



KWR 2023.116 | November 2023

TKI Micronutriënten in de kringloop – WP2: Mangaanwinning uit ijzerslib

Experimentele resultaten

Samenwerkingspartners



Colofon

TKI Micronutriënten in de kringloop – WP2: Mangaanwinning uit ijzerslib

KWR 2023.116 | November 2023

Opdrachtnummer

403685

Projectmanager

Frank Oesterholt

Opdrachtgever

Topsector Water&Maritiem, Topsector Agri & Food

Auteur

Nienke Koeman

Kwaliteitsborgers

Roberta Hofman-Caris, Emile Cornelissen

Verzonden naar

partners TKI micronutriënten in de kringloop

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 intellectuele- en industriële eigendom, alsmede de auteursrechten, blijven bij KWR berusten en derhalve eigendom van KWR.

Keywords

mangaan, resource recovery, reductie, waterijzer, ijzerslib

Jaar van publicatie
2023

Meer informatie

Nienke Koeman
T
E nienke.koeman@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

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

KWR

November 2023 ©

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

In het TKI-project 'Micronutriënten in de kringloop' wordt in WP2 onderzocht of mangaan afkomstig uit de drinkwaterproductie nuttig toegepast kan worden. Mangaan is een micronutriënt en als zodanig nodig voor plantengroei en voor dieren. Daarnaast heeft mangaan ook nog andere toepassingen, onder andere in de bouw, waterzuivering en staalindustrie. Mangaan is aanwezig in grondwaterbronnen en wordt tijdens de productie van drinkwater hieruit verwijderd middels oxidatie. Naast mangaan is ook ijzer aanwezig en het ijzer en mangaan worden gewonnen als een ijzerrijk slib.

Mangaan(IV) is aanwezig in een reststroom van de drinkwaterproductie, samen met ijzer(III)oxide. Bij veel drinkwaterproductielocaties vinden twee beluchtingsstappen plaats waarbij het merendeel van het ijzer in het eerste filter, het voorfilter, verwijderd wordt, en het merendeel van het mangaan in het tweede filter, het nafilter. Een optie is om het mangaan zo selectief mogelijk op te lossen, terwijl het ijzer niet, of minimaal- opgelost wordt. Wanneer het oplossen onder reducerende omstandigheden wordt gedaan, kan het mangaan oplossen als Mn^{2+} wat een hogere commerciële waarde heeft dan Mn^{4+} .

Experimenten zijn uitgevoerd om te onderzoeken of het mogelijk is, en onder welke omstandigheden, om mangaan (selectief) op te lossen uit het ijzerslib van drinkwaterproductielocatie Spannenburg. Hierbij is onderzocht of het mangaan oploste bij verschillende pH's door toevoeging van zwavelzuur, of zwavelzuur en ascorbinezuur, of zwavelzuur en oxaalzuur, of zwavelzuur en ijzersulfaat, .

De experimenten laten zien dat het mogelijk is om mangaan relatief meer op te lossen dan ijzer, afhankelijk van de pH en het gebruikte middel. Bij pH 4 lost vrijwel alle mangaan op, terwijl een groot deel van het ijzer dan nog in het slib blijft. Bij ascorbinezuur en oxaalzuur zijn de experimenten voornamelijk bij pH 1,6 en pH 4 gedaan waarbij sowieso al het mangaan al oplost. Hierdoor is de invloed van het zuur niet goed vast te stellen. Optimalisatie zal zich daardoor eerst moeten richten op het vinden van een pH waarbij mangaan nog wel, maar ijzer nauwelijks oplost. pH 4 geeft hier al een goede richting aan, maar iets hogere pH is dan misschien ook nog mogelijk. Door toevoegen van $FeSO_4$ kan mangaan in oplossing worden gebracht terwijl ijzer neerslaat.

De hoeveelheid opgeloste zware metalen lijkt toepassing voor diervoeder of als plantenmeststof niet in de weg te staan.

Aanbevolen wordt om vervolgonderzoek te richten op optimalisatie van de pH om alleen mangaan selectief op te lossen en om synergie zoeken met onderzoek naar toepassing voor het ijzer in het ijzerslib.

Inhoud

Samenwerkingspartners	2
Colofon	3
Samenvatting	4
Inhoud	5
1 Inleiding	6
2 Literatuuronderzoek	6
2.1 Keuze voor experimenten	9
3 Materiaal en methodes	11
4 Resultaten	11
4.1 Visuele observaties	11
4.2 Slib Spannenburg	17
4.3 Oplossen van ijzer en mangaan door zwavelzuur	18
4.4 Dosering van ascorbinezuur	19
4.5 Dosering van oxaalzuur	20
4.6 Dosering van ijzersulfaat	21
4.7 Verrijking van mangaan	24
4.8 Zwارة metalen	24
5 Discussie	25
6 Conclusies en aanbevelingen	26
6.1 Conclusies mangaanwinning uit ijzerslib	26
6.2 Aanbevelingen mangaanwinning uit ijzerslib	26
7 Referenties	26
I Bijlage	27

1 Inleiding

In het TKI-project 'Micronutriënten in de kringloop' wordt in WP2 onderzocht of mangaan afkomstig uit de drinkwaterproductie nuttig toegepast kan worden. Mangaan is een micronutriënt en als zodanig nodig voor plantengroei en voor dieren (toepassing in de landbouw). Daarnaast heeft mangaan ook nog andere toepassingen, onder andere in de bouw, waterzuivering en staalindustrie. Mangaan is aanwezig in grondwaterbronnen en wordt tijdens de productie van drinkwater hieruit verwijderd middels oxidatie. Naast mangaan is ook ijzer aanwezig en het ijzer en mangaan worden gewonnen als een ijzerrijk slib. Het drogen van het slib en dan toepassen lijkt niet concurrerend (qua kosten) met het gebruik van mangaanerts. (Koeman-Stein and Jong 2022).

Mangaan is in het ruwe grondwater aanwezig als Mn^{2+} (ook wel beschreven als Mn(II)), wat een hogere commerciële waarde heeft dan Mn^{4+} (Mn(IV)) zoals het in het slib aanwezig is. Er zijn verschillende methodes om mangaan uit ruw grondwater voor de drinkwaterproductie te verwijderen. Om dit selectief te doen ten opzichte van ijzer blijkt in alle opzichten lastig. Op basis van de concentratie is berekend dat de opbrengst van mangaan per m^3 behandeld ruw water zeer laag is ten opzichte van de gemaakte kosten. Daarnaast moet innovatieve technologie gebruikt worden in de waterlijn, wat ook niet altijd gewenst is (Koeman-Stein 2023).

Mangaan(IV) is aanwezig in een reststroom van de drinkwaterproductie, samen met ijzer(III)oxide. Bij veel drinkwaterproductielocaties vinden twee beluchtingsstappen plaats waarbij het merendeel van het ijzer in het eerste filter, het voorfilter, verwijderd wordt, en het merendeel van het mangaan in het twee filter, het nafilter. Wanneer we een zo zuiver mogelijke mangaanstream willen creëren, kan geprobeerd worden om de beluchtingsstappen te optimaliseren en zo de ijzeroxide- en mangaanoxidestroom zo veel mogelijk te scheiden. Echter worden de twee stromen nu nog samen verzameld, en zelfs bij optimalisatie van de beluchtingsstappen met als doel mangaanoxide en ijzeroxide apart op te vangen, zal er op veel locaties toch ijzer worden geoxideerd in het nafilter, en samen met het mangaan vrijkomen. Een andere optie is daarom om het mangaan zo selectief mogelijk op te lossen, terwijl het ijzer niet, of minimaal- opgelost wordt. Wanneer het oplossen onder reducerende omstandigheden wordt gedaan, kan het mangaan oplossen als Mn^{2+} wat een hogere commerciële waarde heeft dan Mn^{4+} .

In dit onderdeel van WP2 van het project 'Microutriënten in de kringloop' is gekeken of het lukt om mangaan vrij te maken uit het ijzerslib door het op te lossen. Dit gebeurt bij voorkeur specifiek ten opzichte van ijzer. Er is middels experimenteel onderzoek onderzocht of dat kan.

2 Literatuuronderzoek

Mangaan is in het ijzerslib aanwezig als geoxideerd mangaan (mangaanoxiden), zoals pyrolusiet (MnO_2) of birnessiet (een complex mangaandioxide). Deze mangaanoxiden zijn samen met ijzeroxiden neergeslagen en vormen een bruin of zwart slib. Door het mangaan te reduceren, kan het oplossen, en op die manier van het vaste slib gescheiden worden. Echter, ook het ijzer kan oplossen (als het gereduceerd wordt, maar bij lage pH ook zonder te reduceren). Er moet gezocht worden naar een manier om het mangaan te reduceren, waarbij het ijzer minimaal opgelost wordt, om zo deze twee metalen van elkaar te scheiden.

Uit het Hercauwer-project (Hofman-Caris, Harmsen et al. 2019) bleek dat bij toevoeging van zwavelzuur of zoutzuur aan ijzerslib zowel mangaan als ijzer verwijderd worden, al wordt mangaan relatief meer verwijderd, bij minder lage pH. De ijzerconcentraties zijn echter veel hoger in het ijzerslib dus het gereduceerde mengsel zal dan nog steeds erg veel ijzer bevatten. Het zal lastig zijn om de optimale omstandigheden te bepalen en die zijn mogelijk erg locatie specifiek.

Mangaandioxide wordt gereduceerd in zure oplossingen in aanwezigheid van reductiemiddelen zoals metallisch ijzer of ijzer(II)sulfaat (Vu, Jandová et al. 2005, You, Li et al. 2018), pyriet (Nayak, Mishra and Paramguru 1999), waterstofperoxide (Jiang, Yang et al. 2004), biomassa (Hariprasad, Dash et al. 2007), organische zuren zoals oxaalzuur (Sahoo, Naik and Das 2001) of ascorbinezuur (Sinha, Purcell and Van Der Westhuizen 2020), anorganische reductoren zoals CaS (Li, Zhong et al. 2015), en sterke zuren zoals salpeterzuur (Liu, Zhang et al. 2019).

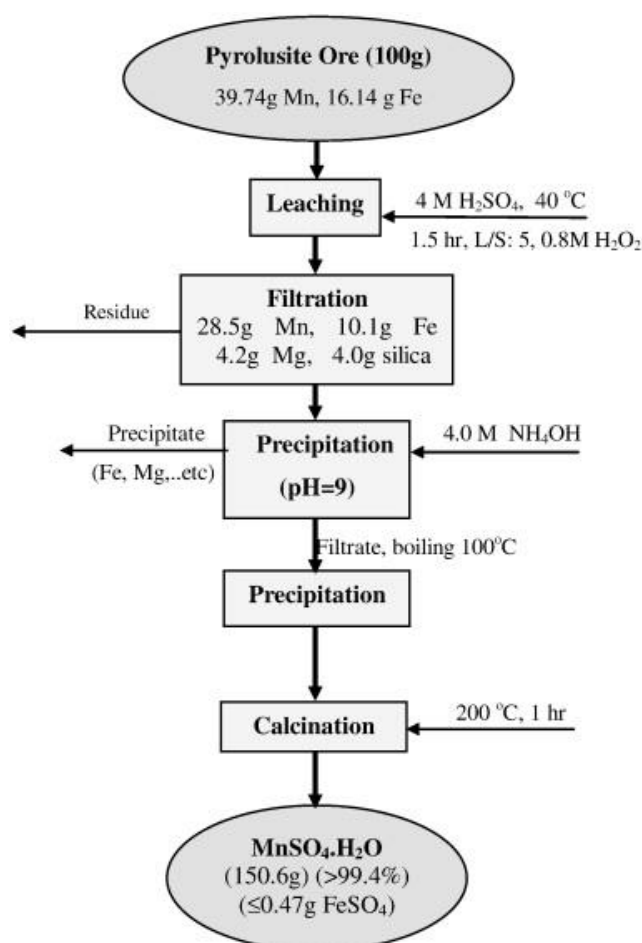
Mangaan kan uitgeloozd worden met behulp van zwavelzuur en waterstofperoxide onder relatief milde omstandigheden. Dit kan ook vanuit slib van drinkwaterproductie waarbij mangaan(II) relatief meer gewonnen wordt dan ijzer(II) (Nayl, Ismail and Aly 2011, Ong, de Luna et al. 2018). De toevoeging van waterstofperoxide lijkt de verwijdering van mangaan meer te stimuleren dan de verwijdering van ijzer.

