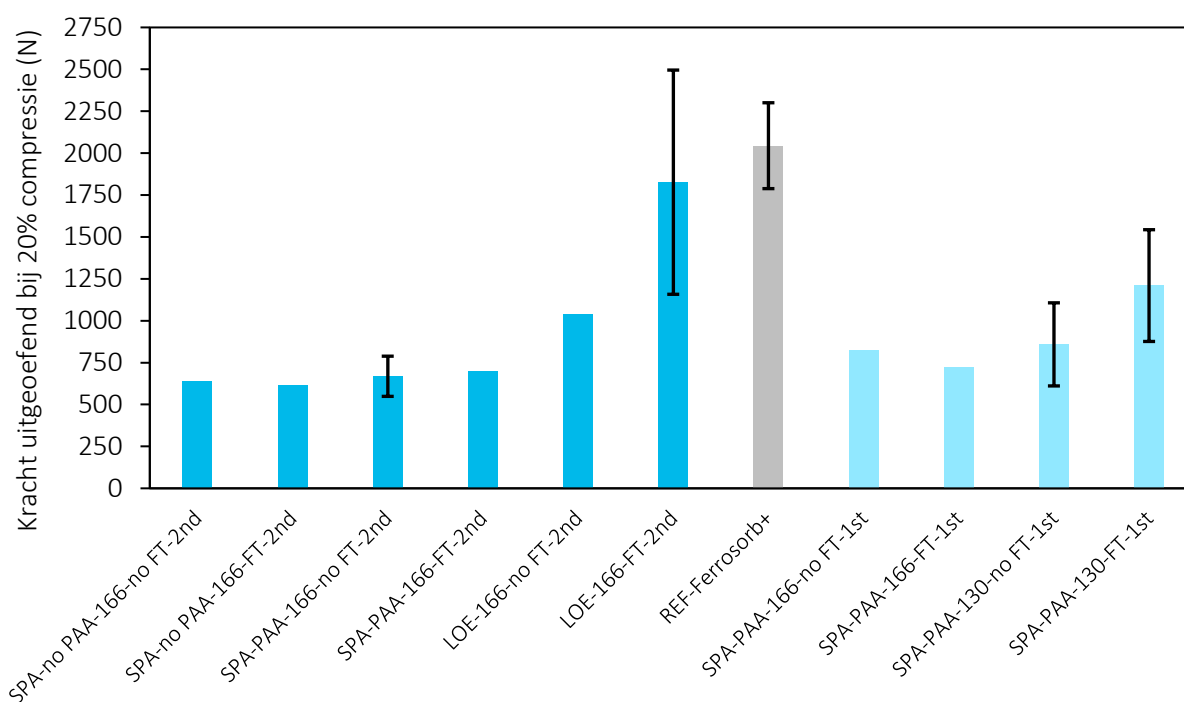
Figuur 48 Het gepelleteerde materiaal na 5 dagen drogen A: pellets van Spannenburg slib met PAA na 5 dagen drogen. B: pellets van Spannenburg slib zonder PAA na 5 dagen drogen. C: pellets van Loenderveen slib na 5 dagen drogen. Opvallend is het lichte materiaal wat zich tussen de pellets gevormd van Loenderveen slib bevindt. Hoogstwaarschijnlijk is dit Spannenburg materiaal wat achter was gebleven in de pelleteerschotel.

Ook tijdens het zeven viel op dat PAA-vrij Spannenburg relatief veel grotere (2,0-2,8) korrels had gevormd. Voor deze pellets was de 1,0-2,0 mm fractie vergelijkbaar met de 2,0-2,8 mm fractie qua hoeveelheid. Voor PAA-houdend Spannenburg en Loenderveen bevat de 1,0-2,0 mm fractie het meeste materiaal. Dit is in overeenstemming met de observaties van IBR tijdens het pelleteren: PAA-vrij Spannenburg slib pelleteert makkelijker (vormt grotere korrel) dan PAA-houdend Spannenburg slib. Ook viel op dat de pellets, ongeacht van welk slib deze gemaakt waren, gemakkelijk te verpulveren waren. Het zeven leek al genoeg wrijving te veroorzaken voor het breken van de pellets.

Compressiesterktemetingen

De compressiesterktemetingen op enkele granulaten was niet succesvol, de pellets waren te klein en te zwak voor deze test. De resultaten voor de collectieve compressie test zijn gegeven in Figuur 49. Naast de '2^e batch' PVA-166kDa/99%-pellets (de pellets uit dit hoofdstuk), zijn ook voorgaande, '1^e batch' PVA-pellets (beschreven in Hoofdstuk II) meegenomen. Het gaat hier om de PVA-130kDa/99% pellets en PVA-166kDa/99% pellets voor en na vries-dooi behandeling.

De abrasiegetallen uit Sectie II.III suggereren dat de vries-dooi behandeling de pellets bereid met PVA met een hydrolysegraad van 99%+ versterkt op het gebied van slijtage. In de compressiesterke meting zien we dit niet terug. De niet gevries-dooide pellets geven een vergelijkbare uitgeoefende kracht bij 20% compressie als de gevries-dooide pellets. Ook voor de 2^e batch pellets bereid met dit bindmiddel is de compressiesterke vergelijkbaar voor de wel en niet gevries-dooide pellets (SPA-PAA-166-2^e batch en SPA-PAA-166-FT-2^e batch). Voor de pellets op basis van het PAA-vrije Spannenburg slib met hetzelfde bindmiddel wordt eveneens een vergelijkbare compressiesterke gemeten voor wel en niet gevries-dooide pellets.



Figuur 49 Kracht die nodig is in de collectieve compressiesterke metingen om de pellets 20% ineen te drukken. De metingen zijn uitgevoerd met de 1-2 mm fractie.

Alleen voor de pellets op basis van Loenderveen slib met PVA-166kDa/99% en de pellets op basis van PAA-houdend Spannenburg slib met PVA-130kDa/99% resulteert de vries-dooi behandeling in een hogere compressiesterke. Ook lijkt het Loenderveen slib, ongeacht de vries-dooi behandeling, een hogere pellet-compressiesterke te geven dan de pellets op basis van Spannenburg slib. Ferrosorp heeft duidelijk de hoogste compressiesterke. Enkele samples zijn in duplo gemeten, zie de standaarddeviatie in Figuur 49. Deze duplometingen geven aan dat de metingen een relatief grote spreiding hebben. De resultaten dienen dan ook voorzichtig geïnterpreteerd te worden.

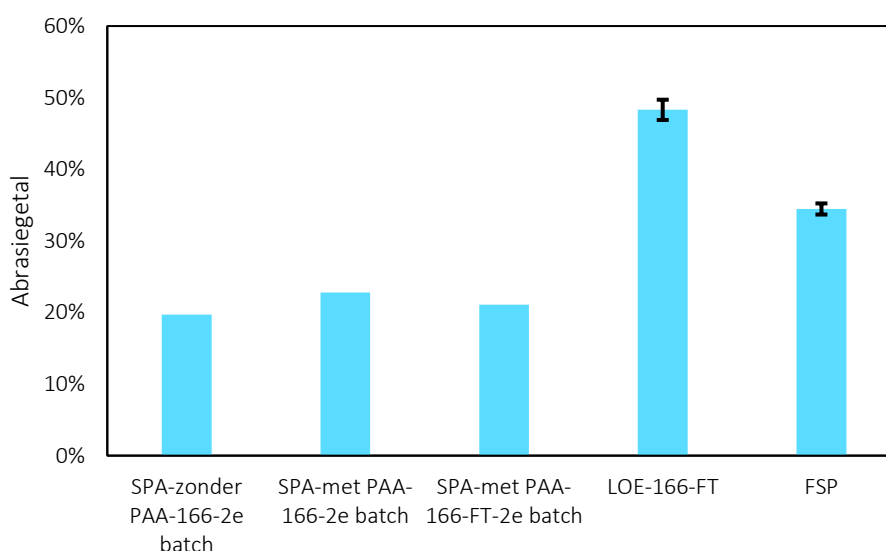
De tabel hieronder geeft de corresponderende compressiesterktes voor de pellets.

Tabel 46 Gemiddelde compressiesterkte.(1st) geeft aan dat het pellets betreft uit de eerste keer pelletteren met PVA-166/99% (de tweede pelleteerronde). Alle andere samples komen uit de derde pelleteerronde.

Sample	Gemiddelde compressiesterkte (N/mm ²)
PVA 166/99%-100%Spa(PAA-vrij)	0,8
PVA 166/99%-100%Spa(PAA-vrij)-FT	0,77
PVA 166/99%-100%Spa	0,83
PVA 166/99%-100%Spa-FT	0,87
PVA 166/99%-100%LOE	1,29
PVA 166/99%-100%LOE-FT	2,27
PVA 130/99%-100%Spa (1 st)	1,07
PVA 130/99%-100%Spa-FT (1 st)	1,5
PVA 166/99%-100%Spa (1 st)	1,03
PVA 166/99%-100%Spa-FT (1 st)	0,9
Ferrosorp	2,54

Abrasiesterkte-metingen

Om beter inzicht te krijgen in hoe reproduceerbaar de abrasiemetingen zijn, zijn de '2^e batch' PVA-pellets in triplo opgestuurd naar Chemviron. Echter, de pellets waren over het algemeen te kleverig om goede abrasietesten uit te voeren. Slechts 7 samples konden gemeten worden, zie Figuur 50. Voor de pellets van het Loenderveen-slib als de Ferrosorp korrels is de abrasietest in duplo uitgevoerd. Hieruit volgde een abrasie getal van $48 \pm 1,4\%$ voor de Loenderveen pellets en $34 \pm 0,8\%$ voor de Ferrosorp korrels. De spreiding in het abrasiegetal lijkt dus gering. Echter zit er wel een groot verschil tussen de waarde gemeten voor de Ferrosorp pellets in deze set abrasietesten en de vorige set abrasietesten (Sectie II.III), $34 \pm 0,8\%$ ten op zichte van $18,7\%$. De resultaten uit verschillende sets aan abrasietesten zijn dus niet een op een te vergelijken met elkaar.

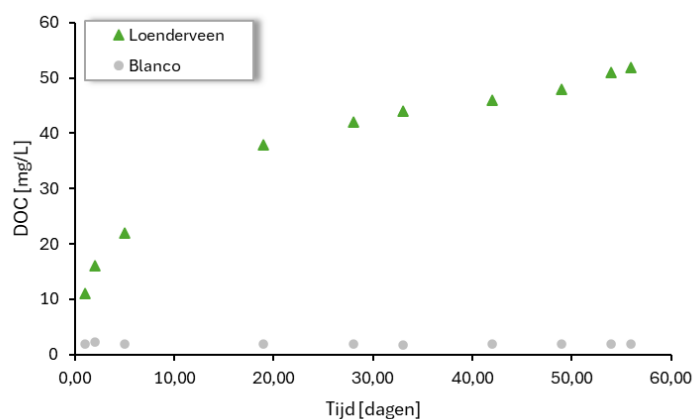


Figuur 50 Resultaten van de abrasietest

Het Loenderveen slib lijkt te resulteren in de meest sterke pellets. Zowel op compressiesterkte als abrasie geven de Loenderveen pellets de beste resultaten. De Spannenburg pellets met en zonder PAA geven abrasiegetallen van circa 20% en zijn daarmee minder slijtvast dan Ferrosorp en Loenderveen-pellets. Dit komt overeen met de compressiesterkte metingen.

Adsorptie-isothermtesten

De pH-fluctuatie tijdens de adsorptietesten is gegeven in Bijlage V. De pH voor de Loenderveen pellets is constant over tijd en komt overeen met de pH van de blanco. De DOC-concentratie over tijd is gegeven in Figuur 51. De pellets op basis van Loenderveen slib logen significant DOC uit. In vergelijking met de pellets bereid uit Spannenburg slib is er meer uitloging voor de Loenderveen-gebaseerde pellets. De Spannenburg-pellets hadden op dag 33 zo'n 30 mg/L DOC uitgelooft terwijl de Loenderveen-pellets op dag 33 al 44 mg/L DOC hadden uitgelooft.

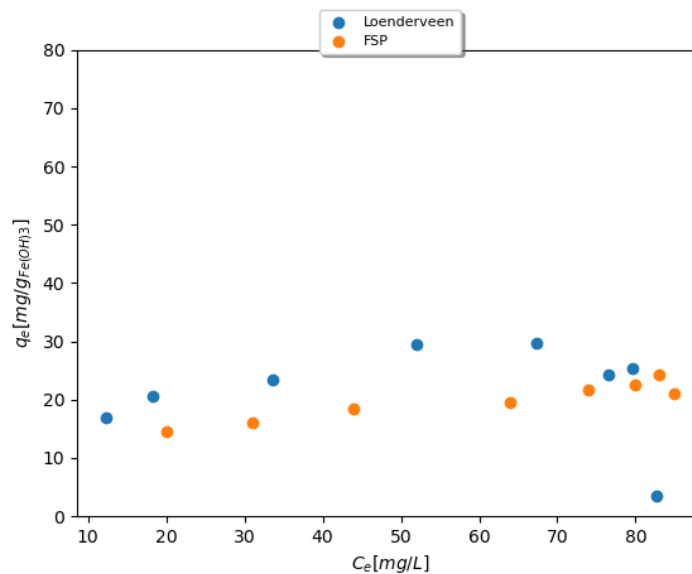


Figuur 51 DOC-uitloging over de tijd voor de pellets bereid uit Loenderveen slib

De Mn-uitloging is bepaald door middels ICP-MS de concentratie op dag 1 en dag 56 te meten. Op dag 1 bedroeg de Mn-concentratie 4,2 $\mu\text{g/L}$ in de matrix met daarin de Loenderveen pellets en 0,61 $\mu\text{g/L}$ in de blanco. Op dag 56 was de Mn-concentratie gestegen naar 59 $\mu\text{g/L}$ voor de Loenderveen pellets. De blanco op dag 56 gaf een Mn-concentratie van 0,10 $\mu\text{g/L}$. De Loenderveen-pellets logen naast DOC dus ook significant mangaan uit. In vergelijking met Spannenburg-pellets (Sectie 3.3.3) loogden de Loenderveen-pellets meer mangaan uit. Op het gebied van uitloging leek Loenderveen slib minder geschikt om pellets uit te produceren. Echter, kan een eventuele voorbehandelings-stap van de pellets hier een oplossing voor bieden.

Adsorptie van ortho-fosfaat

De ortho-fosfaat adsorptie-isotherm voor de waterijzerpellets op basis van Loenderveen slib en PVA-166kDa/99% zonder vries-dooi behandeling is gegeven in Figuur 52. Ter referentie is ook de adsorptie-isotherm voor Ferrosorp gegeven. De ortho-fosfaatopname is berekend met zoals beschreven in Bijlage VI en gegeven in mg PO_4 per g $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in de pellets. Hiervoor is het toegevoegde gewicht aan pelletmateriaal vermenigvuldigd met het droogstof percentage van de Loenderveen-pellets (=88,29%) en de fractie $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in Loenderveen slib (=74,04%). De adsorptie-isothermen met fosfaatopname in mg PO_4 per g pellets staan in Bijlage VI.



Figuur 52 Ortho-fosfaat adsorptie-isotherm voor pellets gemaakt van Loenderveen slib

De ortho-fosfaat adsorptie-isotherm van de Loenderveen-pellets ligt iets hoger dan die van Ferrosorp. De Loenderveen-pellets (met PVA-166kDa/99%) vertonen dus iets betere ortho-fosfaat adsorptie. De verschillen zijn niet zo groot als tussen Spannenburgpellets (met PVA-166kDa/99%) en Ferrosorp. De Langmuir en Freundlich parameters (zie Bijlage VI) voor de ortho-fosfaatopname in mg ortho-fosfaat per g Fe(OH)_3 zijn gegeven in Tabel 47 en Tabel 48. De parameters voor opname in mg PO_4 per g pellets zijn samen met de grafieken gegeven in Bijlage VI. De R^2 is laag: 0,2812. Dit wordt veroorzaakt door het datapunt gemeten bij de laagste pellet-loading (0,1 g/L). De andere punten overlappen met de data van Ferrosorp. Het is dan ook aannemelijk dat Ferrosorp en Loenderveen-pellets een vergelijkbare maximale adsorptiecapaciteit hebben.

Tabel 47 Langmuir parameters

	q_m (mg PO_4^{3-} /g Fe(OH)_3)	k_L	R^2	R_L	Ortho-fosfaatadsorptie t.o.v. Ferrosorp
Ferrosorp	28,0	0,046	0,9609	0,20	-
LOE-PVA-166kDa/99%	7,0	-0,048	0,2812	-0,33	0,25
SPA-PVA-166kDa/99%	195,5	0,0070	0,3901	0,63	7,0

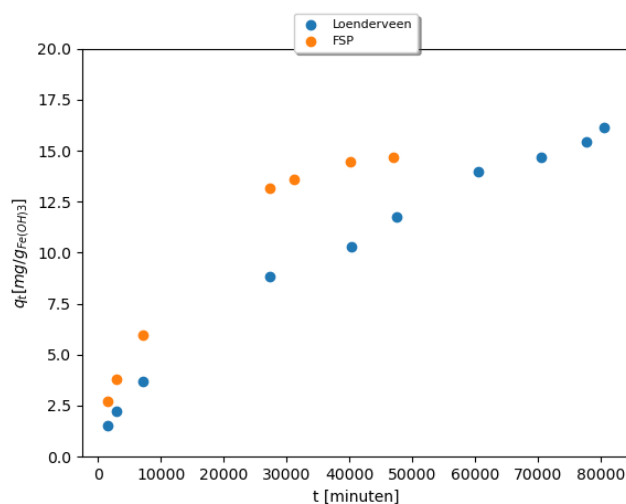
Het Freundlich model kan de fosfaat adsorptie op Loenderveen-pellets nog minder accuraat beschrijven dan het Langmuir model.

Tabel 48 Freundlich parameters

Bindmiddel	R^2	K_F	n
Ferrosorp	0,9260	5,55	3,18
LOE-PVA-166kDa/99%	0,0169	30,06	-8,04
SPA-PVA-166kDa/99%	0,9110	2,78	1,36

Kinetiek van de ortho-fosfaat adsorptie

Figuur 53 geeft de ortho-fosfaat opname per g $\text{Fe}(\text{OH})_3$ in de pellets over de tijd. De Loenderveen-pellets lijken een langzamere fosfaat adsorptiekinetiek te hebben dan Ferrosorp. De langere doorlooptijd van 56 dagen is voor de waterijzerpellets van Loenderveen slib niet genoeg om evenwicht te bereiken. Voor Ferrosorp is duidelijk een plateau ingezet na 28 dagen. De Loenderveen-pellets lijken gedurende de 56 dagen een bijna lineaire ortho-fosfaatopname te hebben. Het evenwicht heeft zich nog niet volledig ingesteld.



Figuur 53 Kinetiek van de ortho-fosfaatadsorptie

De kinetiekdata in mg PO_4 per g pellet en per g $\text{Fe}(\text{OH})_3$ is gefit aan het PSO model (zie Bijlage VII). De resulterende parameters voor de fosfaatopname per g $\text{Fe}(\text{OH})_3$ zijn gegeven in Tabel 49. Loenderveen-pellets hebben een lagere evenwichtsadsorptiecapaciteit dan de Spannenburgpellets.

Tabel 49 PSO-parameters

Bindmiddel	q_e (mg PO_4^{3-} /g $\text{Fe}(\text{OH})_3$)	K_2	R^2
Ferrosorp	18,3	4,93E-06	0,9894
LOE-166kDa/99%	20,5	1,70E-06	0,9510
PVA-166kDa/99%	26,8	3,78E-06	0,9960

Adsorptie van arseen

Loenderveen-pellets waren ook in staat om As(V) te adsorberen. De As(V) concentratie werd op dag 1 en dag 56 gemeten en bedroeg respectievelijk 95 $\mu\text{g/L}$ en 20 $\mu\text{g/L}$. Hiermee is bijna 80% van het arseen verwijderd door de pellets.

Conclusies

De analyseresultaten van het pelleteren met verschillende type slib en 166 kDa PVA (99% gehydrolyseerd) laten zien dat:

- Loenderveen slib, PAA-houdend en PAA-vrij Spannenburg-slib alle drie gebruikt kunnen worden voor het produceren van pellets.
- PAA-vrij slib makkelijker pelleteerde dan PAA-houdend slib, wat resulteert in grotere pellets.
- PVA lijkt minder geschikt als bindmiddel voor Loenderveen slib dan voor Spannenburg slib.
- De vries-dooi behandeling geen effect heeft op de compressiesterkte van de pellets bereid uit Spannenburg slib met 166 kDa PVA (compressiesterkte testen).
- De vries-dooi behandeling een licht positief effect heeft op de compressiesterkte van pellets uit Loenderveen-slib met 166 kDa PVA en uit Spannenburg slib met 130 kDa PVA (compressiesterkte testen).
- Loenderveen-slib een hogere pellet-compressiesterkte geeft dan Spannenburg slib (compressiesterkte testen).
- De geproduceerde waterijzerpellets een lagere compressiesterkte hebben dan het commerciële Ferrosorp (compressiesterkte testen).
- De spreiding tussen duplo-abrasiemetingen gering is. Wel is er grote variatie tussen de gemeten abrasiegetallen voor hetzelfde materiaal in verschillende meetsessies wat vergelijken onmogelijk maakt (abrasiemetingen).
- Loenderveen pellets zijn het meest slijtvast, gevolgd door Ferrosorp. De Spannenburg pellets geven, ongeacht de aan- of afwezigheid van PAA, de laagste abrasiegetallen (abrasiemetingen).
- De fosfaatadsorptie op Loenderveen pellets niet accuraat beschreven kan worden met het Langmuir of Freundlich model
- Op basis van visuele inspectie van de adsorptie-isothermen hebben Loenderveen pellets een vergelijkbare fosfaat adsorptiecapaciteit als Ferrosorp pellets
- De evenwichtsfosfaatopname van Loenderveen pellets is met 20,5 mg PO₄ per g Fe(OH)₃ lager dan de evenwichtsfosfaatopname van Spannenburg pellets, maar hoger dan die van Ferrosorp.
- Loenderveen-pellets zijn ook in staat om As(V) te adsorberen.

Het pelletrecept, pelleteren van waterijzer gedroogd tot 60%-droogstof bij 60°C met PVA (166 kDa molecuulgewicht en 99% hydrolysegraad, is **universeel** en kan op meerdere type slib toegepast worden. Het type slib kan wel van invloed zijn op de grootte van de gevormde pellets en de sterkte van de pellets. De vries-dooi behandeling leidt niet consistent tot een hogere pelletsterkte: of er is geen verschil in pelletsterkte of een lichte toename. De vries-dooi behandeling is daarmee geen essentieel onderdeel van het pelletrecept. Loenderveen slib resulteert in sterkere pellets dan Spannenburg slib, maar vertonen een mindere adsorptiecapaciteit.

IV Methode adsorptie-isothermtesten

Batch adsorptietesten werden uitgevoerd met fosfaat en arseen. Voor de basisoplossing voor de eerste set testen (pellets met CaO, cement, CMC (BP36) of PVA (130 kDa, 99% gehydrolyseerd)) werd 4 maal 20L drinkwater van Vitens (Productielocatie Tull en t Waal) getapt welke over een kation-wisselingskolom (Lewatit Monoplus S100) werd gehaald om het aanwezige calcium te verwijderen en zo calciumfosfaat neerslag te voorkomen. Het effluent van de kationwisselaar kolom werd iedere 20L bemonsterd en geanalyseerd op calcium-concentratie. Wanneer de Ca-concentratie <1 mg/L was, werd er 85 mg/L fosfaat toegevoegd vanuit een stockoplossing. Deze stockoplossing werd gemaakt door natrium waterstoffosfaat (Na_2HPO_4) in MilliQ water op te lossen. Vervolgens werd er 100 µg/L As(V) toegevoegd aan de basisoplossing en werd de pH en EGV van de oplossing bepaald. Voor de tweede set batch adsorptie-isothermexperimenten (pellets met PVA (166kDa, 88% en 99% hydrolysegraad)) werd de kationenwisselaar geregenereerd met 10% (100 g/L) NaCl oplossing afkomstig van Boom®. Alvorens het Ca-vrije kationwisselaarseffluent gebruikt werd voor de bereiding van de basisoplossing (zie beschrijving hierboven), werd er 2-3 L drinkwater over de kationwisselaar gehaald om het NaCl uit te spoelen. Voor de derde set adsorptie-isothermtesten werd hetzelfde gedaan.

Voor het bepalen van de adsorptie-isothermen werden per pelletmengsel 8 1000 mL Scott flessen gevuld met 800 mL van de hierboven beschreven basisoplossing. Hieraan werd 0,1, 0,2, 0,4, 0,8, 1,6, 3,2, 4,8, 6,4 gram/L pelletmateriaal toegevoegd (1,0-2,0 mm fractie), zie Tabel 50 voor de toegevoegde hoeveelheden in de eerste set testen (pellets met CaO, cement, CMC (BP36) of PVA (130 kDa, 99% gehydrolyseerd) als bindmiddel), Tabel 51 voor de toegevoegde hoeveelheden in de tweede set testen (pellets met PVA (166kDa, 88% en 99% hydrolysegraad) met en zonder vries-dooi behandeling) en Tabel 52 voor de hoeveelheden in de derde test (pellets van slib locatie Loenderveen met PVA (166 kDa, 99% hydrolysegraad) en pellets geproduceerd door IAB Weimar). Voordat de pellets afgewogen werden voor de adsorptietesten, werden de stofdeeltjes verwijderd door de pellets met perslucht uit te blazen over een 500 µm zeef. Ook werd voor ieder pelletmengsel een 5000 mL Scott fles gevuld met 4000 mL basisoplossing en 6,4 g/L pelletmateriaal voor kinetiekexperimenten. De flessen werden bewaard bij 20°C voor ten minste 32,5 dagen in een koelbroedstoof. Gedurende deze periode werden de flessen op werkdagen s'ochtends en s'middags driemaal geïnverteerd.

Tabel 50 Afgewogen hoeveelheden voor de adsorptie-isothermtesten voor de pellets gemaakt met verschillende bindmiddelen (CaO, cement, CMC, PVA)

Sample	Loading (g/L)	Afgewogen hoeveelheid (g)					
		CaO (150°C)	CaO (190°C)	Cement	CMC	PVA	Ferrosorp+
Adsorptie-isotherm	0,1	0,0798	0,0796	0,0813	0,0801	0,0813	0,0797
Adsorptie-isotherm	0,2	0,1627	0,1637	0,1585	0,1623	0,1601	0,1605
Adsorptie-isotherm	0,4	0,3208	0,3212	0,3237	0,3180	0,3196	0,3211
Adsorptie-isotherm	0,8	0,6430	0,6389	0,6400	0,6444	0,6427	0,6418
Adsorptie-isotherm	1,6	1,2828	1,2823	1,2803	1,2831	1,2796	1,2837
Adsorptie-isotherm	3,2	2,5648	2,5600	2,5550	2,5640	2,5572	2,5603
Adsorptie-isotherm	4,8	3,8423	3,8400	3,8449	3,8416	3,8468	3,8416
Adsorptie-isotherm	6,4	5,1222	5,1226	5,1251	5,1202	5,1239	5,1241
Kinetiek	6,4	25,6024	25,6046	25,6005	25,6062	25,5733	25,6024

Voor de eerste set testen werden er na 24 uur (1 dag), 48 uur (2 dagen, 120 uur (5 dagen), 456 uur (19 dagen), 516 uur (21,5 dagen), 972 uur (28 dagen) en 780 uur (32,5 dagen) kinetieksamples genomen voor het inverteren van de

flessen. De samples werden gefilterd over 0,45 µm. Middels Hach® testkits werd de ortho-fosfaat en DOC concentratie bepaald. De Fe, Mn, As, P en Ca concentraties van de kinetiek samples werden gemeten door middel van ICP-MS. De samples voor het bepalen van de adsorptie-isothermen werden voor na 32,8 dagen uit de koelbroedstoom gehaald en onderworpen aan ortho-fosfaatmetingen (Hach) en ICP-MS voor het bepalen van de Fe, Mn, As, P en Ca concentraties.