(Neaman, Waller et al. 2004) hebben twee methodes om mangaan (selectief) op te lossen geoptimaliseerd. Ze kwamen daarbij uit op:

1. 0.1M $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, niet aangezuurd, 2 uur roeren, en 1 g vaste stof in 2 liter oplossing;
2. 30% H_2O_2 in 0.5M salpeterzuur, 0.5 uur roeren, en 1 gram vaste stof in 1 liter oplossing.

Het is daarbij niet aangegeven hoe het kan dat een oxidator zoals H_2O_2 de selectiviteit van het oplossen van mangaan verhoogt.

Het is ook mogelijk om mangaan te reduceren met gebruik van zwavelzuur en ammoniumhydroxide. Mangaan kan gescheiden worden van ijzer volgens het volgende schema:



Figuur 2-1: schema uit (Nayl, Ismail and Aly 2011)

Hoewel de pH relatief mild is (pH4) zijn er wel hoge temperaturen nodig voor langere tijd.

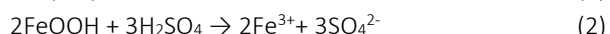
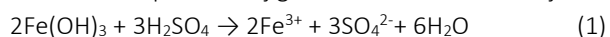
Tabel 2-1 geeft een overzicht van de literatuur voor mangaanreductie onder zure omstandigheden.

Tabel 2-1: Literatuuroverzicht van mangaanreductie onder zure omstandigheden.

Reactie/ reductor	omstandigheden	resultaat	referentie
Fe(0) met H ₂ SO ₄	20°C, H ₂ SO ₄ : MnO ₂ = 3.0 Fe: MnO ₂ = 0.8	100% reductie na 15 min $\text{MnO}_2(\text{s}) + 2\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) = \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	(Bafghi, Zakeri et al. 2008)
Fe(2 ⁺) met H ₂ SO ₄	20°C, H ₂ SO ₄ : MnO ₂ = 3.0 Fe: MnO ₂ = 0.8	100% reductie na 15 min	(Zakeri, Bafghi and Shahriari 2007)
Mn ₇ O ₁₃ + Fe ²⁺	pH<4	de beschikbaarheid van plaatsen in octaëdrische [MnO ₆]-platen van het birnessietoppervlak kunnen snelheidsbepalend zijn.	(Postma 1985)
FeCl ₂	pH 8-2 gemodelleerd. reacties in een kolom, waardoor verschillende reacties op verschillende plaatsen plaatsvinden		(Postma and Appelo 2000)

FeCl ₂	pH1.5	resultaten locatie(slib)specifiek. Relatief hogere verwijdering van Mn dan Fe waterijzer gebruikt.	Hercauwer project
H ₂ SO ₄ en H ₂ O ₂	0.8mol/l H ₂ O ₂ , 4 mol/l H ₂ SO ₄	84.0% Fe; 92% Mn verwijderd MnO ₂ + H ₂ O ₂ + 2H ⁺ =Mn ²⁺ +2H ₂ O + O ₂ ; Fe ₂ O ₃ + 3H ₂ SO ₄ = Fe ₂ (SO ₄) ₃ + 3H ₂ O	(Nayl, Ismail and Aly 2011)
CaS	25% CaS 1.5 mol/L H ₂ SO ₄ , 80 °C, 5 min	19.2% Fe; 96.5% Mn 2CaS + 3MnO ₂ + 2H ₂ O = Mn ₃ O ₄ + 2Ca(OH) ₂ + 2S 2Mn ₃ O ₄ + 6H ₂ SO ₄ = 6MnSO ₄ + 6H ₂ O + O ₂	(Li, Zhong et al. 2015)
pyriet	-	Mangaanreductie met snelheid gelijk aan pyrietafname. Ijzeroxidatie is snelheidsbepalende stap.	(Nayak, Mishra and Paramguru 1999)
oxaalzuur	30.6 g/l oxaalzuur, 0.543 M zwavelzuur, 85 °C, 105 min	MnO ₂ + H ₂ C ₂ O ₄ + 2H ⁺ =Mn ²⁺ +2CO ₂ + 2H ₂ O 8.7% Fe; 98.4% Mn De oxaalzuurconcentratie heeft het sterkste effect op de extractie van Mn, terwijl temperatuur en tijd het sterkste effect hebben op respectievelijk de extractie van Fe en Al. 98,4% Mn en 8,7% Fe werden gewonnen	(Sahoo, Naik and Das 2001)
Ascobinezuur	1 M H ₂ SO ₄ , 0.070 M ascorbinezuur, 60 °C, 70 g/L erst, 800 roersnelheid, 300 min reactie tijd. 25% Mn en 12% Fe in erts	100% Mn en 25%Fe recovery	(Sinha, Purcell and Van Der Westhuizen 2020)

Voor het oplossen van ijzeroxides wordt meestal zwavelzuur gebruikt maar zoutzuur kan ook gebruikt worden. De reacties die optreden bij gebruik van zwavelzuur zijn :



Het ijzer wordt onder deze omstandigheden niet gereduceerd.

2.1 Keuze voor experimenten

Er wordt alleen gekozen voor methodes die bij KWR op het laboratorium uitgevoerd kunnen worden. Dat betekent dat experimenten bij hoge druk en temperatuur niet gedaan zullen worden.

Het toevoegen van FeSO₄ bij lage pH leidt tot het oplossen van mangaan, terwijl er minimaal ijzer zou moeten oplossen ((Zakeri, Bafghi and Shahriari 2007)). Daarom is gekozen om deze toepassing te onderzoeken voor waterijzer. Het gebruik van sterke zuren lijkt vooral gunstig voor het oplossen van ijzer, wat ongewenst is. Organische zuren lijken echter wel selectief te zijn voor mangaanreductie. Er is daarom gekozen om oxaalzuur of ascobinezuur toe te passen. De keuzes voor de experimentele omstandigheden zijn gemaakt aan de hand van de

resultaten en gebruikte omstandigheden in de literatuur, en op basis van de samenstelling van het gebruikte ijzerslib.

Reductie van mangaan met behulp van FeSO₄ (gebaseerd op (Zakeri, Bafghi and Shahriari 2007, Bafghi, Zakeri et al. 2008))

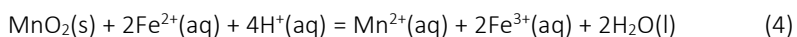
De optimale verhouding van Mn(VI):H₂SO₄: Fe (II) is 1:3:2,4 voor het erts wat in het artikel is gebruikt. Doordat er in waterijzer al veel Fe(III) aanwezig is, kan dit de reactie van Fe(II) → Fe (III) beïnvloeden (hinderen). Daarom is gekozen voor experimenten waarbij de verhouding Mn:Fe(II) ook hoger is. Ook voor een lagere pH, al lijkt dit uit de literatuur vooral gunstig voor het reduceren van Fe(III) terwijl dat juist ongewenst is.

Door het toevoegen van ijzersulfaat als reductor kunnen de volgende halfreacties plaatsvinden:

Tabel 2-2: halfreacties voor de reductie van ijzer en mangaan

Halfreactie	Standaard reductiepotentiaal vs. SHE (V)
$\text{MnO}_2(\text{s}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	1.23
$\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{e}^-$	-0.77

Totaal



De gibbsvrije energie ΔG^0 is -88.6 J/mol (Bafghi, Zakeri et al. 2008). Dit geeft aan dat de reactie spontaan kan optreden.

Door ijzersulfaat toe te voegen, zal het ijzer neerslaan als ijzeroxide, terwijl het mangaan juist oplost.

Reductie van mangaan met behulp van ascorbinezuur (gebaseerd op (Sinha, Purcell and Van Der Westhuizen 2020))

In het artikel was een hoge concentratie mangaan aanwezig (25% van de erts is mangaan, 12% is ijzer). In het gebruikte slib is de hoeveelheid mangaan veel lager ten opzichte van ijzer. Daarom is gekozen om ook lagere concentraties ascorbinezuur toe te voegen, en één experiment met een hoge concentratie ascorbinezuur omdat een deel van het ascorbinezuur ook zal reageren met ijzer.

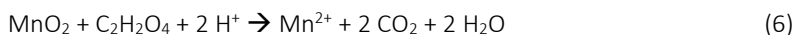
De reactie van mangaan met ascorbinezuur en zwavelzuur is als volgt:



Reductie van mangaan met behulp van oxaalzuur (gebaseerd op (Sahoo, Naik and Das 2001))

In het artikel was een hoge concentratie mangaan aanwezig (25% van het erts is mangaan, 25% is ijzer). In onze experimenten is de hoeveelheid mangaan veel lager. Daarom is ervoor gekozen om ook lagere concentraties oxaalzuur toe te voegen, en één experiment met een hoge concentratie oxaalzuur omdat een deel van het oxaalzuur ook zal reageren met ijzer.

De reactie van mangaan met oxaalzuur is als volgt:



3 Materiaal en methodes

Ijzerslib van de locatie Spannenburg is gebruikt. Dit slib bevat naast de componenten die uit het ruwe water zijn verwijderd ook het vlokhulpmiddel polyacrylzuur (PAA).

Er zijn vier sets van experimenten gedaan. In de eerste set is de invloed van de pH die gesteld wordt met zwavelzuur onderzocht.

In de tweede set experimenten is ascorbinezuur toegevoegd, en er is verder aangezuurd tot ongeveer pH 1.6 en pH2 met zwavelzuur. In de derde set experimenten is oxaalzuur toegevoegd in verschillende concentraties en is de pH gesteld tot ongeveer pH 1.6 en pH2 met zwavelzuur. In de vierde set is ijzer(II)sulfaat (FeSO_4) toegevoegd in verschillende concentraties. De flessen zijn vervolgens aangezuurd met zwavelzuur tot ongeveer pH 4 en pH 2. Zie Tabel 3-1 voor een overzicht van de gebruikte experimentele condities. In de bijlage is een overzicht gegeven van de experimenten met daarbij de pH aan het begin en eind van het experiment.

Tabel 3-1: gebruikte reductanten, toegevoegde concentraties en pH

	gebruikte concentraties (g/l)	pH	T	duur
H_2SO_4		1,6; 2; 4	25	3 uur
FeSO_4 (dosering op basis van Fe)	0,185; 0,348; 2,32	2; 4	25	3 uur
ascorbinezuur	0,2; 0,4; 0,8; 4	1,6; 2	40	3 dagen
oxaalzuur	0,2; 1; 4; 60	1,6; 2	40	2 dagen

Flessen zijn gevuld met 0,2 of 0,1L ijzerslib waarvan het drogestofgehalte bekend was. Daaraan is de gewenste hoeveelheid reductor toegevoegd en vervolgens is de pH gesteld door het toevoegen van zwavelzuur. De flessen zijn vervolgens gedurende 3 uur, of 2 of 3 dagen geroerd. Er wordt verondersteld dat er na deze tijd evenwicht is opgetreden. Dit is echter niet getest. De flessen zijn vervolgens van de roerplaat gehaald waarna er minimaal 24 uur tijd is geweest om de vaste stof te laten bezinken. De inhoud is toen gefiltreerd over een 0,45µm fiberglass filter en het filtraat is geanalyseerd.

4 Resultaten

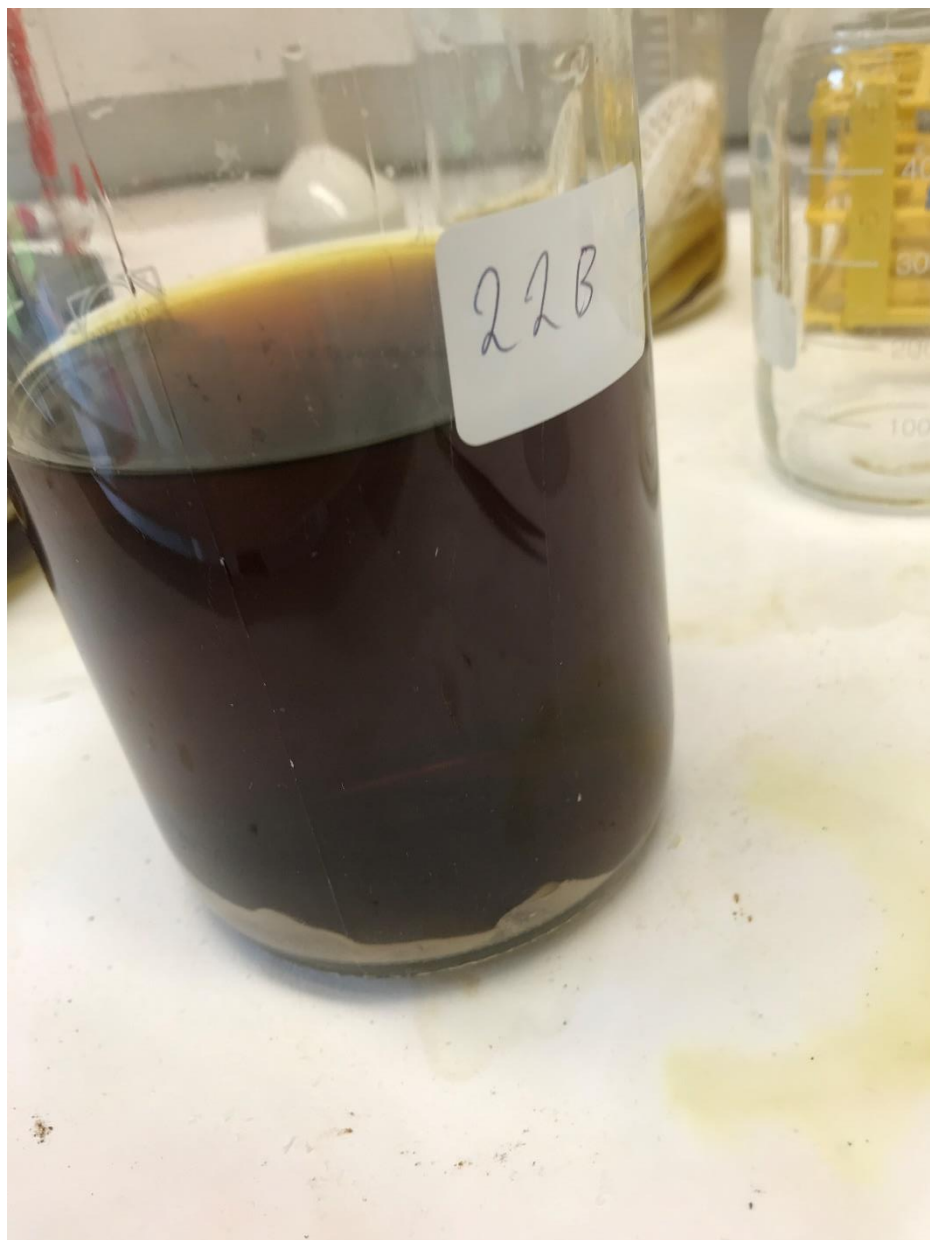
4.1 Visuele observaties

Bij het aanzuren trad er gasvorming/ schuimvorming op bij de laagste pHs. Wanneer de pH onder de ~1,7 daalde werd dit waargenomen.

Het toegevoegde middel, de concentratie van het toegevoegde middel en de pH hadden invloed op het de kleur van de ontstane oplossing en de hoeveelheid slib die overbleef. Figuur 4-1 en Figuur 4-2 geven foto's van enkele flessen aan het eind van het experiment.



Figuur 4-1: ongefilterde monsters. 9A 0,8 g/l ascorbinezuur pH 1.6; 12A en 12B 0,4 g/l ascorbinezuur pH 2; 14A 4g/l ascorbinezuur pH2. De hoeveelheid slib en kleur zijn afhankelijk van de toegevoegde hoeveelheid ascorbinezuur en van de pH



Figuur 4-2: 60 mg/l oxaalzuur bij pH 2. Het slib is bijna helemaal opgelost en slechts wat witte vaste stof blijft achter

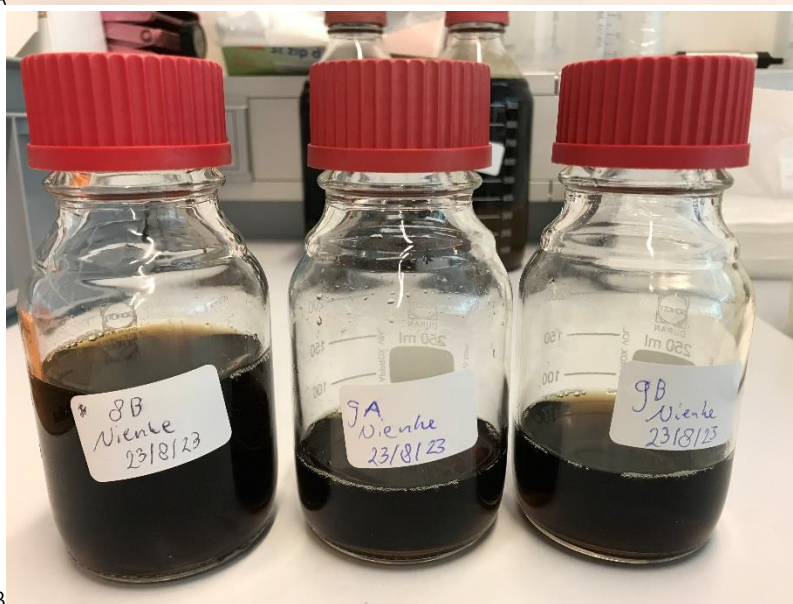
Er is niet genoteerd hoeveel slib er in de fles achterbleef na filtratie.

De analyses zijn gedaan aan de gefilterde oplossing. Er waren al duidelijke visuele verschillen te zien in het filtraat.

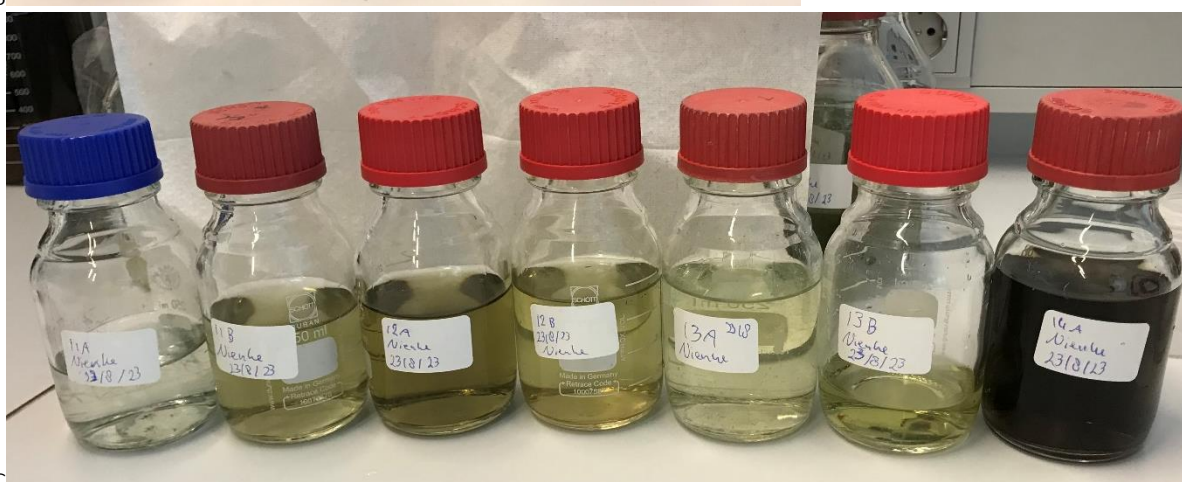
Ascorbinezuur



A



B

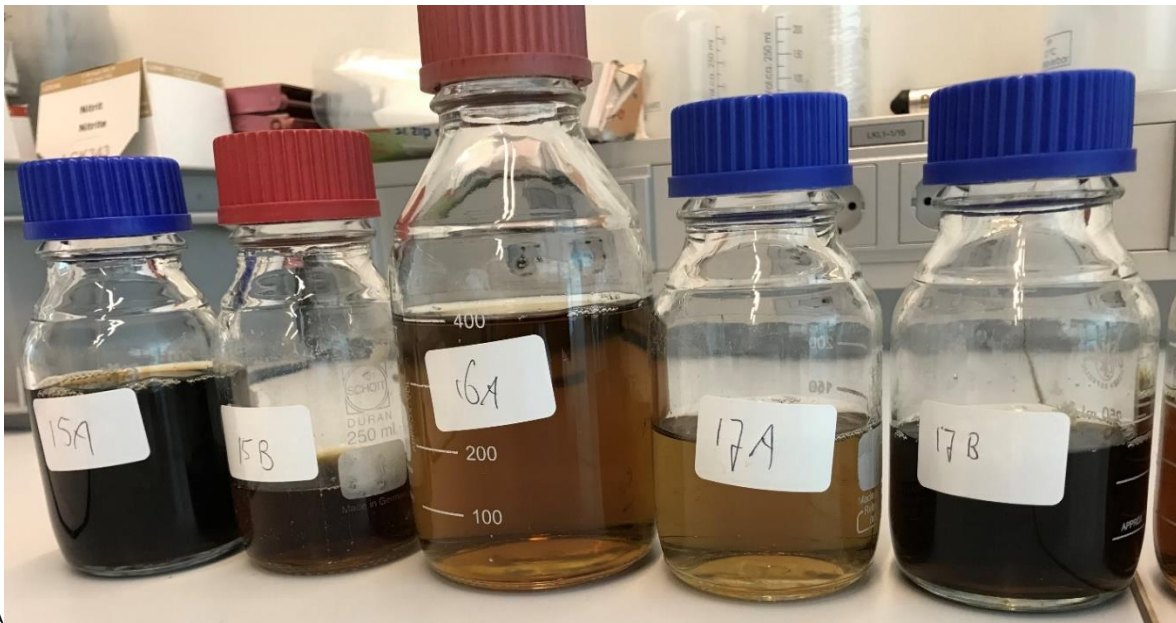


C

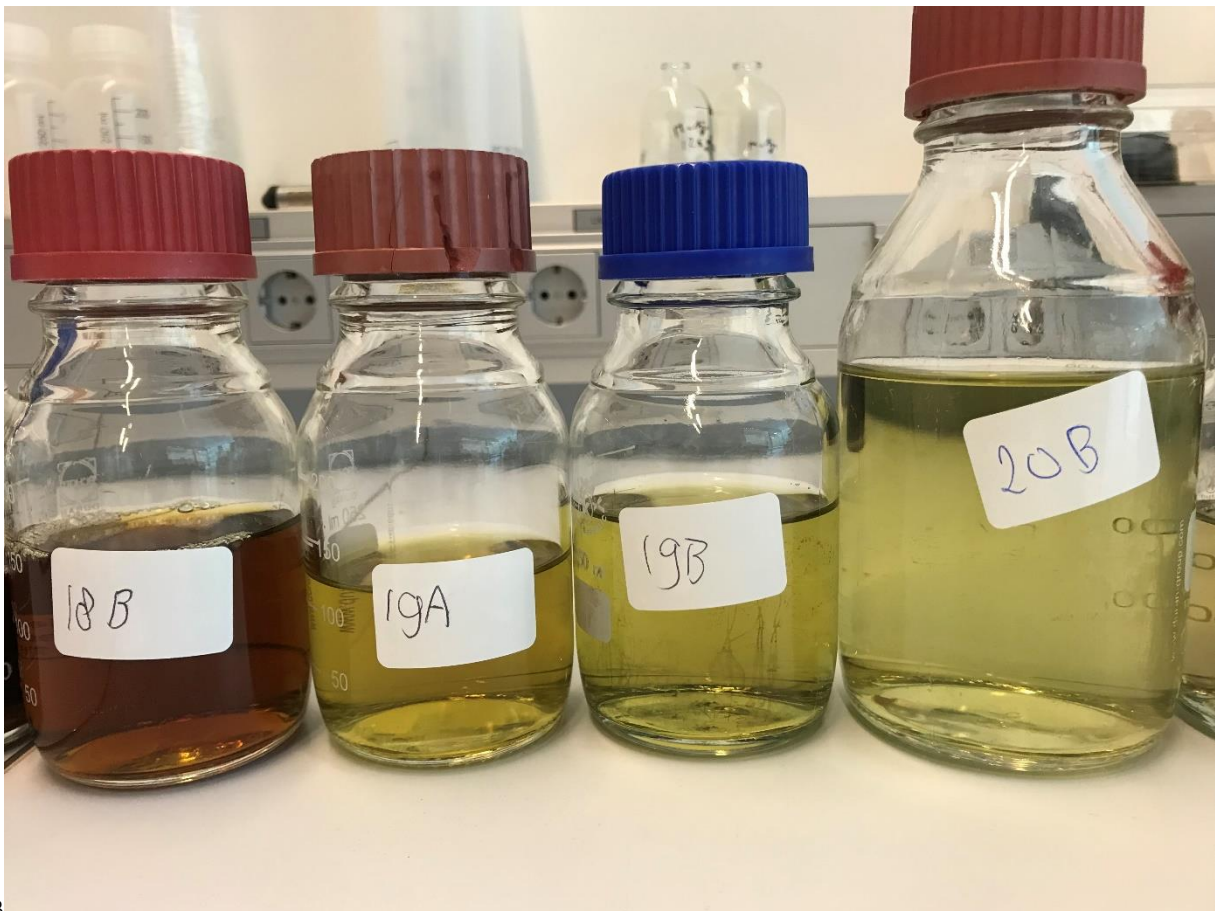
Figuur 4-3: filtraat van experimenten met ascorbinezuur. A en B: Flessen 7-10 bij pH 1.6; C: Flessen 11-14 bij pH 2. Dosering fles 7A, 7B, 11A, 11B: 0.2 g/l; 8A, 8B, 12A, 12B: 0.4 g/l, 9A, 9B, 13A, 13B 0.8 g/l; 10A, 10B14A, 14B: 4 g/l