Tabel 51 Afgewogen hoeveelheden voor de adsorptie-isothermtesten voor de pellets gemaakt met verschillende type CMC en PVA als bindmiddel

Sample	Loading (g/L)	Afgewogen hoeveelheid (g)			
		PVA-166 kDa- 87-89% hydrolysegraad	PVA-166 kDa- 87-89% hydrolysegraad-FT	PVA-166 kDa- 99%+ hydrolysegraad	PVA-166 kDa- 99%+ hydrolysegraad-FT
Adsorptie-isotherm	0,1	0,0797	0,0820	0,0814	0,0836
Adsorptie-isotherm	0,2	0,1602	0,1615	0,1638	0,1608
Adsorptie-isotherm	0,4	0,3231	0,3238	0,3183	0,3210
Adsorptie-isotherm	0,8	0,6396	0,6444	0,6418	0,6387
Adsorptie-isotherm	1,6	1,2806	1,2825	1,2839	1,2778
Adsorptie-isotherm	3,2	2,5624	2,5619	2,5585	2,5626
Adsorptie-isotherm	4,8	3,8400	3,8394	3,8400	3,8427
Adsorptie-isotherm	6,4	5,1210	5,1195	5,1198	5,1241
Kinetiek	6,4	25,5994	25,6032	25,6421	25,6035

Voor de tweede set testen werden de kinetiek samples genomen na 24 uur (1 dag), 48 uur (2 dagen), 120 uur (5 dagen), 456 uur (19 dagen), 528 uur (22 dagen), 672 uur (28 dagen) en 792 uur (33 dagen). Enkel voor de samples na 24 uur en 792 uur werd middels ICP-MS ook de Fe, Mn, As, P en Ca concentratie bepaald van de gefilterde samples naast de ortho-fosfaat en DOC concentratie. De adsorptie-isotherm samples werden na 33 dagen uit de koelbroedstoom gehaald waarna er ortho-fosfaat werd gemeten met Hach® kits.

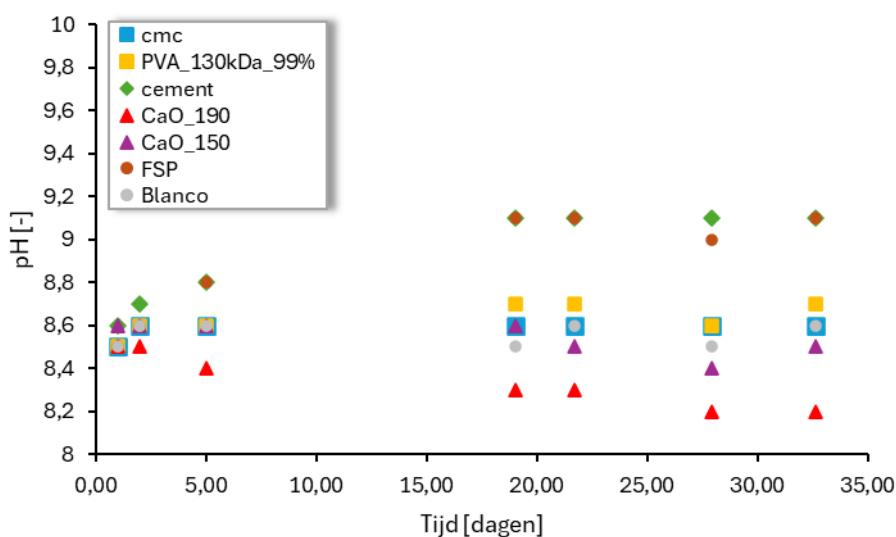
33 dagen bleek niet genoeg voor instelling van het evenwicht. In de derde set testen is dan ook gekozen om de adsorptie experimenten langer door te laten lopen en kinetiek samples (ortho-fosfaat en DOC) te nemen na 1 dag, 2 dagen, 5 dagen, 19 dagen, 28 dagen, 33 dagen, 42 dagen, 49 dagen, 54 dagen en 56 dagen. Voor het sample na 1 dag en 56 dagen is ook een ICP-MS analyse gedaan op de gefilterde samples voor Fe, Mn, As, P en Ca. De adsorptie-isotherm samples werden na 56 dagen uit de broedstoom gehaald voor ortho-fosfaat bepaling met Hach® kits.

Tabel 52 Afgewogen hoeveelheden voor de adsorptie-isothermtesten voor de pellets gemaakt met Loenderveen slib, de pellets gemaakt door IAB Weimar met Binder A en Binder B, en ijzerzand

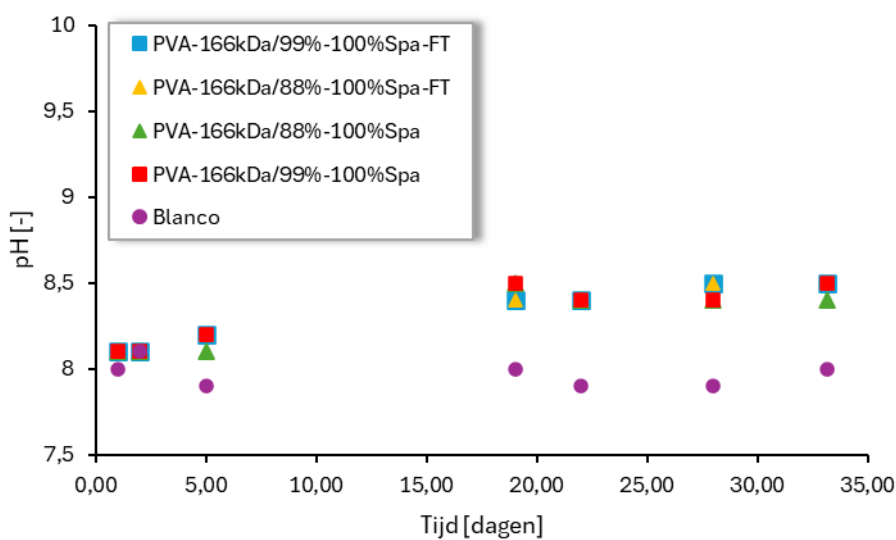
Sample	Loading (g/L)	Afgewogen hoeveelheid (g)				
		IJzerzand	Binder B (1)	Binder B (2)	Binder A	Loenderveen
Adsorptie-isotherm	0,1	0,0805	0,08	0,0798	0,0812	0,0813
Adsorptie-isotherm	0,2	0,1603	0,161	0,1595	0,1588	0,1593
Adsorptie-isotherm	0,4	0,3199	0,3193	0,3197	0,3196	0,3208
Adsorptie-isotherm	0,8	0,6406	0,6406	0,6391	0,6392	0,6398
Adsorptie-isotherm	1,6	1,2796	1,2808	1,2815	1,2789	1,2806
Adsorptie-isotherm	3,2	2,5593	2,5593	2,5604	2,5600	2,5594
Adsorptie-isotherm	4,8	3,8401	3,8404	3,8393	3,8396	3,8402
Adsorptie-isotherm	6,4	5,1203	5,1196	5,1210	5,1190	5,1203
Kinetiek	6,4	25,6002	25,6084	-	25,6030	25,6021

V pH-verloop adsorptie-isothermtesten

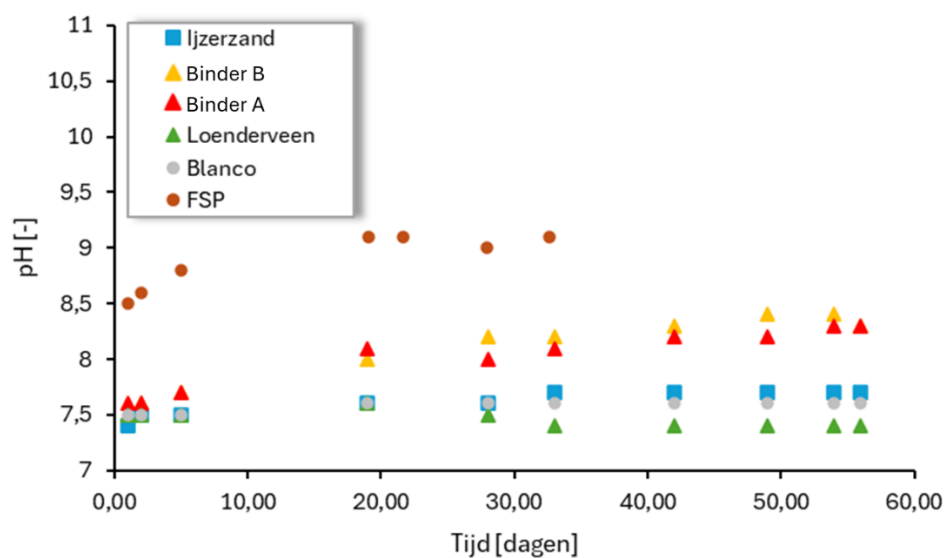
In deze bijlage is het verloop van de pH in de tijd gegeven gedurende de adsorptie-isothermtesten. De pH is bij elke kinetiek-meting gemeten (pellet-loading van 6.4 g/L).



Figuur 54 pH-verloop tijdens de adsorptie-isothermen van pellets bereid met verschillende bindmiddelen (CaO, cement, CMC en PVA)



Figuur 55 pH-verloop tijdens de adsorptie-isothermen van pellets bereid met verschillende typen PVA met en zonder vries-dooi behandeling



Figuur 56 pH-verloop tijdens de adsorptie-isothermen met pellets bereid uit Loenderveen slib, pellets gemaakt door IAB Weimar (Spannenburg slib) en ijzerzand

VI Langmuir en Freundlich model voor de adsorptie-isothermen

In deze bijlage zijn de plots gegeven voor het bepalen van de Langmuir en Freundlich parameters voor de adsorptie van PO_4^{3-} en As(V) en wordt de theorie van de twee modellen besproken.

Beide modellen gaan uit van de evenwichtsoptname, welke wordt berekend volgens [40]:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{1000 * w} \quad (1)$$

Hier is q_e de ortho-fosfaat evenwichtsoptname in mg/g, C_0 de initiële ortho-fosfaat concentratie in mg/L, C_e de ortho-fosfaat concentratie bij evenwicht in mg/L, V het volume in mL en w de massa van het toegevoegde adsorbens in g.

Het Langmuir isotherm model beschrijft de evenwichtsconditie van homogene adsorptie waarbij een monolaag wordt gevormd. In dit model wordt er aangenomen dat de adsorptiesites homogeen verdeeld zijn, er sprake is van monolaag adsorptie, constantie adsorptie-energieën en geen interactie tussen geadsorbeerde moleculen. Het Langmuir model wordt gegeven door vergelijking 2 [42].

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2)$$

Hier is q_m de maximale adsorptie capaciteit in mg/g en K_L de Langmuir constante in L/mg. Deze vergelijking kan omgeschreven worden naar verschillende lineaire vormen. Een van deze lineaire Langmuir modellen is gegeven in vergelijking 3. Volgens Wang et al. resulteert deze lineaire vorm van het Langmuir model in de meest accurate waarden voor de parameters. Aan de hand van de Langmuir constante en de initiële concentratie van de te adsorberen stof kan de scheidingsfactor R_L berekend worden, zie vergelijking 4. Een waarde voor R_L kleiner dan 1 geeft aan dat de adsorptie gunstig is, is R_L groter dan 1 is de adsorptie ongunstig [42].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (3)$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (4)$$

Wanneer de adsorptie beschreven kan worden met het Langmuir isotherm model zal een plot van C_e/q_e versus C_e een lineaire relatie opleveren. Door C_e/q_e te plotten tegen C_e en hier een lineaire trendlijn aan toe te voegen kunnen aan de hand van de richtingscoëfficiënt en de kruising met de y-as q_m en K_L bepaald worden. De R^2 -waarde geeft inzicht in hoe goed de data beschreven kan worden met het Langmuir isotherm model.

Het Freundlich isotherm model beschrijft non-lineaire adsorptie. Het kan zowel chemisorptie met 50% van de adsorptiesites bezet in evenwicht beschrijven als fysisorptie. Het Freundlich isotherm model wordt gegeven door vergelijking 5. Hier zijn K_F en n Freundlich constanten. Net als bij het Langmuir isotherm model kan het Freundlich isotherm model herschreven worden naar een lineaire vorm welke gegeven is in vergelijking 6 [42]. Als de adsorptie beschreven kan worden met het Freundlich isotherm model resulteert het plotten van $\log(q_e)$ tegen $\log(C_e)$ in een lineaire relatie. Met de richtingscoëfficiënt en de kruising met de y-as van de lineaire trendlijn in een $\log(q_e)$ vs. $\log(C_e)$ plot kunnen dan de waarden voor K_F en n bepaald worden.

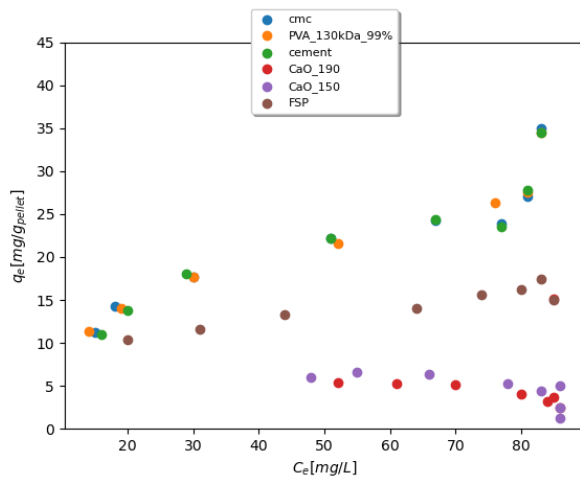
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5)$$

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (6)$$

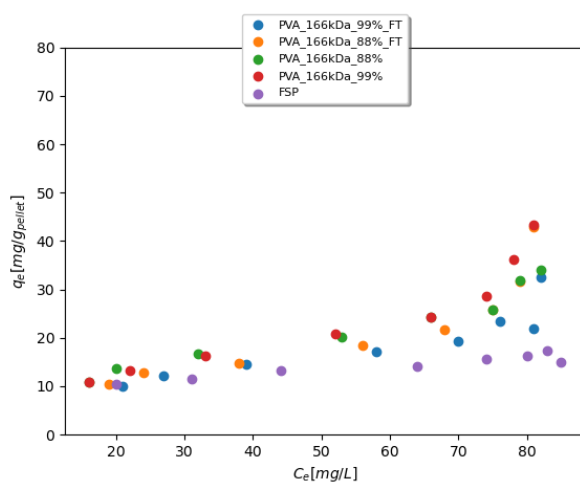
De Freundlich constante n geeft informatie over of de adsorptie gunstig is of niet. Als $1/n < 1$, en dus $n > 1$, is de adsorptie gunstig. Wanneer $1/n > 1$, en dus $n < 1$, is de adsorptie ongunstig [40].