Figuur 4-3 Geeft de flessen van de experimenten met ascorbinezuur. Hierbij is te zien dat bij de flessen 7-10, bij en lage pH, de oplossing zeer donker is, terwijl de flessen met pH 2 minder donker zijn (14A uitgezonderd).

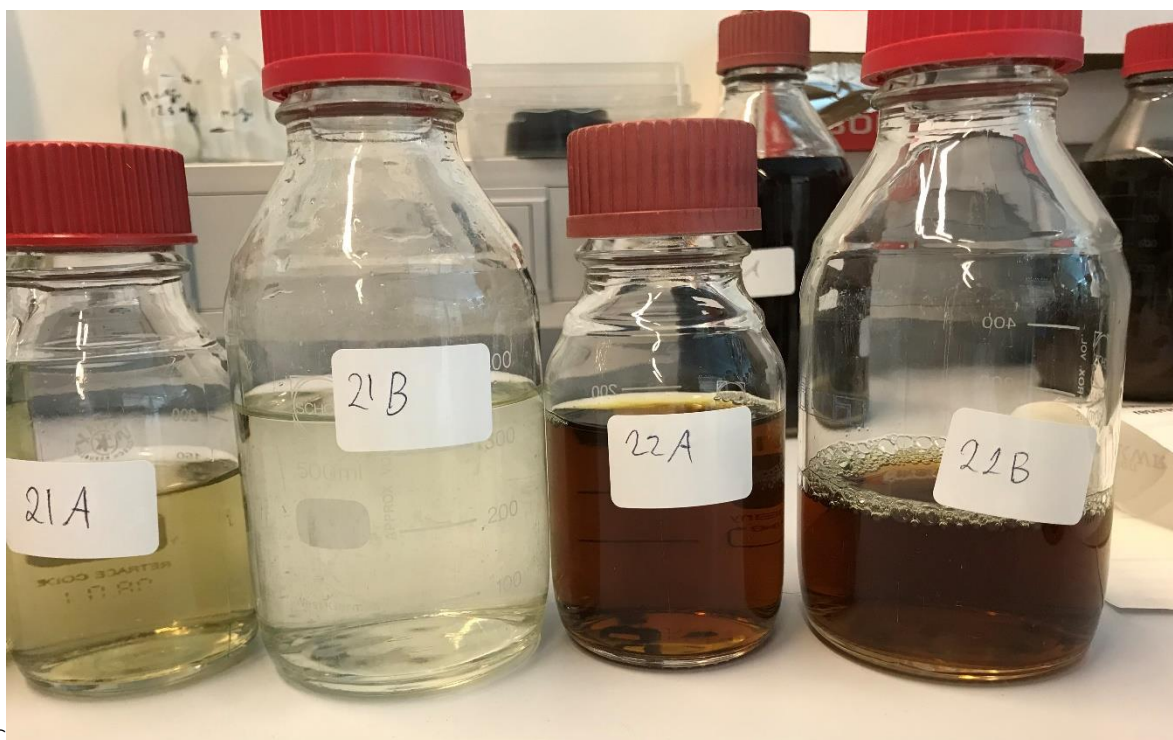
Oxaalzuur



A



B



C

Figuur 4-4: flessen van experimenten met oxaalzuur. A: fles 15-18 pH 1.6; B en C Flessen 19-22 pH 2, dosering fles 15A, 15B, 19A, 19B 4 g/l; 16A, 16B 20A, 20B 1 g/l; 17A, 17B, 21A, 21B 0.2 g/l; 18A, 18B, 22A, 22B 60 g/l

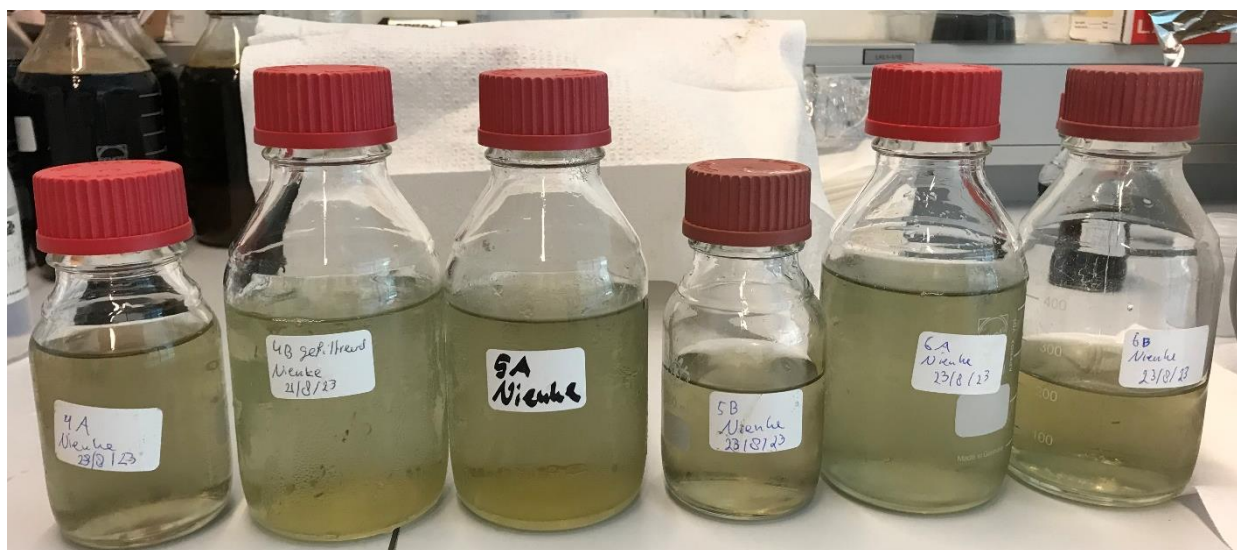
Ook bij de experimenten met oxaalzuur is te zien dat de pH duidelijk van invloed is geweest op de stoffen die zijn opgelost.

Figuur 4-5 laat de flessen zien van het toevoegen van ijzersulfaat bij pH 4. Bij flessen 3A en 3B is een oranje suspensie te zien. Ondanks filtratie waren hier zeer kleine deeltjes te zien. Bij dit experiment is een grote overmaat aan ijzersulfaat toegevoegd. Doordat dit niet allemaal met het mangaan kon reageren is er mogelijk een deel geoxideerd aan de lucht waardoor (oranje) ijzeroxide deeltjes zijn gevormd. Bij pH 2 (Figuur 4-6) is dit niet gezien. Door de lage pH is het ijzer mogelijk geoxideerd maar daarna opgelost.

Ijzersulfaat



Figuur 4-5: foto's van gefiltreerde monsters van experimenten met toevoeging van ijzersulfaat, pH 4. Dosering fles 1A, 1B 16,9 mg/g; 2A, 2B: 31,7 mg/g; 3A, 3B 108,9 mg/g;



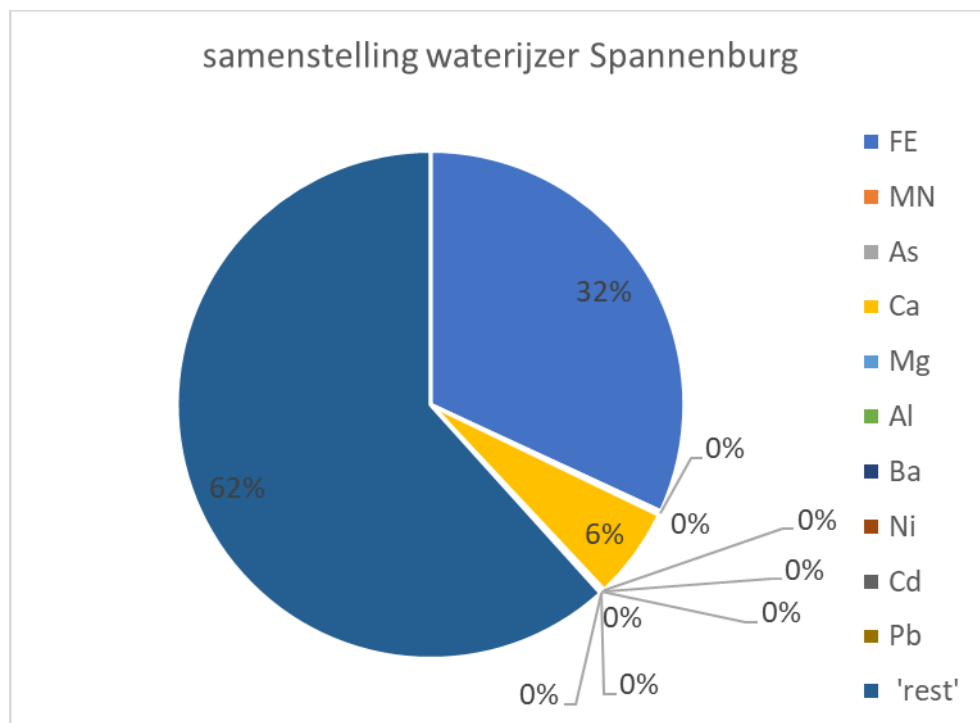
Figuur 4-6: foto's van gefiltreerde monsters van experimenten met toevoeging van ijzersulfaat, pH 2. Dosering: fles 4A, 4B 8,7 mg/g; 5A, 5B 16,3 mg/g 6A, 6B 108,9 mg/g

4.2 Slib Spanneburg

In het slib is zowel ijzer als mangaan aanwezig. Het ijzer is een factor 124 meer aanwezig dan mangaan. Het ijzer is voornamelijk aanwezig als gehydrateerd ijzer. In de onderstaande grafiek vallen onder 'rest' onder andere anionen die in het slib aanwezig zijn (onder andere carbonaat en fosfaat), en PAA, het vlokmiddel.