VI.1 PO₄-adsorptie

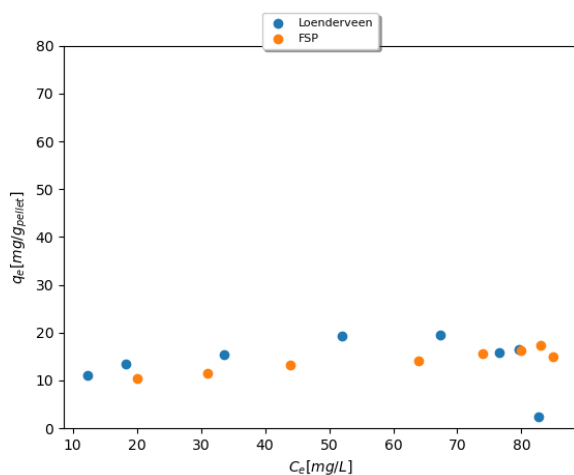
De adsorptie isothermen voor de verschillende testen in mg PO₄ per gram pellets zijn gegeven in Figuur 57 t/m Figuur 60.



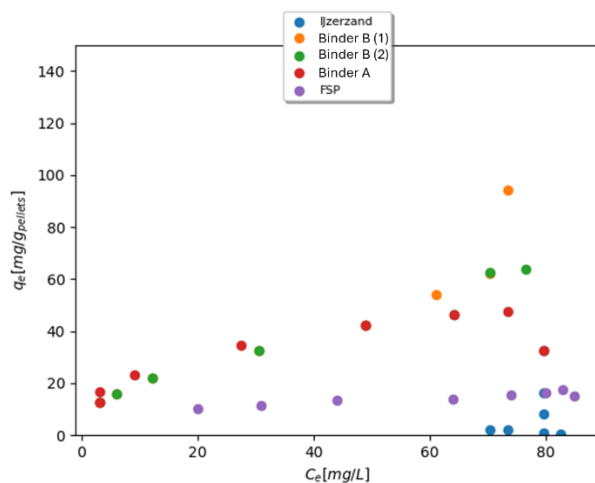
Figuur 57 Adsorptie isotherm van pellets bereid met verschillende bindmiddelen (CaO, cement, CMC, PVA) waarbij de adsorptie gegeven is in mg PO₄ per gram pellets. FSP staat voor Ferrosorp, de commerciële referentie.



Figuur 58 Adsorptie isotherm van pellets bereid met 166 kDa PVA waarbij de adsorptie gegeven is in mg PO₄ per gram pellets. FSP staat voor Ferrosorp, de commerciële referentie. FT geeft aan of de pellets gevries-dood zijn.

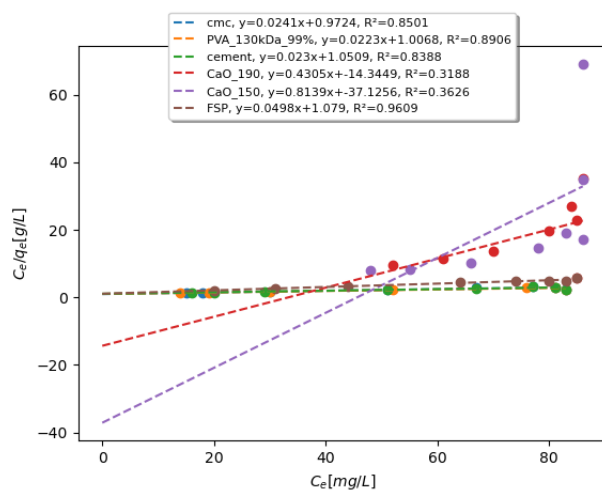


Figuur 59 Adsorptie isotherm van pellets bereid met Loenderveen slib en 166 kDa PVA waarbij de adsorptie gegeven is in mg PO_4 per gram pellets. FSP staat voor Ferrosorp, de commerciële referentie.

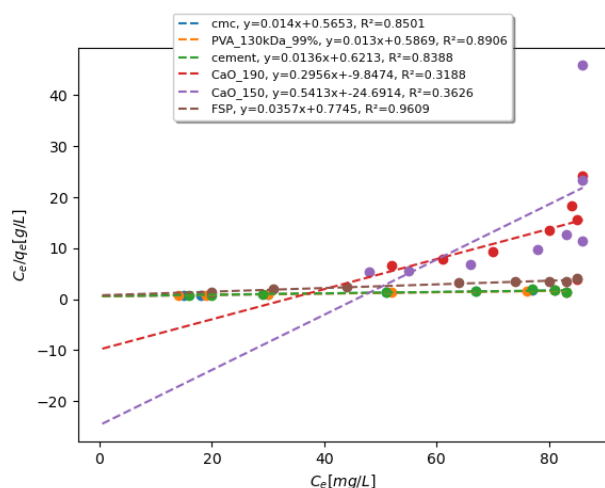


Figuur 60 Adsorptie isotherm van pellets bereid door IAB Weimar met Spannenburg slib en verschillende bindmiddelen (Binder A en Binder B), ijzerzand en Ferrosorp (FSP) waarbij de adsorptie gegeven is in mg PO_4 per gram pellets.

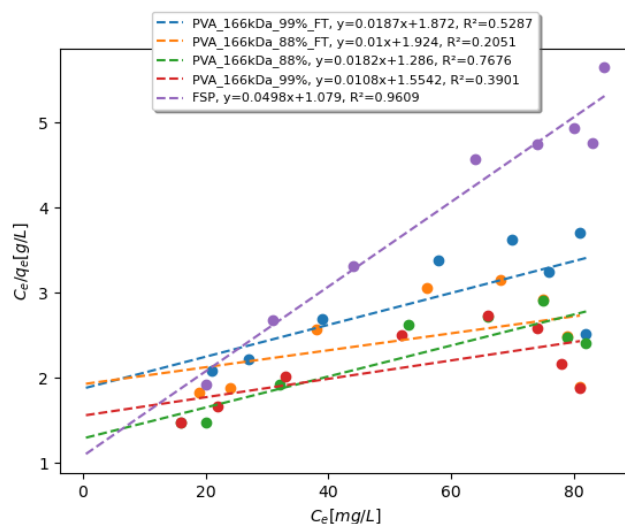
De C_e/q_e vs. C_e grafieken voor het fitten aan het Langmuir model voor de fosfaatadsorptie zijn gegeven in Figuur 61/m Figuur 67.



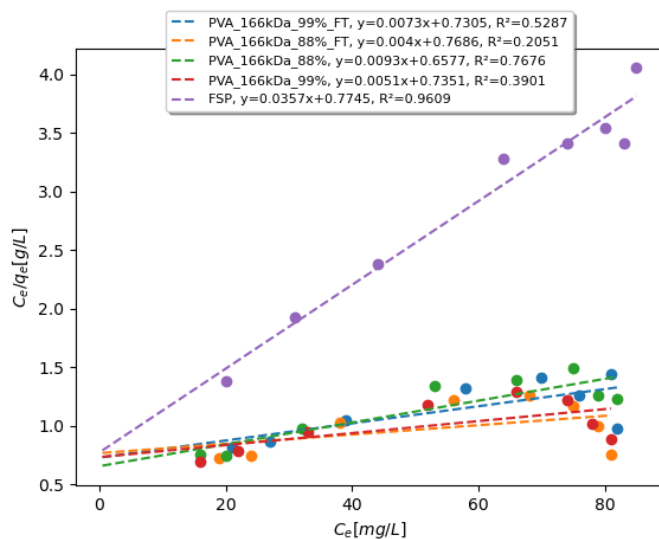
Figuur 61 Langmuir fit voor de fosfaatadsorptie aan de pellets bereid met verschillende bindmiddelen (CMC, PVA, cement en CaO)



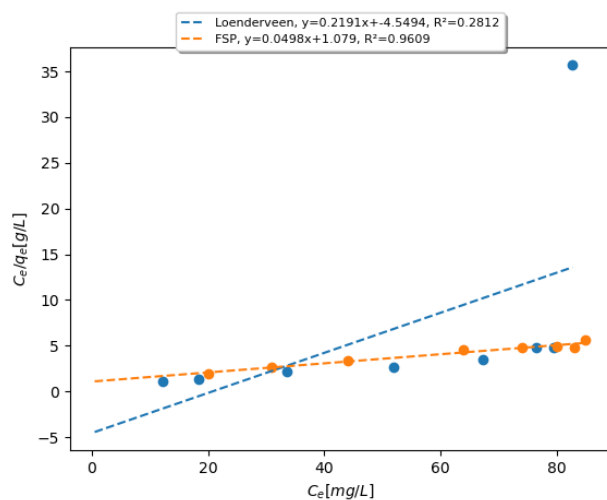
Figuur 62 Langmuir fit voor de fosfaatadsorptie aan de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -fase in de pellets voor bereid met verschillende bindmiddelen (CMC, PVA, cement en CaO)



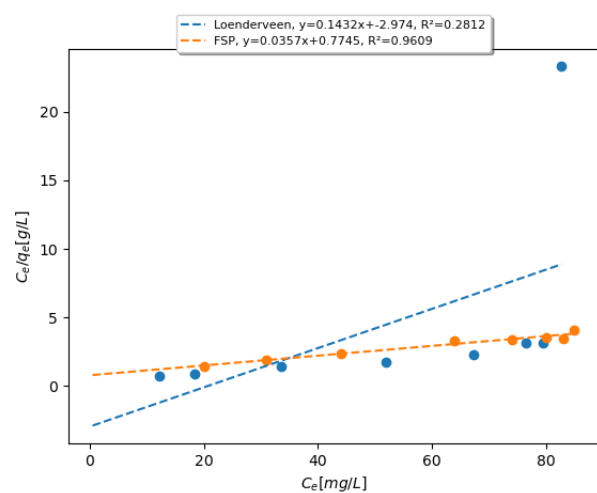
Figuur 63 Langmuir fit voor de fosfaatadsorptie aan de pellets bereid met 166 kDa PVA met verschillende hydrolysegraad. FT geeft aan of de pellets een vries-dooi behandeling gehad hebben



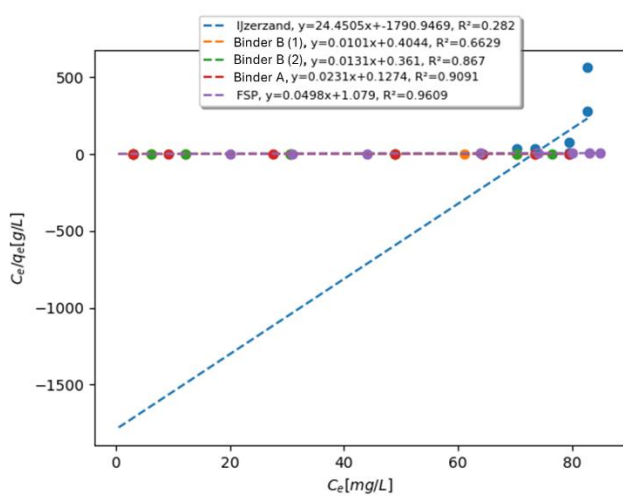
Figuur 64 Langmuir fit voor de fosfaatadsorptie aan de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -fase in de pellets voor pellets bereid met 166 kDa PVA met verschillende hydrolysegraad. FT geeft aan of de pellets een vries-dooi behandeling gehad hebben.



Figuur 65 Langmuir fit voor de fosfaatadsorptie aan de pellets bereid met 166 kDa PVA uit Loenderveen slib



Figuur 66 Langmuir fit voor de fosfaatadsorptie aan de Fe(OH)_3 -fase in de pellets voor pellets bereid met 166 kDa PVA uit Loenderveen slib



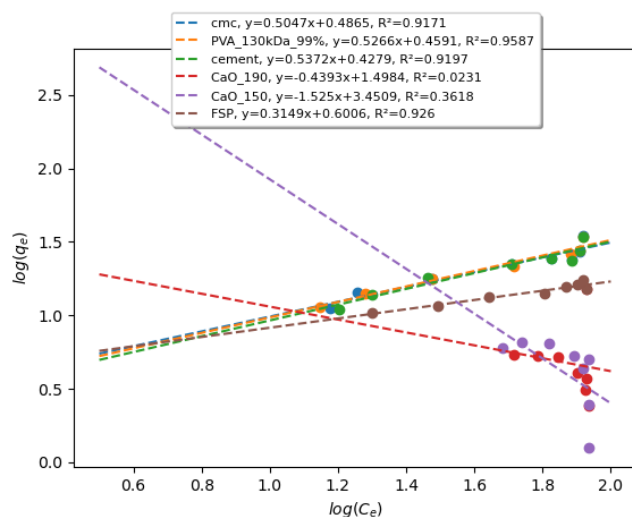
Figuur 67 Langmuir fit voor de fosfaatadsorptie aan ijzerzand, de pellets bereid met Binder A en Binder B (uit Spannenburg slib) en Ferrosorp (FSP)

Op basis van bovenstaande fits zijn de Langmuir parameters berekend, zie Tabel 53.

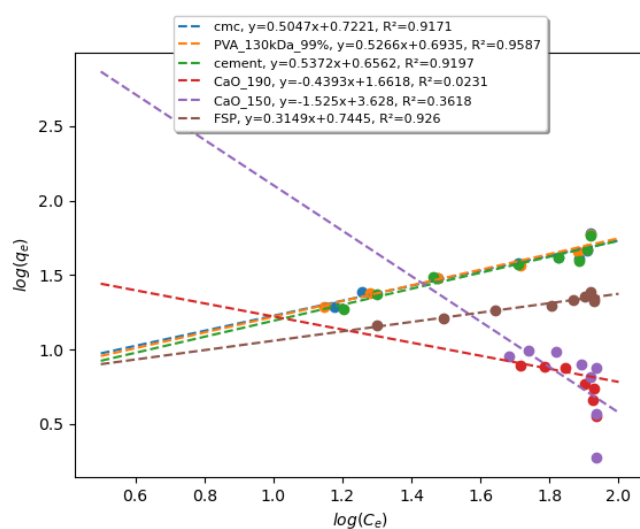
Tabel 53 De Langmuir parameters voor de orhto-fosfaatadsorptie voor alle pellets/adsorbens-materialen getest in dit project

	q_m (mg PO_4^{3-} /g pellets)	q_m (mg PO_4^{3-} /g $\text{Fe}(\text{OH})_3$)	k_L	R_L	R^2
Ferrosorp	20,1	28,0	0,0461	0,2004	0,9609
CaO 150°C	1,2	1,8	-0,0219	-1,1156	0,3626
CaO 190°C	2,3	3,4	-0,0300	-0,6265	0,3189
Cement	43,5	73,5	0,0219	0,3455	0,8388
CMC BP36	41,4	71,3	0,0248	0,3178	0,8501
PVA 130 kDa 99% hydrolysegraad	44,9	77,1	0,0221	0,3434	0,8906
PVA-166 kDa/99%-FT	53,4	136,9	0,0100	0,5393	0,5287
PVA-166kDa/88%-FT	100,4	251,4	0,0052	0,6935	0,2051
PVA-166kDa/99%	92,5	195,5	0,0070	0,6273	0,3901
PVA-166kDa/88%	54,9	107,4	0,0142	0,4527	0,7676
LOE-PVA-166kDa/99%	4,6	7,0	-0,0482	-0,3344	0,2812
Binder B (1)	99,2	166,3	0,0249	0,3262	0,6629
Binder B (2)	76,2	127,9	0,0363	0,2494	0,8670
Binder A	43,3	72,4	0,1813	0,0624	0,9091
IJzerzand	0,04	0,2	-0,0137	-7,6241	0,2890

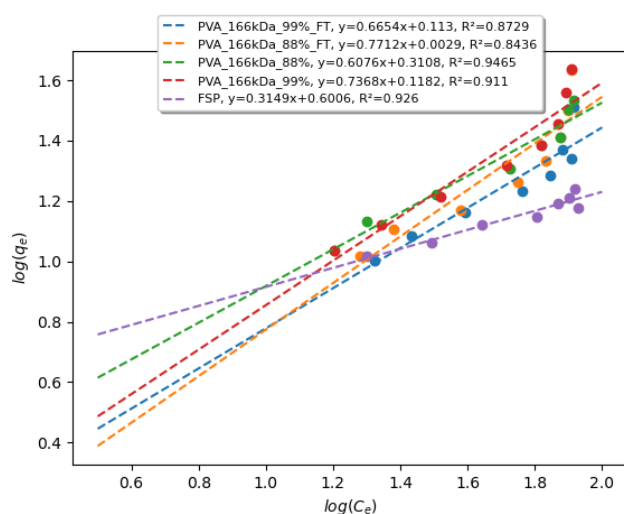
De $\log(q_e)$ versus $\log(c_e)$ grafieken voor het fitten aan het Freundlich model zijn gegeven in Figuur 68 t/m Figuur 74.



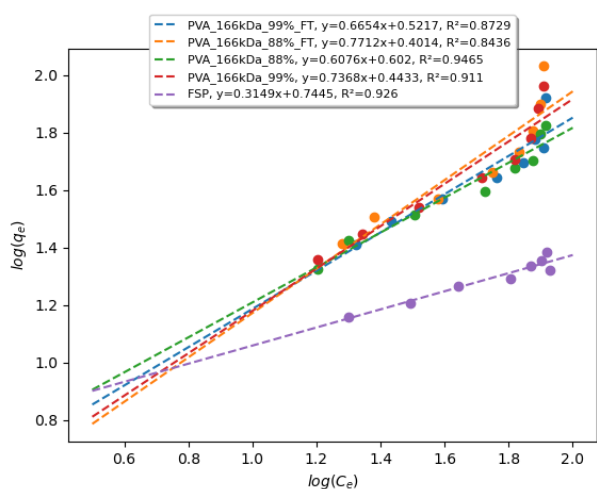
Figuur 68 Freundlich fit voor de fosfaatadsorptie aan de pellets bereid met verschillende bindmiddelen (CMC, PVA, cement en CaO)



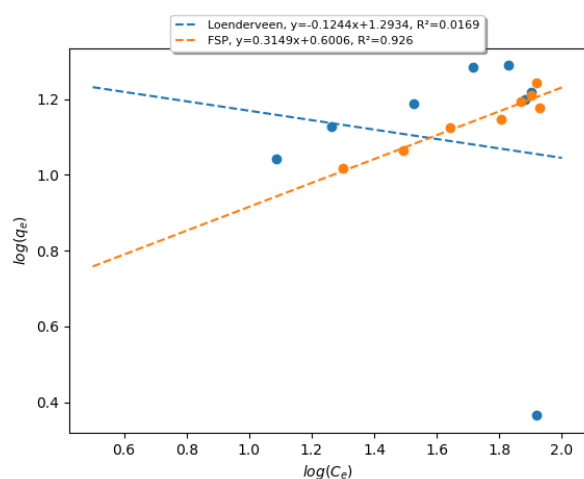
Figuur 69 Freundlich fit voor de fosfaatadsorptie aan de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -fase in de pellets voor bereid met verschillende bindmiddelen (CMC, PVA, cement en CaO)



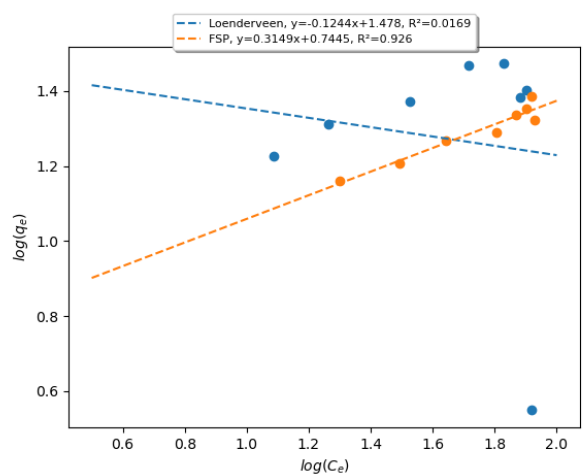
Figuur 70 Freundlich fit voor de fosfaatadsorptie aan de pellets bereid met 166 kDa PVA met verschillende hydrolysegraad. FT geeft aan of de pellets een vries-dooi behandeling gehad hebben



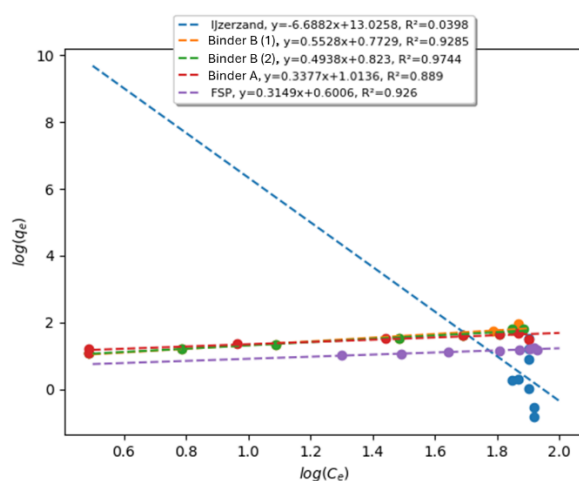
Figuur 71 Freundlich fit voor de fosfaatadsorptie aan de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -fase in de pellets voor pellets bereid met 166 kDa PVA met verschillende hydrolysegraad. FT geeft aan of de pellets een vries-dooi behandeling gehad hebben.



Figuur 72 Freundlich fit voor de fosfaatadsorptie aan de pellets bereid met 166 kDa PVA uit Loenderveen slib



Figuur 73 Freundlich fit voor de fosfaatadsorptie aan de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -fase in de pellets voor pellets bereid met 166 kDa PVA uit Loenderveen slib



Figuur 74 Freundlich fit voor de fosfaatadsorptie aan de pellets bereid met Binder A en Binder B, ijzerzand en de referentie Ferrosorp (FSP)

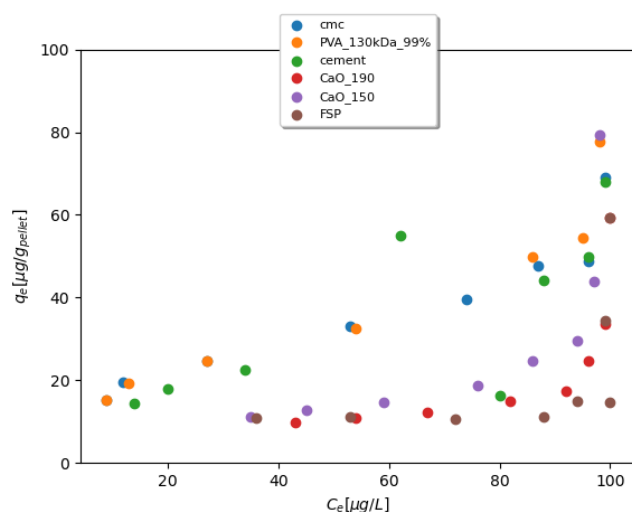
De berekende Freundlich parameters zijn geven in Tabel 54.

Tabel 54 De Freundlich parameters voor de ortho-fosfaatadsorptie voor alle pellets/adsorbens-materialen getest in dit project

	K_F (per g pellets)	K_F (per g $\text{Fe}(\text{OH})_3$)	n	R^2
Ferrosorp	3,99	5,55	3,18	0,9260
CaO 150°C	2824,09	4246,25	-0,66	0,3618
CaO 190°C	31,51	45,90	-2,28	0,0231
Cement	2,68	4,53	1,86	0,9197
CMC BP36	3,07	5,27	1,98	0,9171
PVA 130 kDa 99% hydrolysegraad	2,88	4,94	1,90	0,9587
PVA-166 kDa/99%-FT	1,30	3,32	1,50	0,8729
PVA-166kDa/88%-FT	1,01	2,52	1,30	0,8436
PVA-166kDa/99%	1,31	2,78	1,36	0,9110
PVA-166kDa/88%	2,05	4,00	1,65	0,9465
LOE-PVA-166kDa/99%	19,65	30,06	-8,04	0,0169
Binder B (1)	5,93	9,94	1,81	0,9285
Binder B (2)	6,65	11,16	2,03	0,9744
Binder A	10,32	17,26	2,96	0,8890
IJzerzand	1,06E13	4,53E13	-0,15	0,0398

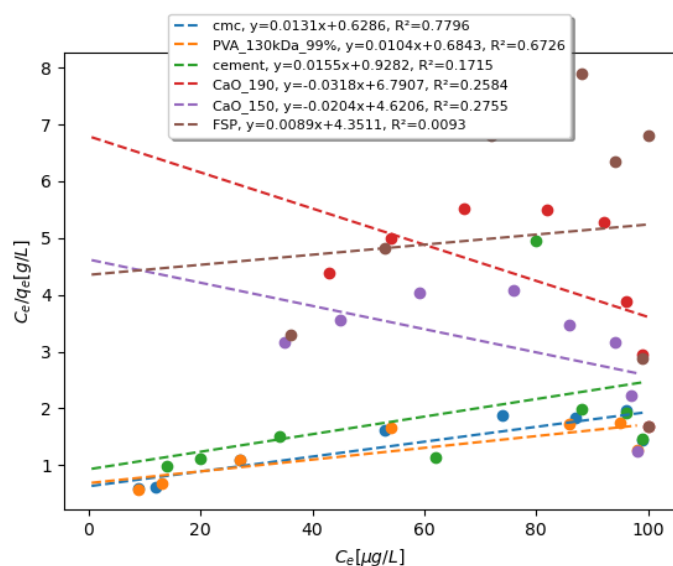
VI.II As(V)-adsorptie

Figuur 75 geeft de As(V) adsorptie isotherm voor pellets bereid met verschillende type bindmiddelen in $\mu\text{g PO}_4$ per g pellets.

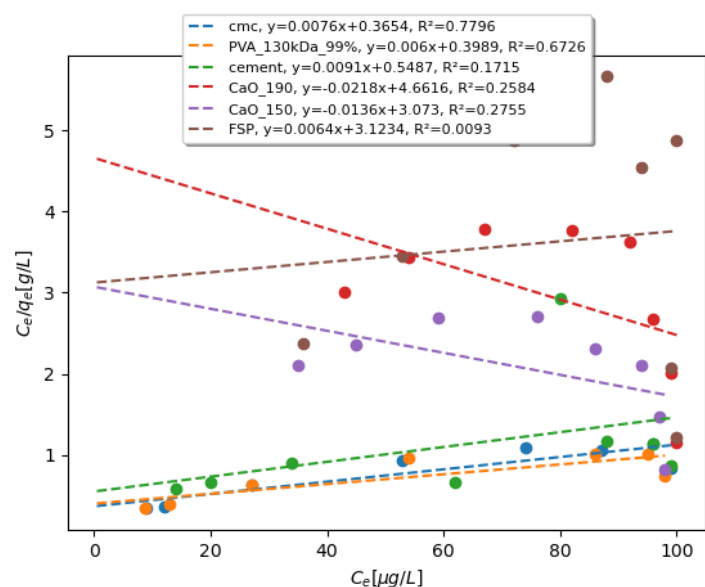


Figuur 75 Adsorptie isotherm in $\mu\text{g/g}$ pellets voor de As(V) adsorptie aan pellets bereid met verschillende bindmiddelen

De C_e/q_e vs. C_e grafieken voor het fitten aan het Langmuir model voor de As(V)-adsorptie zijn gegeven in Figuur 76 en Figuur 77.