Tabel 4-1: samenstelling slib Spanneburg, zoals gebruikt in de experimenten

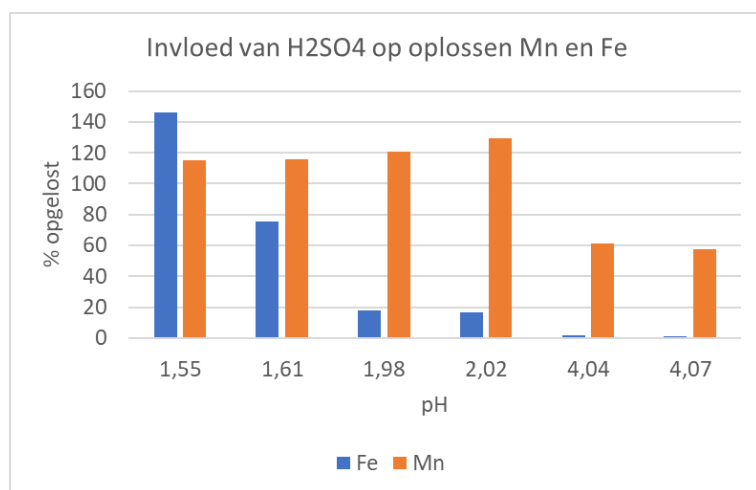
	%ds (m/m)
Fe	31,9
Mn	0,26
As	7,61E-05
Ca	5,863
Mg	0,12
Al	0,004
Ba	0,13
Ni	0,0002
Cd	0,0044
Pb	0,044
'rest'	61,7



Figuur 4-7: Samenstelling slib Spannenburg

4.3 Oplossen van ijzer en mangaan door zwavelzuur

Alle experimenten zijn uitgevoerd bij een lage pH die is gesteld door toevoeging van zwavelzuur. Onder invloed hiervan kunnen zowel mangaan als ijzer al oplossen, zie Figuur 4-8.



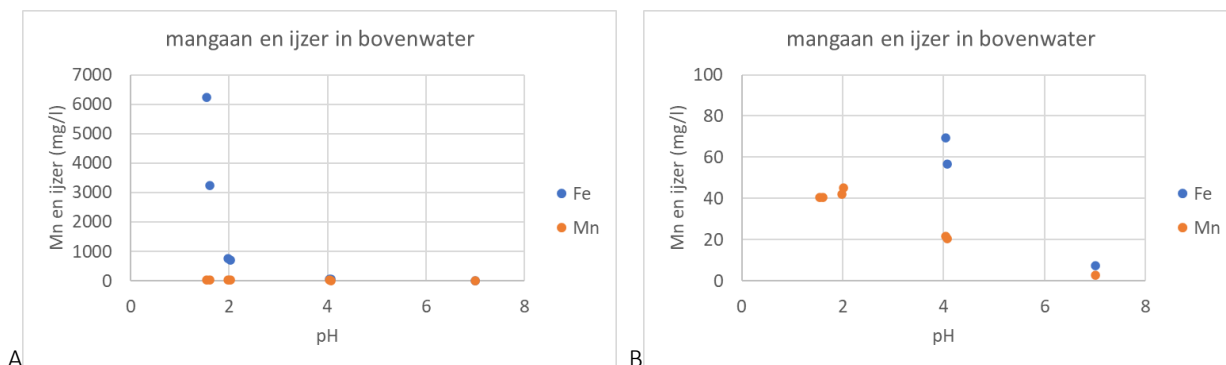
Figuur 4-8: relatief deel van het metaal wat is opgelost uit het slib

Bij pH 1,55 tot 2,02 is er een relatief kleine invloed van de pH op het oplossen van mangaan. Al het mangaan wordt bij deze lage pH's opgelost. Bij pH 4 wordt nog steeds het merendeel van het mangaan opgelost, maar niet meer alles.

De pH afhankelijkheid van ijzer is veel groter. Bij pH 1.55 wordt alle ijzer opgelost, terwijl dat bij pH 2 al minder is, en bij pH 4 nog veel minder.

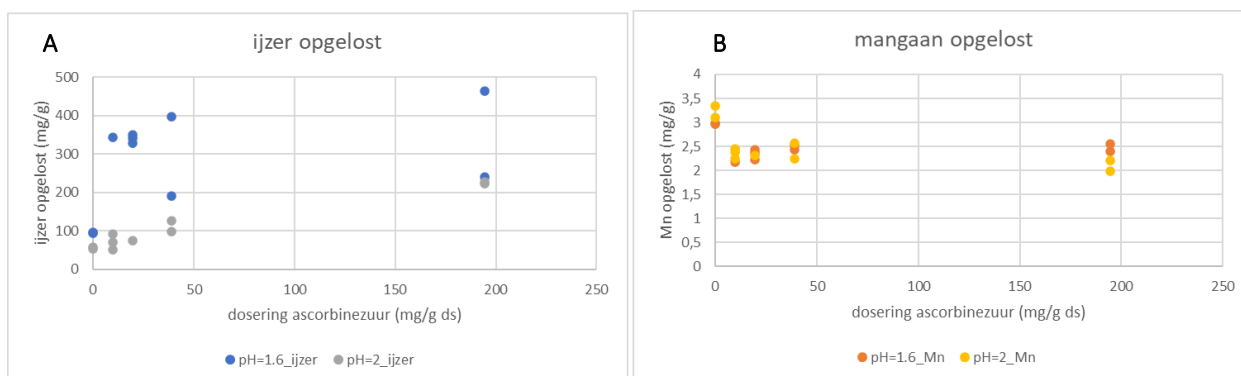
De percentages opgelost ijzer bij pH=1,55 , en opgelost mangaan pH=2,02 en kleiner liggen boven de 100%. Dat is niet mogelijk. Waarschijnlijk is de referentie niet helemaal goed geweest. De betrouwbaarheid van de absolute getallen is daarom niet zo hoog, maar de trend is in ieder geval wel duidelijk.

Echter is de concentratie ijzer in het slib veel hoger dan van mangaan. Zelfs bij pH 4 is er nog steeds ongeveer 3x zoveel ijzer opgelost als mangaan. De concentraties ijzer en mangaan in oplossing zijn weergegeven in Figuur 4-9.



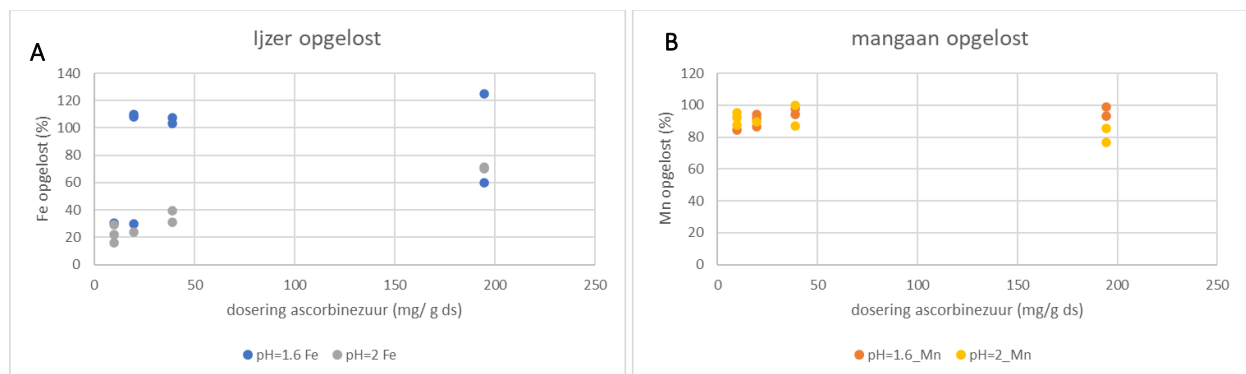
Figuur 4-9: oplossen van ijzer en mangaan door zwavelzuur. A: concentraties op primaire as. B: zelfde resultaten-ingezoomd op y-as.

4.4 Dosering van ascorbinezuur



Figuur 4-10: hoeveelheid opgelost ijzer (A) en mangaan (B) door toevoegen van ascorbinezuur bij pH 1,6 en pH 2

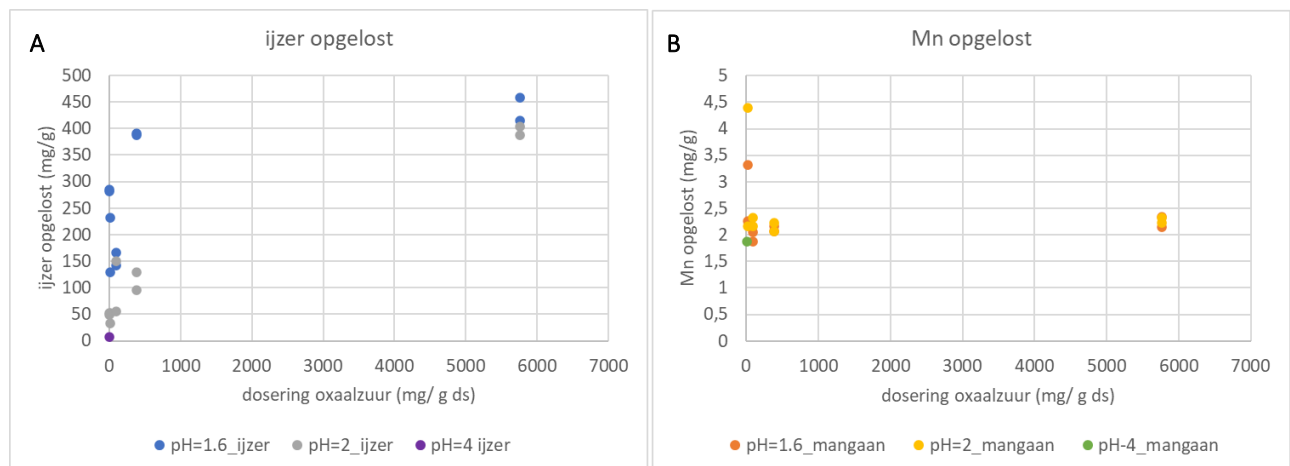
Bij pH 1,6 en pH 2 is ascorbinezuur gedoseerd (pH gesteld met zwavelzuur) aan een suspensie met 20,5 g slib/L (op basis van droge stof). De hoeveelheid opgelost ijzer neemt toe bij een hogere dosering van ascorbinezuur, bij pH 2. Bij pH 1.6 zit er veel spreiding in de hoeveelheid opgelost ijzer. (Figuur 4-10A) . Bij mangaan is geen toename van opgelost mangaan te zien (Figuur 4-10B). Wanneer gekeken wordt naar de relatieve hoeveelheid opgelost mangaan, is te zien dat bij deze lage pH ongeveer al het mangaan oplost, en de invloed van ascorbinezuur hierop niet kan worden vastgesteld (Figuur 4-11). Wanneer deze experimenten bij een hogere pH gedaan worden, bijvoorbeeld pH 4, zou dat beter vastgesteld kunnen worden.



Figuur 4-11: relatieve hoeveelheid ijzer en mangaan die opgelost is, als functie van de pH en de dosering ascorbinezuur

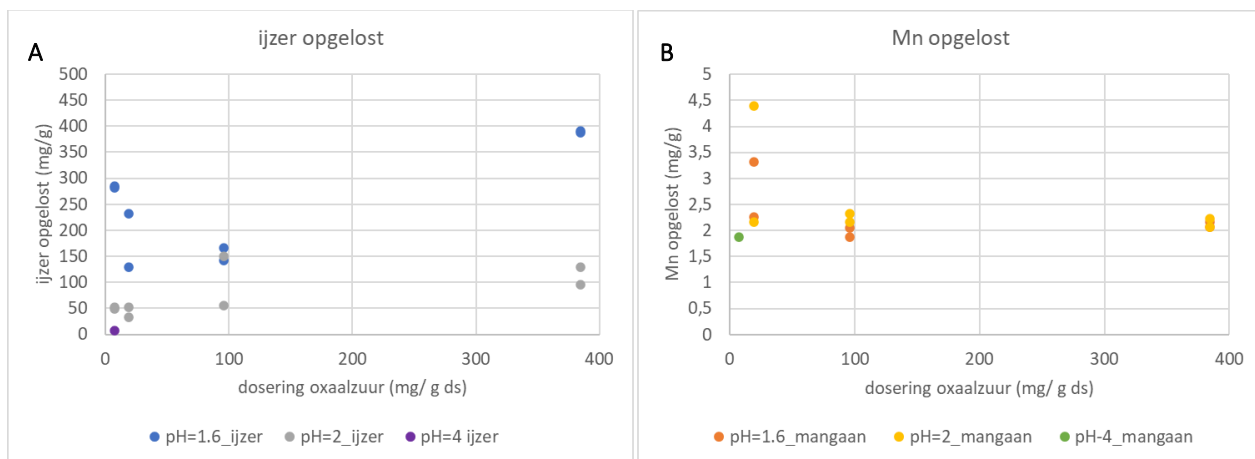
4.5 Dosering van oxaalzuur

Oxaalzuur zou ook in staat moeten zijn om mangaan op te lossen. Het oxaalzuur is toegevoegd aan 10,4 gram slib (op basis van droge stofmassa).