Figuur 76 plot van C_e/q_e versus C_e voor het fitten van de As(V) adsorptie aan pellets gebonden met CaO, cement, CMC of PVA aan het Langmuir isotherm model



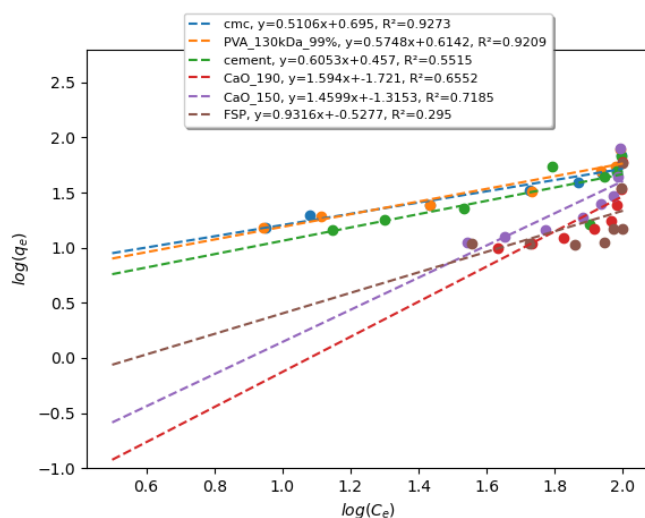
Figuur 77 plot van C_e/q_e versus C_e voor het fitten van de As(V) adsorptie aan de Fe(OH)₃-fase in pellets gebonden met CaO, cement, CMC of PVA aan het Langmuir isotherm model

Zie Tabel 55 voor de berekende Langmuir parameters voor bovenstaande fits.

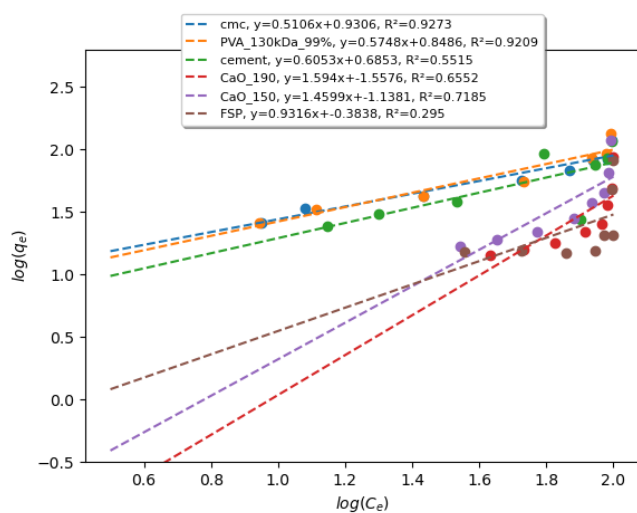
Tabel 55 De Langmuir paramters voor de As(V)-adsorptie

	q_m ($\mu\text{g As/g pellets}$)	q_m ($\mu\text{g As/g Fe(OH)}_3$)	k_L	R_L	R^2
Ferrosorp	112,8	157,1	0,0020	0,8225	0,0093
CaO 150°C	-49,0	-73,6	-0,0044	1,8802	0,2755
CaO 190°C	-31,4	-45,8	-0,0047	1,9849	0,2584
Cement	64,7	109,4	0,0167	0,3618	0,1715
CMC BP36	76,4	131,5	0,0208	0,3121	0,7796
PVA 130 kDa 99% hydrolysegraad	96,6	165,7	0,0151	0,3843	0,6726

De $\log(q_e)$ versus $\log(c_e)$ grafieken voor het fitten aan het Freundlich model zijn gegeven in Figuur 78 t/m Figuur 79.



Figuur 78: plot $\log(C_e)$ versus $\log(q_e)$ voor het fitten van de As(V) adsorptie aan pellets bereid met CaO, cement, CMC of PVA aan het Freundlich isotherm model



Figuur 79 plot $\log(C_e)$ versus $\log(q_e)$ voor het fitten van de As(V) adsorptie aan de $Fe(OH)_3$ -fase in pellets bereid met CaO, cement, CMC of PVA aan het Freundlich isotherm model

De berekende Freundlich parameters op basis van bovenstaande fits zijn gegeven in Tabel 56.

Tabel 56 De Freundlich parameters voor de As(V)-adsorptie voor alle pellets/adsorbens-materialen getest in dit project

	K_F (per g pellets)	K_F (per g $Fe(OH)_3$)	n	R^2
Ferrosorp	0,30	0,41	1,07	0,2950
CaO 150°C	0,05	0,07	0,68	0,7185
CaO 190°C	0,02	0,03	0,63	0,6552
Cement	2,86	4,84	1,65	0,5515
CMC BP36	4,95	8,52	1,96	0,9273
PVA 130 kDa 99% hydrolysegraad	4,11	7,06	1,74	0,9209

VII Pseudo tweede orde kinetiek model

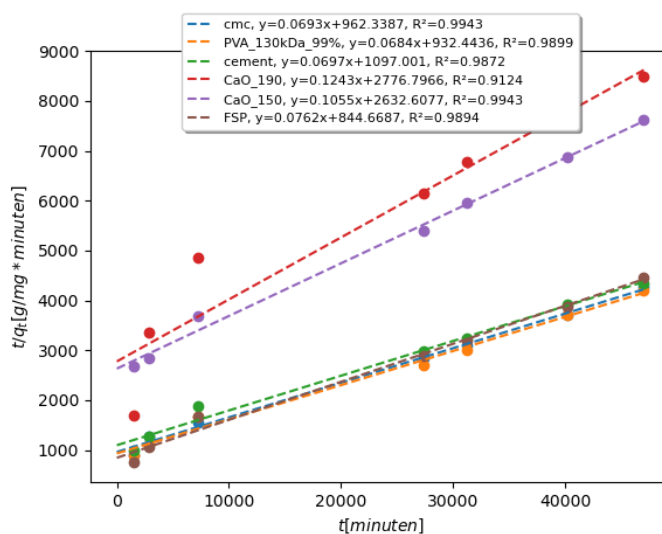
Het pseudo tweede orde kinetiek model is toegepast op de kinetiek data van de adsorptie-isothermen. Hiervoor is t/q_t geplot tegen de tijd volgens de lineaire vorm van het pseudo tweede orde kinetiek model, zie vergelijking 7 [43].

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (7)$$

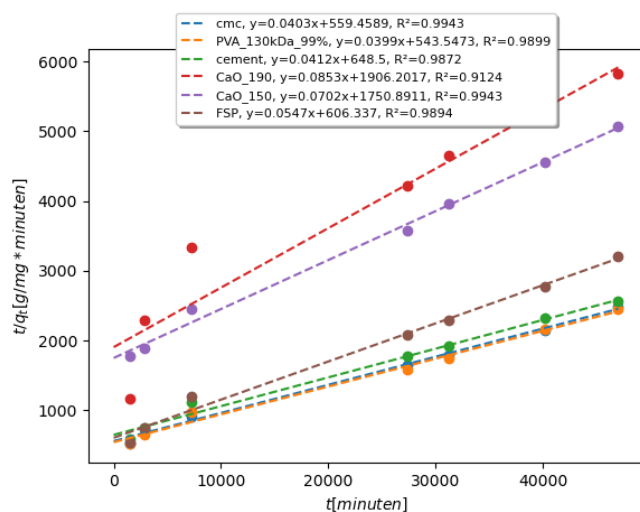
Wanneer er een lineaire relatie is tussen t/q_t en t volgt de adsorptiekinetiek het pseudo tweede orde kinetiek model. Uit de richtingscoëfficiënt en de kruising met de y-as kunnen q_e (de evenwichtsoptname) en k_2 (de pseudo tweede orde snelheidsconstante) berekend worden.

VII.I PO₄-kinetiek

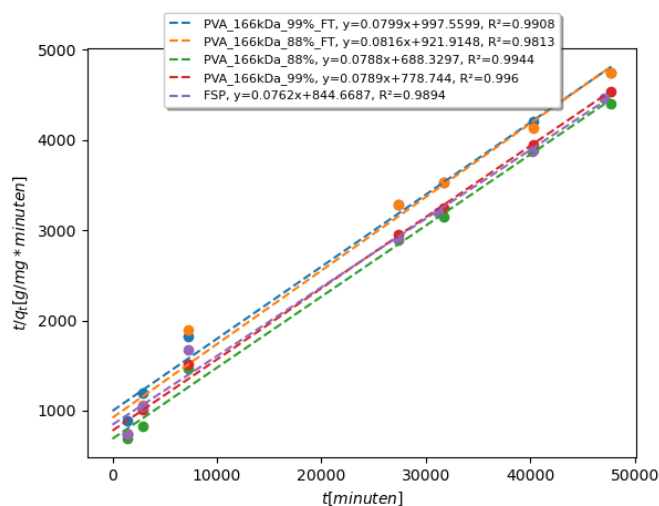
De t/q_t vs. t grafieken voor het fitten aan het pseudo tweede orde (PSO) kinetiek model voor de fosfaatadsorptie zijn gegeven in Figuur 80 t/m Figuur 86.



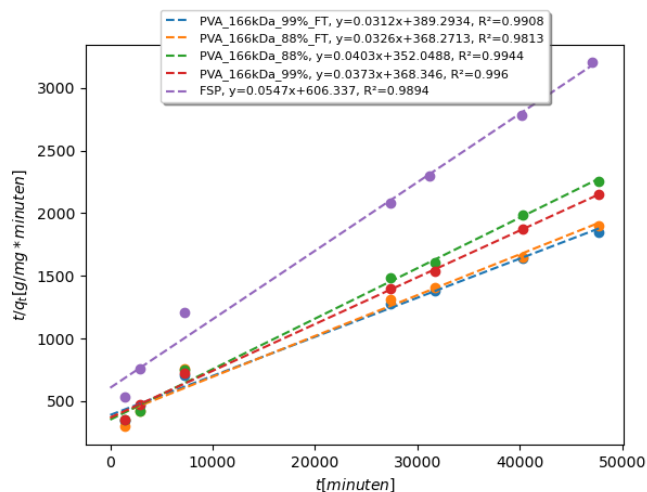
Figuur 80 PSO fit voor de fosfaatadsorptie aan de pellets bereid met verschillende bindmiddelen (CMC, PVA, cement en CaO)



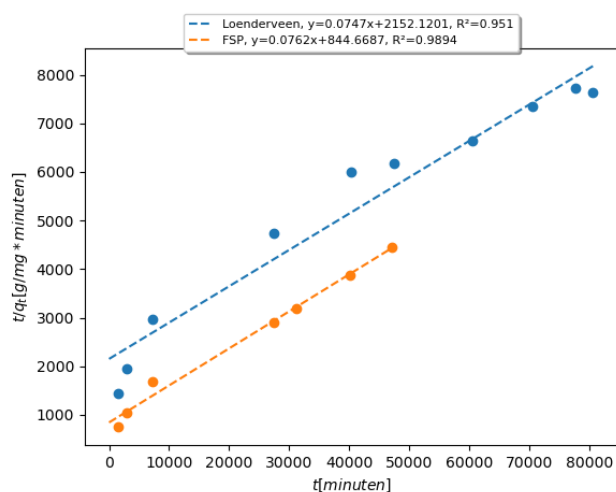
Figuur 81 PSO fit voor de fosfaatadsorptie aan de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -fase in de pellets voor bereid met verschillende bindmiddelen (CMC, PVA, cement en CaO)



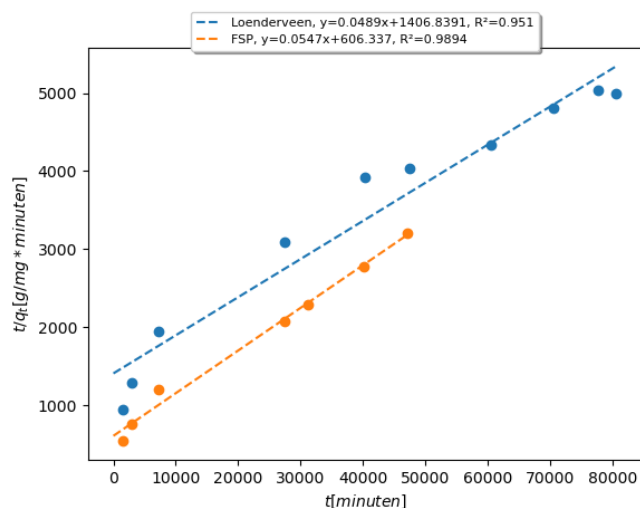
Figuur 82 PSO fit voor de fosfaatadsorptie aan de pellets bereid met 166 kDa PVA met verschillende hydrolysegraad. FT staat voor pellets die behandeld zijn met de vries-dooi behandeling.



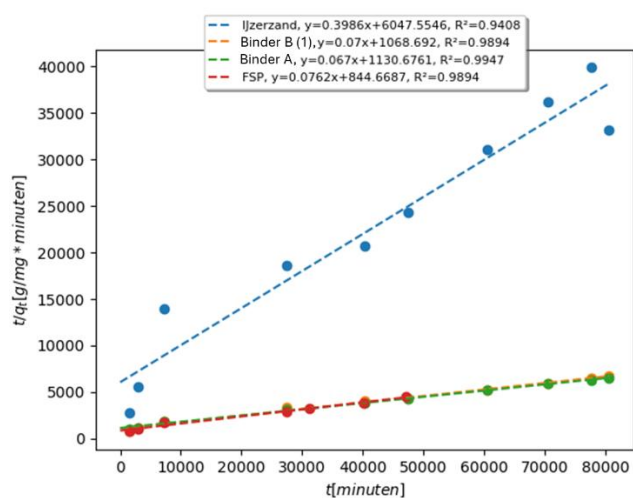
Figuur 83 PSO fit voor de fosfaatadsorptie aan de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -fase in de pellets bereid met 166 kDa PVA met verschillende hydrolysegraad. FT staat voor pellets die behandeld zijn met de vries-dooi behandeling.



Figuur 84 PSO fit voor de fosfaatadsorptie aan de pellets bereid met 166 kDa PVA uit Loenderveen slib



Figuur 85 PSO fit voor de fosfaatadsorptie aan de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -fase in de pellets voor pellets bereid met 166 kDa PVA uit Loenderveen slib



Figuur 86 PSO fit voor de fosfaatadsorptie aan de pellets bereid met Binder A en Binder B, ijzerzand en de referentie Ferrosorp.