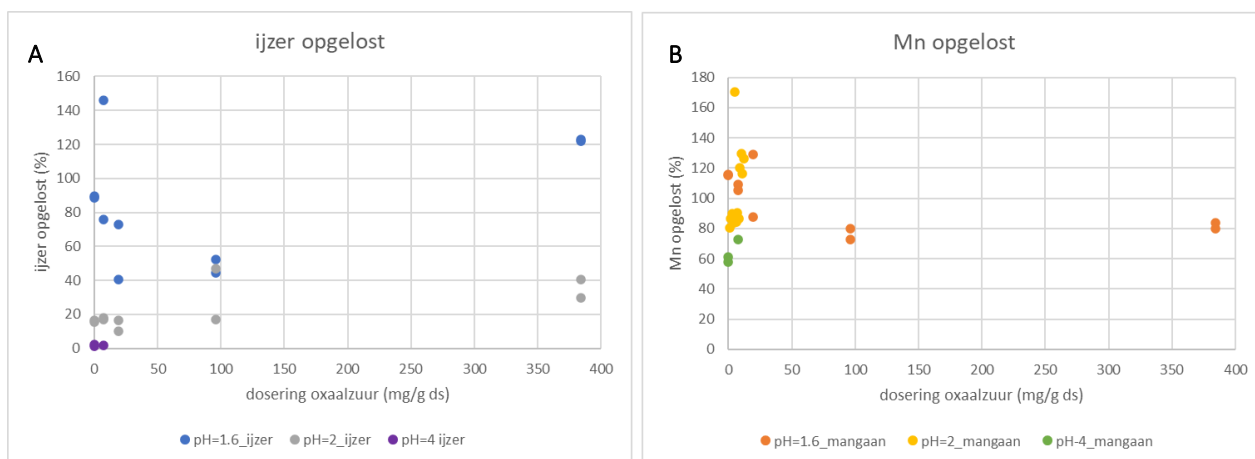
Figuur 4-12: ijzer en mangaan opgelost als functie van pH en dosering van oxaalzuur

Door de lage concentratie mangaan in het waterijzer is er gekozen om een relatief hoge dosering oxaalzuur te doseren. Dit gaf echter geen verhoogde oplossing van mangaan bij deze lage pHs (zie Figuur 4-12). Gekeken naar de lagere doseringen (Figuur 4-13), is er vooral te zien dat bij pH 4 weinig ijzer oplost (paarse stippen), en dat de hoeveelheid opgelost mangaan toeneemt door het doseren van oxaalzuur, bij pH4 (zie Figuur 4-13, groene stippen).



Figuur 4-13: ijzer en mangaan opgelost als functie van pH en dosering van oxaalzuur, ingezoomd op de x-as.

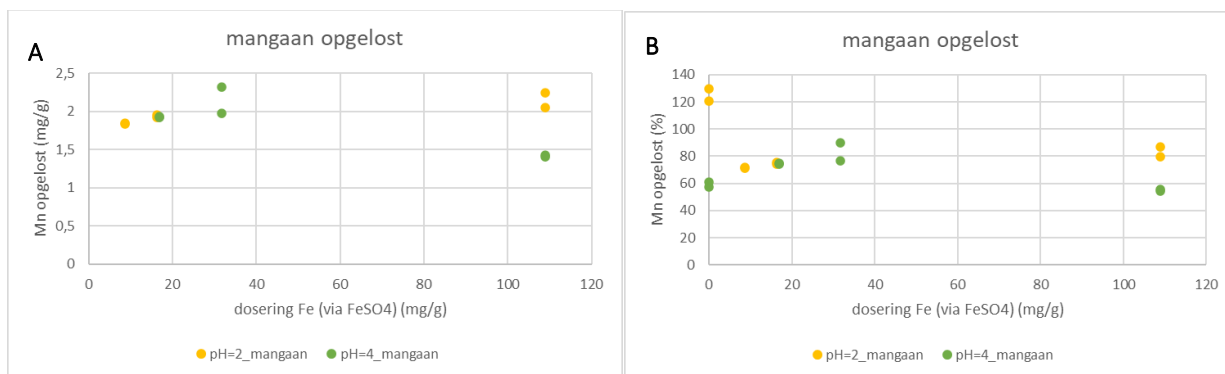
Figuur 4-14 geeft de relatieve hoeveelheid ijzer en mangaan die is opgelost. Bij pH 1,6 lost bijna al het ijzer op, en bij pH 2 slechts 20-40% van het ijzer. Bij pH 4 lost relatief gezien nauwelijks ijzer op. Mangaan lost bij pH 1,6 en 2 ook al (ongeveer) volledig op waardoor de invloed van oxaalzuur hierop niet goed is vast te stellen. Bij pH 4 is echter een toename te zien van de hoeveelheid opgelost mangaan onder invloed van oxaalzuur. Bij dosering van 0,1 mg/l oxaalzuur neemt de hoeveelheid opgelost mangaan toe van 60% (zonder oxaalzuur) naar 73% (bij 0,1 mg/l).



Figuur 4-14: relatieve hoeveelheid ijzer en mangaan die is opgelost als functie van pH en dosering oxaalzuur.

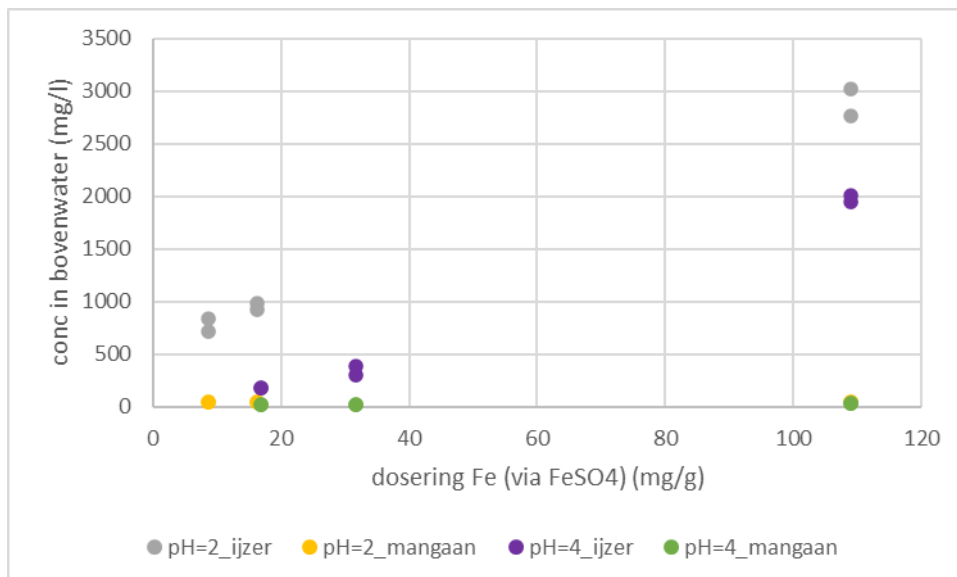
4.6 Dosering van ijzersulfaat

Ijzersulfaat is gedoseerd met drie concentraties, en bij twee verschillende pH's. Het ijzersulfaat kan reageren met het mangaandioxide waardoor mangaan in oplossing komt. Dit is ook gebeurd, en bij een hogere dosering is er meer mangaan in het bovenstaande water gekomen, zie Figuur 4-15. Dit is vooral bij pH 4 duidelijk te zien (groene stippen). Bij pH 2 werd al bijna alle mangaan opgelost en kan de invloed van het ijzersulfaat niet goed worden vastgesteld. Bij een hogere dosering lijkt de mate van mangaan-oplossing weer iets gedaald. Hier kan geen duidelijk verklaring voor worden gevonden. Er is niet gemeten of er meer neerslag is gevormd. Als dat zo is, kan het ijzersulfaat als vlokmiddel fungeren waarbij er weer een deel van het mangaan is ingevangen, en er minder in de oplossing te meten is.



Figuur 4-15: opgelost mangaan na toevoegen van ijzersulfaat, als deel van de vaste stof. A: opgelost mangaan als mg/g droge stof, en B: als % van het maximaal aanwezige mangaan.

Door het verlagen van de pH komt een deel van het ijzer in oplossing. Door het toevoegen van ijzersulfaat komt er ook ijzer in oplossing. Vervolgens reageert (een deel van) het ijzer(II) met het mangaan in het slib. Door het toevoegen van meer ijzersulfaat komt er meer ijzer in het water. In Figuur 4-16 worden de concentraties die in oplossing zijn, weergegeven.

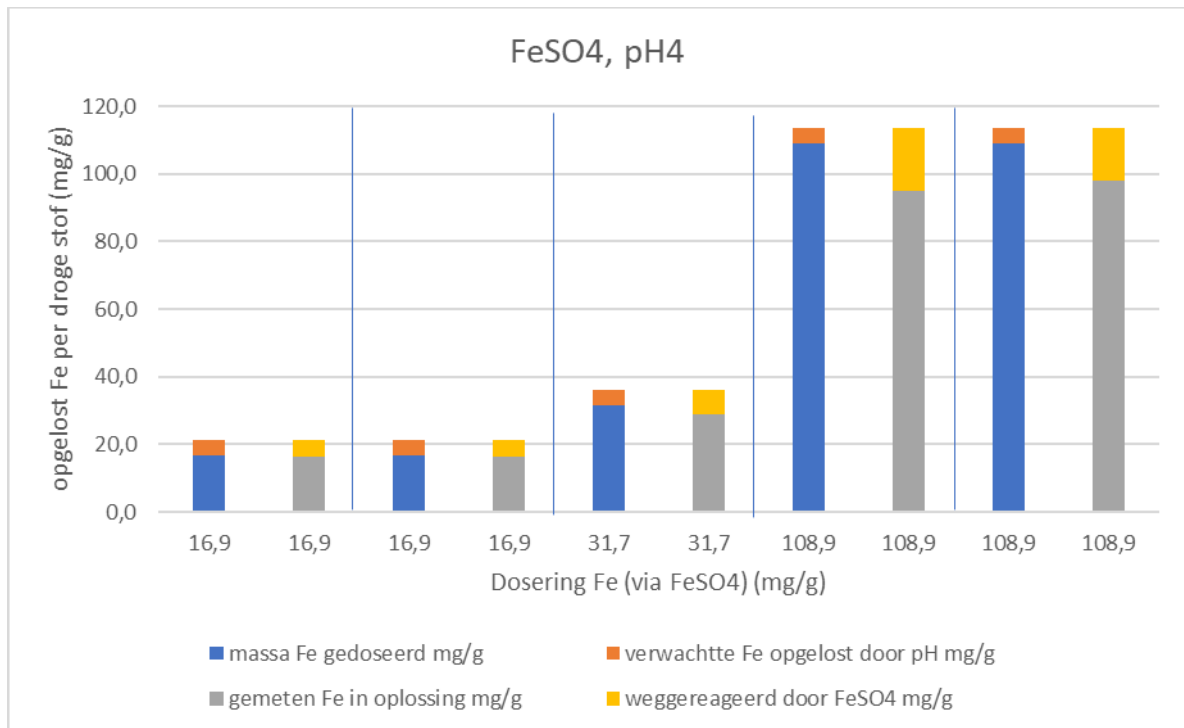


Figuur 4-16: Concentratie mangaan en ijzer in bovenwater (filtraat) als functie van pH en dosering ijzersulfaat

In Figuur 4-17 wordt met blauw weergegeven hoeveel ijzer is gedoseerd middels ijzersulfaat, en met oranje de hoeveelheid ijzer die in oplossing komt door het verlagen van de pH met zwavelzuur. De grijze balk geeft aan hoeveel ijzer er in de oplossing is gemeten. Dit is minder dan de opgeloste hoeveelheid op basis van pH verlaging en dosering van ijzer samen. Dat betekent dat een deel van het ijzer is verdwenen uit de oplossing en dus gereageerd heeft met het slib, waarbij er een ijzernerderslag is ontstaan (weergegeven in geel). In alle gevallen was er echter nog steeds ijzer in oplossing.

Het ijzer en mangaan reageren 2:1 op molbasis. (2,04 g Fe:1 g Mn op massa-basis).

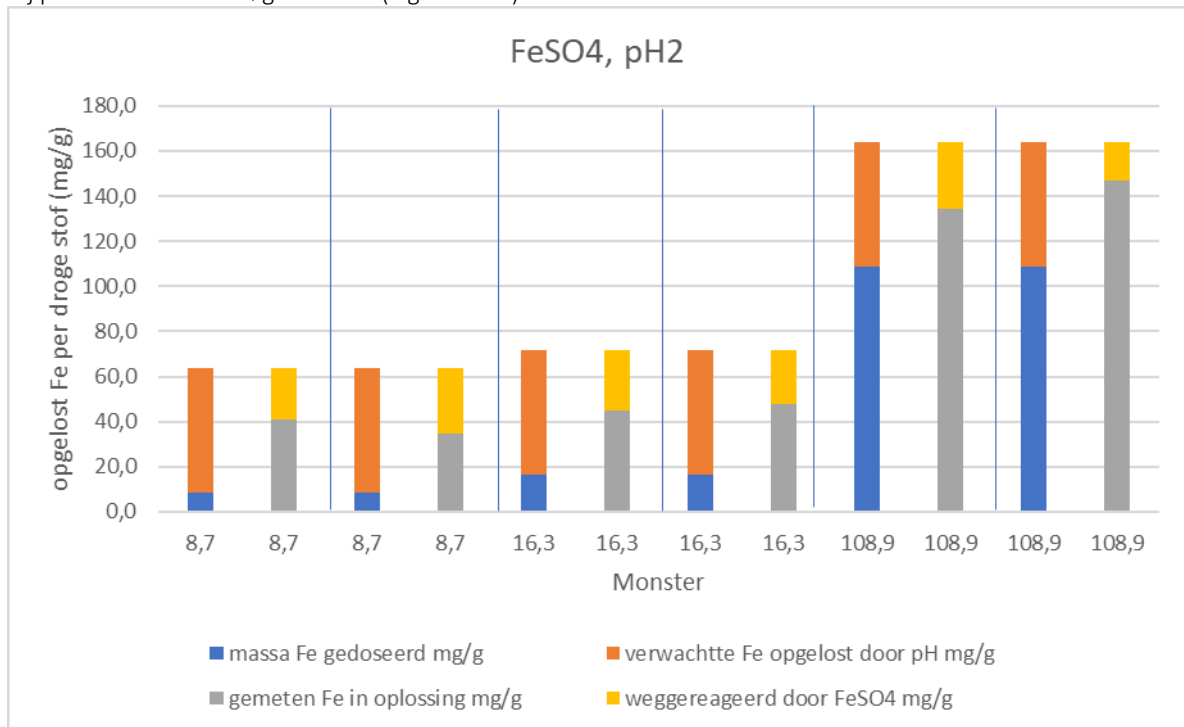
Door de pH te verlagen lost sowieso al een deel van het mangaan op. Het restant kan dan nog opgelost worden door de reactie met ijzersulfaat. Door de pH te verlagen naar pH 4 met zwavelzuur, lost ongeveer 70% van het mangaan op. Er blijft nog 30% in het slib aanwezig. Dit is ongeveer 0,7 mg/g. Om dit allemaal te laten reageren met ijzer (uit FeSO₄) is minimaal 1,4 mg Fe/g slib nodig. De minimale dosis bij pH 4 was 16,9 mg Fe/g slib. Dat betekent dat er een overmaat gedoseerd is. Dat is ook terug te zien doordat er ijzer in oplossing blijft.



Figuur 4-17: ijzer per experiment, pH 4: (massa gedoseerd + massa opgelost door lage pH – gemeten ijzer in oplossing = gereageerd)

Er is bij het eerste experiment (waarbij 16,9 mg Fe gedoseerd is) 5,1mg Fe/g slib weg-gereageerd. Op basis van de pH en hoeveelheid mangaan in het slib, zou verwacht worden dat 1,4 mg/g zou reageren. Er zullen dus ook met andere elementen reacties zijn aangegaan.

Bij pH 2 is er ook FeSO₄ gedoseerd (Figuur 4-18):



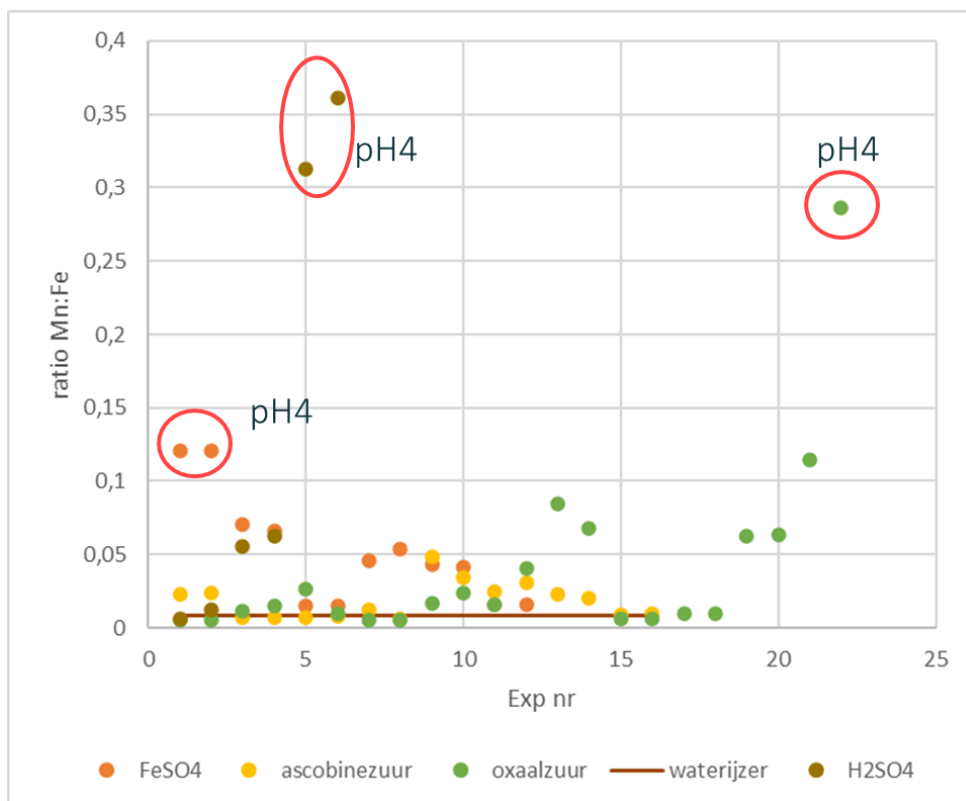
Figuur 4-18: ijzer per experiment, pH 2: (massa gedoseerd + massa opgelost door lage pH – gemeten ijzer in oplossing = gereageerd)

Ook bij pH 2 heeft een deel van het ijzer gereageerd waardoor de concentratie in oplossing uiteindelijk lager is dan de som van gedoseerde hoeveelheid en wat oplost door het verlagen van de pH. Maar ook dan blijft er nog veel

ijzer in oplossing. De hoeveelheid ijzer die gereageerd heeft bij pH 2, is veel groter dan bij pH 4. Dit zal echter nauwelijks met vast mangaan in het slib zijn, omdat dat al bijna volledig in oplossing komt bij pH 2.

4.7 Verrijking van mangaan

Wanneer het waterijzer volledig wordt opgelost, blijft de verhouding ijzer: mangaan hetzelfde als in het slib. Het doel is om de hoeveelheid mangaan te vergroten ten opzichte van ijzer. Er is daarvoor gekeken naar de verhouding ijzer:mangaan in oplossing na alle experimenten die gedaan zijn. Alle experimenten zijn samen in 1 grafiek gezet, zonder onderscheid te maken in pH of dosering, zie Figuur 4-19. De lijn geeft aan wat de verhouding in het slib is. Punten onder de lijn geven aan dat deze verhouding is verslechterd. Bij punten boven de lijn is de verhouding gunstiger geworden voor mangaan. Alle punten liggen echter nog steeds onder de 1, wat betekent dat er in alle gevallen een hogere concentratie ijzer in het water aanwezig was, dan mangaan. Er is echter wel een duidelijke basis voor optimalisatie.



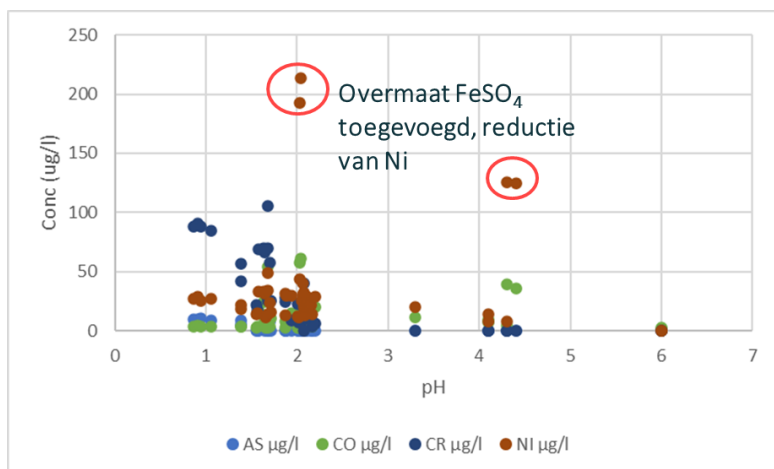
Figuur 4-19: ratio ijzer: mangaan in het filtraat van de verschillende experimenten. De streep geeft de ratio aan in het slib.

Ten eerste kan de pH geoptimaliseerd worden. Een minder lage pH heeft ook als voordeel dat er minder zuur toegevoegd hoeft te worden. (Iedere pH-punt lager is 10x zoveel zuur). Daarnaast is duidelijk dat oxaalzuur en de toevoeging van FeSO_4 kansen geven om de verhouding mangaan: ijzer gunstiger te krijgen.

4.8 Zware metalen

In het slib zitten ook andere elementen dan mangaan en ijzer, zoals zware metalen. Wanneer deze in oplossing komen, is het van belang dat zij niet een te hoge concentratie krijgen om nog aan regelgeving te kunnen voldoen.

Het mangaan kan worden toegepast in diervoeder en plantenvoeding. Voor beide toepassingen bestaan strikte maximale concentraties voor zware metalen in het eindproduct.



Figuur 4-20: concentratie zware metalen in oplossing als functie van de pH, ongeacht het type zuur

De concentraties arseen, cobalt, chroom en nikkel als functie van de pH zijn uitgezet in Figuur 4-20. Hierbij is geen onderscheid gemaakt tussen de verschillende soorten zuur die gebruikt zijn. Het is opvallend dat er 4 experimenten zijn waarbij nikkel duidelijk in grotere mate is opgelost dan bij de overige experimenten. Dit zijn de experimenten waarbij ijzersulfaat met de hoogste concentratie (109 mg/g) is gedoseerd. Een aantal verbindingen met nikkel, zoals nikkeloxide is in water niet oplosbaar. Het is mogelijk dat het in een reactie met ijzer gereduceerd wordt tot oplosbaar nikkel, zoals bijvoorbeeld nikkelcarbonaat.

Overige zware metalen lijken niet veel op te lossen, al lijkt een hoge pH tot minder oplossen te leiden dan een lage pH. Bij chroom is dit effect het meest te zien.

In het ruwe ijzerslib zijn de concentraties ook erg laag ten opzichte van mangaan, namelijk 0,3 mg arseen/g mangaan, en 1.3 mg nikkel/ g mangaan. De concentraties lood en cobalt waren onder de detectielimiet. Wanneer deze metalen minimaal oplossen, terwijl mangaan wel (selectief) oplost, zal deze verhouding nog dalen in het vloeibare product.

5 Discussie

De experimenten laten zien dat het mogelijk is om mangaan relatief meer op te lossen dan ijzer, afhankelijk van de pH en het gebruikte middel. Bij ascorbinezuur en oxaalzuur zijn de experimenten voornamelijk bij pH 1,6 en pH 2 gedaan waarbij sowieso al het mangaan al oplost. Hierdoor is de invloed van het zuur niet goed vast te stellen. Optimalisatie zal zich daardoor eerst moeten richten op het vinden van een pH waarbij mangaan nog wel, maar ijzer nauwelijks oplost. pH 4 geeft hier al een goede richting aan, maar een iets hogere pH is misschien ook nog mogelijk om mangaan selectief op te lossen.