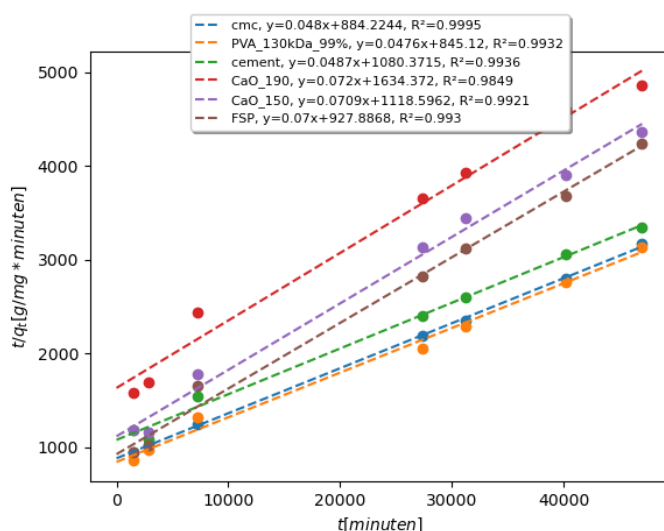
De evenwichtsoptname (q_e) per g pellets en per g $\text{Fe}(\text{OH})_3$ op basis van bovenstaande fits is samen met de snelheidsconstanten en R^2 geven in Tabel 57.

Tabel 57 De PSO parameters voor de ortho-fosfaatadsorptie voor de pellets/adsorbens-materiaal getest in dit rapport

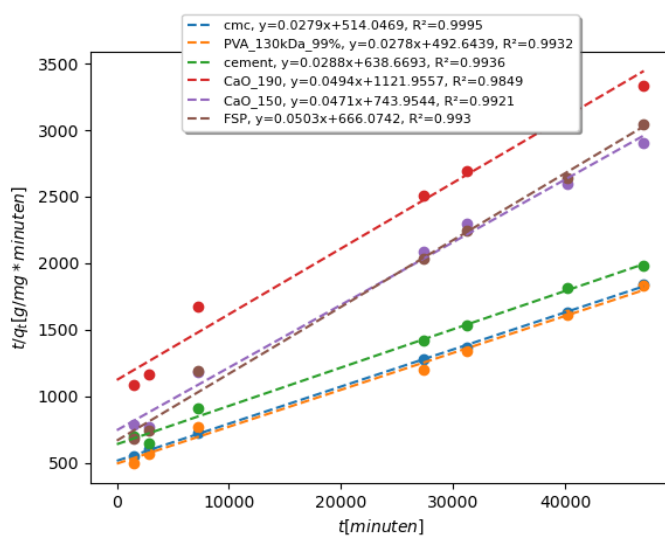
	q_e (mg PO_4^{3-} /g pellets)	K_2 (opname per g pellets)	q_e (mg PO_4^{3-} /g $\text{Fe}(\text{OH})_3$)	K_2 (opname per g $\text{Fe}(\text{OH})_3$)	R^2
Ferrosorp	13,1	6,8697E-06	18,3	4,9313E-06	0,9894
CaO 150°C	9,5	4,2296E-06	14,2	2,8130E-06	0,9943
CaO 190°C	8,0	5,5598E-06	11,7	3,8167E-06	0,9124
Cement	14,4	4,4224E-06	24,3	2,6143E-06	0,9872
CMC BP36	14,4	4,9943E-06	24,8	2,9035E-06	0,9943
PVA 130 kDa 99% hydrolysegraad	14,6	5,0243E-06	25,1	2,9288E-06	0,9899
PVA-166 kDa/99%-FT	12,5	6,4073E-06	32,1	2,5004E-06	0,9908
PVA-166kDa/88%-FT	12,3	7,2151E-06	30,7	2,8822E-06	0,9813
PVA-166kDa/99%	12,7	7,9998E-06	26,8	3,7839E-06	0,9960
PVA-166kDa/88%	12,7	9,0215E-06	24,8	4,6141E-06	0,9944
Binder B (1)	14,3	4,5829E-06	24,0	2,7323E-06	0,9894
Binder A	14,9	3,9646E-06	25,0	2,3705E-06	0,9947
IJzerzand	2,51	2,6277E-05	10,5	6,2987E-06	0,9408

VII.II As(V)-kinetiek

Figuur 87 en Figuur 88 geven de t/q_t vs. t grafieken voor het fitten aan het pseudo tweede orde (PSO) kinetiek model voor de As(V)-adsorptie.



Figuur 87 PSO fit voor de As(V)-adsorptie aan de pellets bereid met verschillende bindmiddelen (CMC, PVA, cement en CaO)



Figuur 88 PSO fit voor de As(V)-adsorptie aan de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -fase in de pellets voor bereid met verschillende bindmiddelen (CMC, PVA, cement en CaO)

De PSO-parameters berekend aan de hand van bovenstaande fits zijn gegeven in Tabel 58.

Tabel 58 PSO parameters voor de As(V)-adsorptiekinetiek

	q_e ($\mu\text{g As/g pellets}$)	K_2 (opname per g pellets)	q_e ($\mu\text{g As/g Fe}(\text{OH})_3$)	K_2 (opname per g $\text{Fe}(\text{OH})_3$)	R^2
Ferrosorp	14,3	5,2812E-06	19,9	3,7910E-06	0,9930
CaO 150°C	14,1	4,4894E-06	21,2	2,9858E-06	0,9921
CaO 190°C	13,9	3,1696E-06	20,2	2,1759E-06	0,9849
Cement	20,5	2,1986E-06	34,7	1,2997E-06	0,9936
CMC BP36	20,8	2,6062E-06	35,8	1,5151E-06	0,9995
PVA 130 kDa 99% hydrolysegraad	21,0	2,6840E-06	36,0	1,5646E-06	0,9932

VIII Uitlogingstesten

Tabel 59 geeft de gemeten concentraties voor de blanco's in de uitlogingstesten en representeren dus het voedingswater

Tabel 59 Gemeten concentraties voor de blanco's in de uitlogingstesten

Parameter	Eenheid	Drinkwatermatrix Tull and 't Waal	Oppervlaktematrix Bethunepolder	RO concentraat Dinxperlo
Acrylamide	µg/L	<0,10	Niet bepaald	Niet bepaald
Aluminium	µg/L	7,7	2,0	1,9
Ammonium	mg/L	<0,05	<0,05	<0,05
Antimony	µg/L	<0,02	0,02	0,25
Arsenic	µg/L	<0,50	<0,50	2,3
Barium	µg/L	15	86	365
Benzo(a)pyreen	µg/L	<0,005	<0,005	<0,005
Boor	µg/L	22	41	87
Bromaat	µg/L	<0,2	<0,2	<0,2
Cadmium	µg/L	<0,01	<0,01	0,01
Calcium	mmol/L	1,13	2,40	12,31
Chloride	mg/L	9,8	42	160
Chromium - total	µg/L	<2,0	<2,0	<2,0
Cyanide	µg/L	<1	<1	<1
DOC	mg/L	1,4	7,8	10
EGV	mS/m bij 20°C	31,5	57,5	250
Epichloorhydrine	µg/L	<0,1	<0,1	<0,1
Fluoride	mg/L	0,024	0,068	<0,29
Fosfaat	mg/L P	<0,1	<0,1	<0,1
Gewasbeschermingsmiddelen, biociden en hun humaantoxicologisch relevante afbraakproducten per afzonderlijke stof	µg/L	<0,1	<0,1	0,49
Hardheid (totaal)	mmol/L	1,37	2,69	14,82

IJzer opgelost	µg/L	<10	<10	<10
Kleurintensiteit	mg/L Pt/Co	9,7	165	14
Koper	µg/L	2,6	0,58	4,2
Lood	µg/L	0,02	<0,01	0,01
Magnesium	mmol/L	0,25	0,30	2,51
Mangaan	µg/L	<0,05	0,10	0,07
Kwik	µg/L	<0,06	<0,06	<0,06
N- nitrosodimethylamine (NDMA)	ng/L	2,7	<2.0	<2.0
Natrium	mg/L	11,58	24,15	91,02
Nikkel	µg/L	<0,10	0,24	2,4
Nitraat	mg/L	0,61	6,9	38
Nitriet	mg/L	<0,01	<0,01	0,07
PAH (som)	µg/L	<0,015	<0,015	<0,015
PCB's (som)	µg/L	<0,070	<0,070	<0,070
Pesticiden (individueel)	µg/L	<0,1	<0,1	0,49
Pesticiden (som)	µg/L	0,25	0,25	0,49
pH		8,0	8,0	8,0
Polychloorbifenylen (PCB's) (individueel)	µg/L	<0,02	<0,02	<0,02
Selenium	µg/L	<0,50	<0,50	1,5
Sulfaat	mg/L	<5	<5	450
TOC		1,8	8,5	11
Waterstofcarbonaat	mg/L	190	285	1060
Zink	mg/L	13	<0,50	1,1

Tabel 60 geeft de gemeten waarden voor de verschillende parameters in de uitlogingstesten van pellets gebonden met PVA bindmiddel (Hoofdstuk 4).

Tabel 60 Gemeten concentraties voor de uitlogingstesten in verschillende matrices

Parameter	Eenheid	Drinkwatermatrix Tull and 't Waal	Oppervlaktematrix Bethunepolder	RO concentraat Dinxperlo
Acrylamide	µg/L	<0,10	Niet bepaald	Niet bepaald
Aluminium	µg/L	1,5	1,4	1,8
Ammonium	mg/L	<0,05	<0,05	<0,05
Antimony	µg/L	<0,02	<0,02	0,10
Arsenic	µg/L	<0,50	<0,50	<0,50
Barium	µg/L	30	61	275
Benzo(a)pyreen	µg/L	<0,005	<0,005	<0,005
Boor	µg/L	20	54	67
Bromaat	µg/L	<0,2	<0,2	<0,2
Cadmium	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01
Calcium	mmol/L	1,30	2,52	11,44
Chloride	mg/L	11	43	160
Chromium - total	µg/L	<2,0	<2,0	<2,0
Cyanide	µg/L	<1	<1	<1
DOC		486%	154%	180%
EGV	mS/M bij 20°C	33,5	58,5	240
Epichloorhydrine	µg/L	<0,1	<0,1	<0,1
Fluoride	mg/L	0,032	0,067	<0,22
Fosfaat	mg/L P	<0,1	<0,1	<0,1
Gewasbeschermingsmiddelen, biociden en hun humaantoxicologisch relevante afbraakproducten per afzonderlijke stof		<0,1	<0,1	0,49
Hardheid (totaal)	mmol/L	1,52	2,82	13,74
IJzer opgelost	µg/L	<10	<10	<10
Kleurintensiteit	mg/L Pt/Co	52	56	73
Koper	µg/L	1,3	0,5	2,8
Lood	µg/L	<0,01	<0,01	<0,01

Magnesium	mmol/L	0,22	0,30	2,37
Mangaan	µg/L	27	1,8	670
Kwik	µg/L	<0,06	<0,06	<0,06
N- nitrosodimethylamine (NDMA)	ng/L	<2,0	5,8	11
Natrium	mg/L	14,01	26,39	89,77
Nikkel	µg/L	0,20	0,30	2,20
Nitraat	mg/L	1,3	7	38
Nitriet	mg/L	<0,01	<0,01	0,36
PAH (som)	µg/L	<0,015	<0,015	<0,015
PCB's (som)	µg/L	<0,07	<0,07	<0,07
Pesticiden (individueel)	µg/L	<0,1	<0,1	0,49
Pesticiden (som)	µg/L	0,25	0,25	0,49
pH		8,1	7,8	7,7
Polychloorbifenylen (PCB's) (individueel)	µg/L	<0,02	<0,02	<0,02
Selenium	µg/L	<0,50	<0,50	1,4
Sulfaat	mg/L	<5	5,3	440
TOC		394%	141%	164%
Waterstofcarbonaat	mg/L	195	300	970
Zink	mg/L	<0,50	<0,50	<0,50

IX Kwaliteitseisen voor oppervlakte- en drinkwater

In Tabel 61 zijn de drinkwater kwaliteitseisen gegeven samen met de Europese kwaliteitseisen voor oppervlaktewater wat bestemd is voor menselijke consumptie.