De experimenten met ijzersulfaat zijn gedaan bij een dosering waarbij ijzer steeds in grote overmaat aanwezig was. De optimalisatie kan zich richten op het gebruik van een lagere concentratie (kleine overmaat in de verhouding ijzer: mangaan = 2:1). Hierdoor zal er een minimale hoeveelheid ijzer in oplossing blijven.

De vraag vanuit de meststoffenindustrie was om minimaal 50% van de kationen als mangaan beschikbaar te hebben om het als een goed inzetbare grondstof te kunnen gebruiken. Dat is nog niet gehaald met het gebruikte slib en de uitgevoerde experimenten. Door te kiezen voor een slib waarbij de verhouding ijzer: mangaan in het slib

al een stuk kleiner is dan in het gebruikte slib, zal dit makkelijker te halen zijn. Op veel locaties is de verhouding ijzer: mangaan al een stuk gunstiger in het (gemengde) slib zoals dat nu wordt afgevoerd. Wanneer het slib van voor- en nafilts wordt gescheiden, is deze verhouding voor sommige locaties nog veel gunstiger (Koeman-Stein and Jong 2022).

Er wordt ook gezocht naar toepassingen voor het ijzer uit het slib, bijvoorbeeld als ijzervlokmiddel voor verwijdering van fosfaat uit afvalwater (Hofman-Caris, Harmsen et al. 2019). Door eerst het mangaan selectief op te lossen, en vervolgens het ijzer, ontstaan twee producten die beide zuiverder zijn dan wanneer het volledige slib wordt gebruikt. Dit kan bereikt worden door eerst bij een milde pH (bijvoorbeeld pH 4-5) het mangaan op te lossen, en vervolgens de pH te verlagen naar <2 om het ijzer op te lossen.

6 Conclusies en aanbevelingen

6.1 Conclusies mangaanwinning uit ijzerslib

In dit rapport zijn de resultaten beschreven van het oplossen van mangaan uit ijzerslib wat vrijkomt bij de drinkwaterproductie. Het doel was om mangaan selectief op te lossen ten opzichte van ijzer, wat in grote mate aanwezig is in het ijzerslib.

- Bij pH 4 lost vrijwel alle mangaan op uit waterijzer van de locatie Spannenburg, terwijl een groot deel van het ijzer dan nog in het slib blijft
- De effecten van ascorbinezuur en oxaalzuur bij het selectief oplossen van mangaan uit waterijzer waren in dit onderzoek lastig vast te stellen door de gehanteerde lage pH
- Door toevoegen van FeSO_4 aan waterijzer kan mangaan in oplossing worden gebracht terwijl ijzer neerslaat.
- De hoeveelheid opgeloste zware metalen is laag en zeker bij relatief hoge pH (pH4) lossen ze minimaal op terwijl mangaan dan wel (selectief) oplost. Zware metalen lijken de toepassing in diervoeder of plantenmeststof niet in de weg te staan.

6.2 Aanbevelingen mangaanwinning uit ijzerslib

- Het verder optimaliseren van de pH om alleen mangaan selectief op te lossen uit ijzerslib.
- Synergie zoeken met onderzoek naar toepassing voor het ijzer in het ijzerslib. Door eerst aan te zuren tot pH 4 (of zelfs iets hoger) kan eerst mangaan selectief opgelost worden. Wanneer daarna verder aangezuurd wordt, kan ijzer in een meer zuivere vorm verkregen worden en kan daarmee een waardevoller product opleveren.

7 Referenties

Bafghi, M. S., A. Zakeri, Z. Ghasemi and M. Adeli (2008). "Reductive dissolution of manganese ore in sulfuric acid in the presence of iron metal." *Hydrometallurgy* **90**(2): 207-212.

- Hariprasad, D., B. Dash, M. K. Ghosh and S. Anand (2007). "Leaching of manganese ores using sawdust as a reductant." *Minerals Engineering* **20**(14): 1293-1295.
- Hofman-Caris, C. H. M., D. J. H. Harmsen, W. G. Siegers and T. P. H. van den Brand (2019). TKI-project HerCauWer; Hergebruik van Coagulant Uit Waterijzer. Nieuwegein, KWR: 140.
- Jiang, T., Y. Yang, Z. Huang, B. Zhang and G. Qiu (2004). "Leaching kinetics of pyrolusite from manganese–silver ores in the presence of hydrogen peroxide." *Hydrometallurgy* **72**(1): 129-138.
- Koeman-Stein, N. E. (2023). Micronutriënten in de kringloop - WP2 Mangaanwinning uit ruw grondwater bij de drinkwaterproductie. Korte technologie inventarisatie (OPENBAAR). Nieuwegein, KWR: 25.
- Koeman-Stein, N. E. and R. Jong (2022). Micronutriënten in de kringloop - WP2 Mangaan als micronutriënt. Nieuwegein, KWR: 48.
- Li, C. X., H. Zhong, S. Wang, J. R. Xue, F. F. Wu and Z. Y. Zhang (2015). "Manganese extraction by reduction-acid leaching from low-grade manganese oxide ores using CaS as reductant." *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)* **25**(5): 1677-1684.
- Liu, B., Y. Zhang, M. Lu, Z. Su, G. Li and T. Jiang (2019). "Extraction and separation of manganese and iron from ferruginous manganese ores: A review." *Minerals Engineering* **131**: 286-303.
- Nayak, B. B., K. G. Mishra and R. K. Paramguru (1999). "Kinetics and mechanism of MnO₂ dissolution in H₂SO₄ in the presence of pyrite." *Journal of Applied Electrochemistry* **29**(2): 191-200.
- Nayl, A. A., I. M. Ismail and H. F. Aly (2011). "Recovery of pure MnSO₄·H₂O by reductive leaching of manganese from pyrolusite ore by sulfuric acid and hydrogen peroxide." *International Journal of Mineral Processing* **100**(3): 116-123.
- Neaman, A., B. Waller, F. Moué, F. Trolard and G. Bourrié (2004). "Improved methods for selective dissolution of manganese oxides from soils and rocks." *European Journal of Soil Science - EUR J SOIL SCI* **55**.
- Ong, D. C., M. D. G. de Luna, S. M. B. Pingul-Ong and C.-C. Kan (2018). "Manganese and iron recovery from groundwater treatment sludge by reductive acid leaching and hydroxide precipitation." *Journal of Environmental Management* **223**: 723-730.
- Postma, D. (1985). "Concentration of Mn and separation from Fe in sediments—I. Kinetics and stoichiometry of the reaction between birnessite and dissolved Fe(II) at 10°C." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **49**(4): 1023-1033.
- Postma, D. and C. A. J. Appelo (2000). "Reduction of Mn-oxides by ferrous iron in a flow system: column experiment and reactive transport modeling." *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**(7): 1237-1247.
- Sahoo, R. N., P. K. Naik and S. C. Das (2001). "Leaching of manganese from low-grade manganese ore using oxalic acid as reductant in sulphuric acid solution." *Hydrometallurgy* **62**(3): 157-163.
- Sinha, M. K., W. Purcell and W. A. Van Der Westhuizen (2020). "Recovery of manganese from ferruginous manganese ore using ascorbic acid as reducing agent." *Minerals Engineering* **154**: 106406.
- Vu, H., J. Jandová, K. Lisá and F. Vranka (2005). "Leaching of manganese deep ocean nodules in FeSO₄–H₂SO₄–H₂O solutions." *Hydrometallurgy* **77**(1): 147-153.
- You, Z., G. Li, J. Dang, W. Yu and X. Lv (2018). "The mechanism on reducing manganese oxide ore with elemental sulfur." *Powder Technology* **330**: 310-316.
- Zakeri, A., M. S. Bafghi and S. Shahriari (2007). "Dissolution kinetics of manganese dioxide ore in sulfuric acid in the presence of ferrous ion." *Iranian Journal of Materials Science and Engineering* **4**(3-4): 22-27.

I Bijlage

In de tabel wordt een overzicht gegeven van de experimenten, met de pH aan de start en het eind van het experiment, en de dosis van de reductor.

referentie, pH alleen gesteld met H ₂ SO ₄				
	massa slib		pH_start	pH_eind
exp	gram droge stof			
Blanco			7	7

23A	13,4			1,55	1,93
23B	13,4			1,61	2,05
24A	13,4			1,98	2,73
24B	13,4			2,02	2,78
25A	13,4			4,04	4,7
25B	13,4			4,07	4,66
	massa slib	massa ascorbinezuur	dosering ascorbinezuur	pH_start	pH_eind
exp	gram droge stof	g	mg/g		
Blanco		0			
KWR 7 A	20,56	0,2	9,7	1,88	2,35
KWR 12 A	20,56	0,4	19,5	1,87	2,44
KWR 8 A	20,56	0,4	19,5	1,64	2,12
KWR 8 B	20,56	0,4	19,5	1,63	2,05
KWR 9 A	20,56	0,8	38,9	1,68	2,1
KWR 9 B	20,56	0,8	38,9	1,58	2,09
KWR 10 A	20,56	4	194,6	1,7	1,29
KWR 10 B	20,56	4	194,6	1,68	1,94
KWR 11 A	20,56	0,2	9,7	2,08	3,37
KWR 11 B	20,56	0,2	9,7	2,11	2,64
KWR 7 B	20,56	0,2	9,7	2,06	3,34
KWR 12 B	20,56	0,4	19,5	2,05	2,79
KWR 13 A	20,56	0,8	38,9	2,15	2,57
KWR 13 B	20,56	0,8	38,9	2,07	2,72
KWR 14 A	20,56	4	194,6	2,07	4,07
KWR 14 B	20,56	4	194,6	2,09	5,19
	massa slib	massa oxaalzuur	dosering oxaalzuur	pH_start	pH_eind
exp	gram droge stof	g	mg/g		
Blanco		0			
KWR 15 A	10,41	4	384,2	1,39	1,29
KWR 15 B	10,41	4	384,2	1,38	1,73
KWR 16 A	10,41	1	96,1	1,68	2,11
KWR 16 B	10,41	1	96,1	1,55	2,15
KWR 17 A	10,41	0,2	19,2	1,57	2,2
KWR 17 B	10,41	0,2	19,2	1,66	1,75
26A	13,4	0,1	7,5	1,56	2,05
26B	13,4	0,1	7,5	1,56	2,04
KWR 18 A	10,41	60	5763,7	0,86	0,72
KWR 18 B	10,41	60	5763,7	1,06	0,74
KWR 19 A	10,41	4	384,2	1,87	2,3
KWR 19 B	10,41	4	384,2	2,01	2,61

KWR 20 A	10,41	1	96,1	1,71	2,19
KWR 20 B	10,41	1	96,1	2,09	2,68
KWR 21 A	10,41	0,2	19,2	2,02	2,4
KWR 21 B	10,41	0,2	19,2	2,16	3,05
27A	13,4	0,1	7,5	2,03	2,55
27B	13,4	0,1	7,5	1,93	2,85
28A	13,4	0,1	7,5	2,24	3,38
KWR 22 A	10,41	60	5763,7	0,91	0,7
KWR 22 B	10,41	60	5763,7	0,94	0,72
28B	13,4	0,1	7,5	4,09	4,74
	massa slib	massa Fe (uit FeSO4)	dosering Fe (uit FeSO4)	pH_start	pH_eind
exp	gram droge stof	mg	mg/g		
Blanco		0			
KWR 1 A	10,6	179,2	16,9	4,1	6,03
KWR 1 B	10,6	179,2	16,9	4,3	5,99
KWR 2 A	10,6	336	31,7	4,1	5,83
KWR 2 B	10,6	336	31,7	3,3	5,53
KWR 3 A	20,56	2240	108,9	4,4	5,14
KWR 3 B	20,56	2240	108,9	4,3	5,48
KWR 4 A	20,56	179,2	8,7	1,94	2,78
KWR 4 B	20,56	179,2	8,7	2,2	3,17
KWR 5 A	20,56	336	16,3	2,06	2,98
KWR 5 B	20,56	336	16,3	2,03	2,78
KWR 6 A	20,56	2240	108,9	2,03	2,99
KWR 6 B	20,56	2240	108,9	2,04	2,91