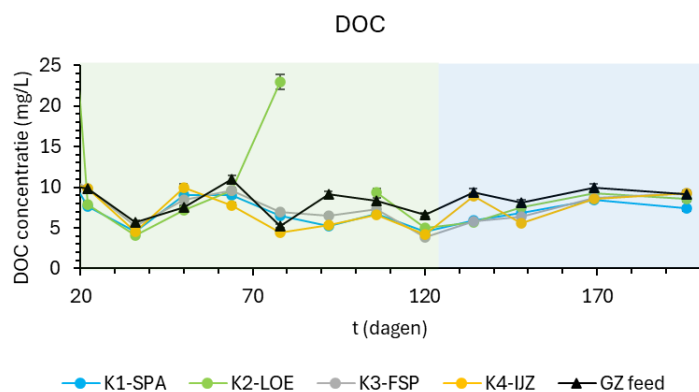
Tabel 61 Europese kwaliteitseisen voor oppervlaktewater bestemd voor menselijke consumptie en de eisen voor drinkwater uit het drinkwaterbesluit

	Europese kwaliteitseisen voor menselijke consumptie bestemd oppervlaktewater		Drinkwater	
Parameter	Eis / limiet-waarde	Eenheid	Eis / limiet-waarde	Eenheid
Acrylamide			0,1	µg/L
Aluminium			200	µg/L
Ammonium	1,5	mg/L NH ₄	0,2	mg/L
Antimony	-		5	µg/L
Arsenic	20	µg/L As	10	µg/L
Barium	200	µg/L Ba		
Benzo(a)pyreen			0,01	µg/L
Boor	1000	µg/L B	500	µg/L
Bromaat			1	µg/L
Cadmium	1,5	µg/L Cd	5	µg/L
Calcium				
Chloride	150	mg/L Cl	150	mg/L
Chromium - total	20	µg/L Cr	50	µg/L
Cyanide	50	µg/L CN	50	µg/L
DOC			geen abnormale verandering	
EGV	80	mS/m bij 20°C	125	mS/M bij 20°C
Epichloorhydrine			0,1	µg/L
Fluoride	1	mg/L F	1	mg/L
Fosfaat	0,9	mg/L PO ₄		
Gewasbeschermingsmiddelen, biociden en hun humaan toxicologisch relevante afbraakproducten per afzonderlijke stof	0,1	µg/L		
Hardheid (totaal)			>1	mmol/L
IJzer opgelost	300	µg/L Fe(II)	200	µg/L
Kleurintensiteit	50	mg/L	20	mg/L Pt/Co
Koper	50	µg/L Cu	2	mg/L

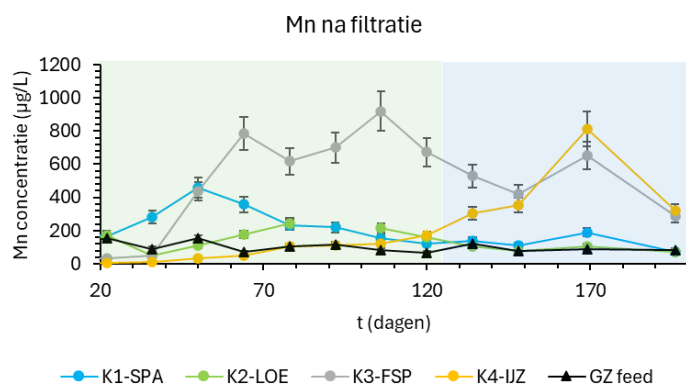
Lood	30	µg/L Pb	10	µg/L
Magnesium				
Mangaan	500	µg/L Mn	50	µg/L
Kwik	0,3	µg/L Hg	1	µg/L
N- nitrosodimethylamine (NDMA)			12	ng/L
Natrium	120	mg/L Na	150	mg/L
Nikkel			20	µg/L
Nitraat	50	mg/L NO ₃	50	mg/L
Nitriet			0,1	mg/L
PAH (som)	1	µg/L	0,1	µg/L
PCB's (som)			0,5	µg/L
Pesticiden (individueel)			0,1	µg/L
Pesticiden (som)			0,5	µg/L
pH	tussen 7 en 9	-		
Polychloorbifenylen (PCB's) (individueel)			0,1	µg/L
Selenium	10	µg/L Se	10	µg/L
Sulfaat	100	mg/L SO ₄	150	mg/L
TOC			geen abnormale verandering	
Waterstofcarbonaat			>60	mg/L
Zink	200	µg/L Zn	3	mg/L

X Pilot analyses

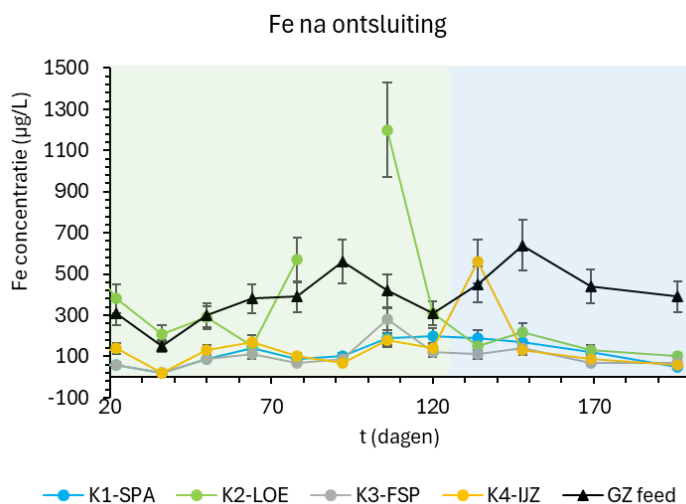
Deze bijlage bevat de grafieken voor de analyses van het effluent van de verschillende kolommen uit de duurtest.



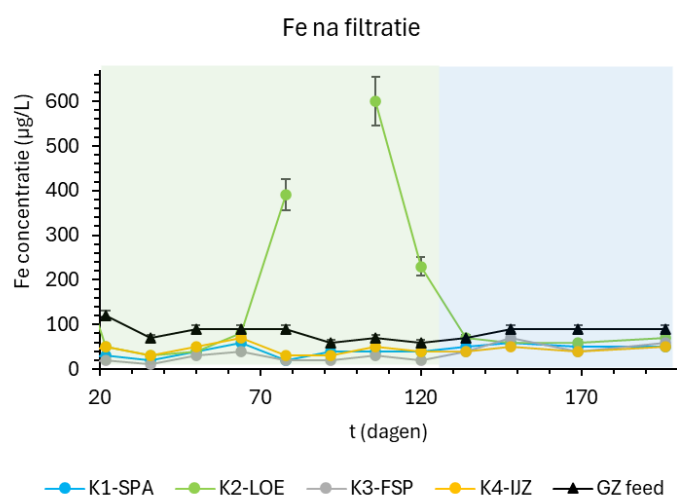
Figuur 89 DOC concentraties voor de feed, K1-SPA, K2-LOE, K3-FSP en K4-IJZ tijdens de duurtest bij RWZI Geestmerambacht



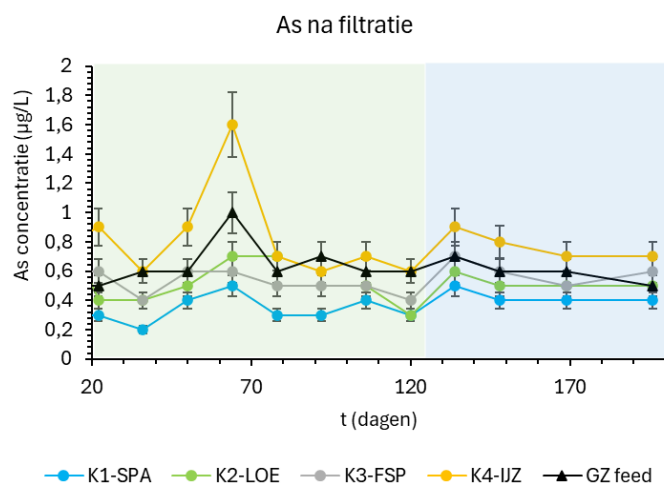
Figuur 90 Mn concentraties voor de feed, K1-SPA, K2-LOE, K3-FSP en K4-IJZ tijdens de duurtest bij RWZI Geestmerambacht



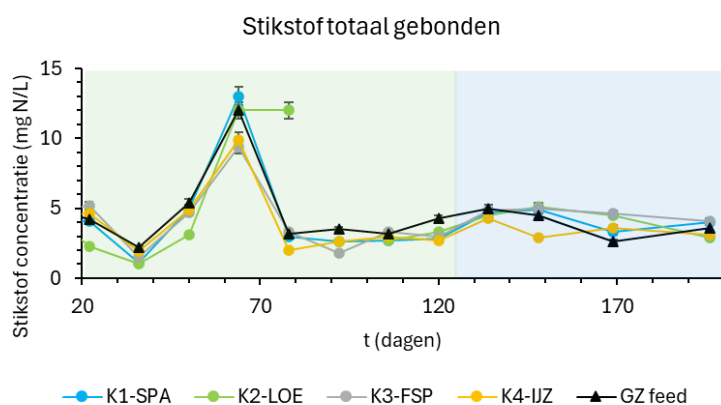
Figuur 91 Fe concentraties na ontsluiting voor de feed, K1-SPA, K2-LOE, K3-FSP en K4-IJZ tijdens de duurtest bij RWZI Geestmerambacht



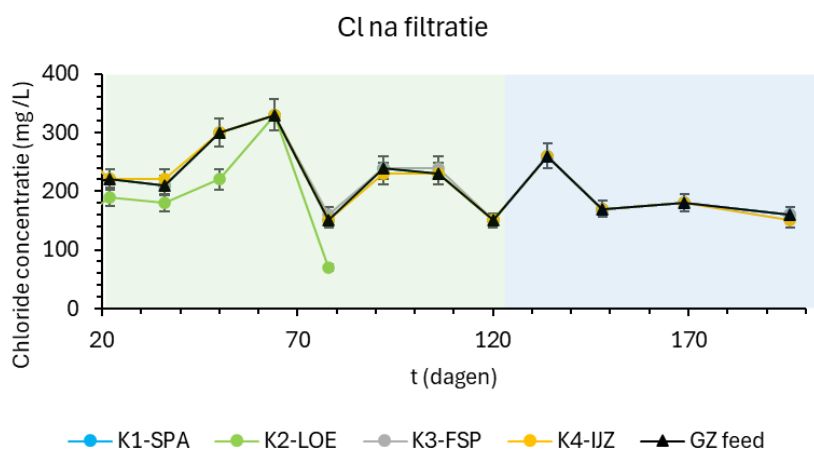
Figuur 92 Fe concentraties voor de feed, K1-SPA, K2-LOE, K3-FSP en K4-IJZ tijdens de duurtest bij RWZI Geestmerambacht



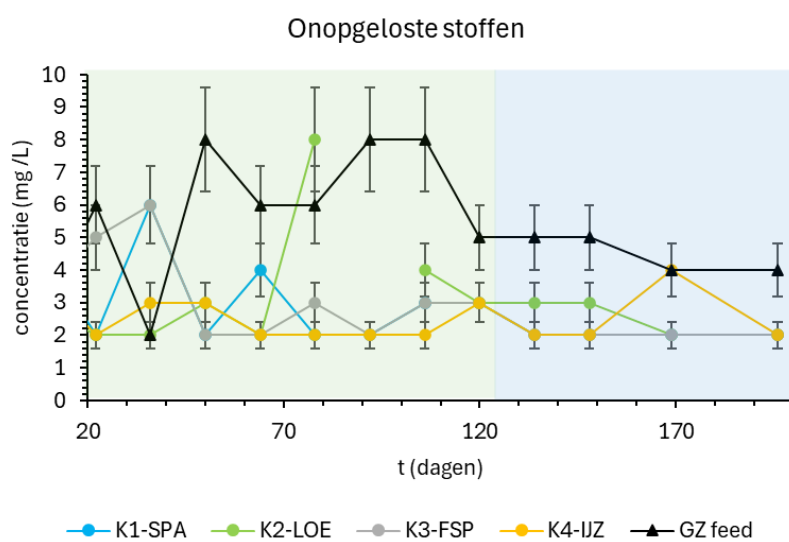
Figuur 93 As concentraties voor de feed, K1-SPA, K2-LOE, K3-FSP en K4-IJZ tijdens de duurtest bij RWZI Geestmerambacht



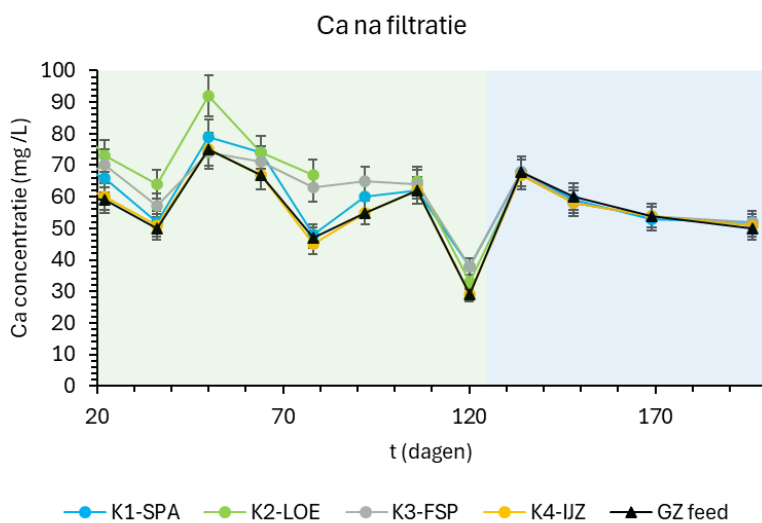
Figuur 94 Stikstof concentraties voor de feed, K1-SPA, K2-LOE, K3-FSP en K4-IJZ tijdens de duurtest bij RWZI Geestmerambacht



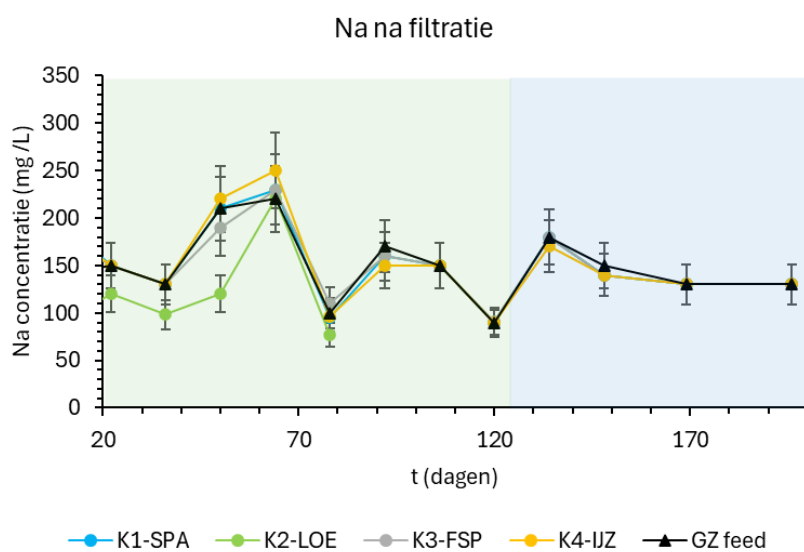
Figuur 95 Cl concentraties voor de feed, K1-SPA, K2-LOE, K3-FSP en K4-IJZ tijdens de duurtest bij RWZI Geestmerambacht



Figuur 96 Concentraties aan onopgeloste stoffen voor de feed, K1-SPA, K2-LOE, K3-FSP en K4-IJZ tijdens de duurtest bij RWZI Geestmerambacht



Figuur 97 Ca concentraties voor de feed, K1-SPA, K2-LOE, K3-FSP en K4-IJZ tijdens de duurtest bij RWZI Geestmerambacht



Figuur 98 Na concentraties voor de feed, K1-SPA, K2-LOE, K3-FSP en K4-IJZ tijdens de duurtest bij RWZI Geestmerambacht