

Pellets van ijzerslib uit drinkwaterproductie verwijderen fosfaat

Roberta Hofman-Caris, Wolter Siegers, Marthe de Graaff (KWR, thans Evides), Olaf van der Kolk (Reststoffenunie), Jan Hofman (KWR)

Bij de productie van drinkwater komt in Nederland jaarlijks ruim 75.000 ton ijzerslib vrij. Het ijzeroxide in dat slib kan effectief fosfaat binden, maar nat ijzerslib is daarvoor niet praktisch. Daarom is een manier ontwikkeld om het ijzeroxide te granuleren, zonder de adsorptie-eigenschappen te verminderen. De korrels die zo worden gemaakt, zijn te gebruiken als adsorbens voor de verwijdering van fosfaat uit oppervlaktewater of om fosfaat in de bodem te binden.

In Nederland wordt ongeveer 60% van het drinkwater geproduceerd uit grondwater en 40% uit oppervlaktewater. Grondwater bevat ijzer; dat wordt bij de beluchting omgezet in ijzer(hydr)oxide en slaat neer. Bij de productie uit oppervlaktewater wordt meestal ijzer (bijvoorbeeld FeCl_3) toegevoegd als coagulatiemiddel, dat vervolgens ook als ijzer(hydr)oxide neerslaat. Op deze manier wordt in Nederland jaarlijks 75.000 ton ijzerslib gevormd bij de productie van drinkwater [1].

Ijzeroxide heeft een grote affiniteit voor fosfaat, een stof die vaak in te hoge concentraties voorkomt in het oppervlaktewater en in de bodem. Door het ijzerslib in te zetten om fosfaatconcentraties te verlagen, worden twee vliegen in één klap geslagen: de voormalige 'afvalstof' ijzerslib krijgt een nuttige toepassing en het fosfaatprobleem wordt aangepakt. Een moeilijkheid bij de toepassing van ijzerslib uit drinkwaterzuiveringsprocessen is dat het erg veel water bevat. Ongeveer 27.000 ton heeft een vastestofgehalte van circa 30% ('steekvast'), de overige 50.000 ton bevat slechts ongeveer 10% vaste stof. Om het ijzerslib praktisch te kunnen inzetten als adsorbens moeten er droge korrels van worden gemaakt die:

- relatief eenvoudig te produceren zijn;
- sterk genoeg zijn om tijdens het vervoer niet uit elkaar te vallen;
- goede adsorptie-eigenschappen bezitten voor fosfaat.

In het kader van het TKI-Watertechnologie is onderzoek gedaan naar de mogelijkheden om van ijzerslib uit de drinkwaterproductie pellets te maken voor toepassing als adsorbens voor fosfaat.

Karakterisering van het ijzerslib

In dit onderzoek zijn drie verschillende typen ijzerslib onderzocht: één afkomstig van drinkwaterproductie uit oppervlaktewater, en twee afkomstig van productie uit grondwater. Het vastestofgehalte van de drie typen is weergegeven in tabel 1.

Van alle drie de typen zijn monsters gedroogd. Van het gedroogde materiaal is het specifieke oppervlak (de totale oppervlakte van de deeltjes per gram) bepaald en, met behulp van röntgendiffractie, de samenstelling gemeten. De resultaten zijn weergegeven in tabel 2. Hieruit

blijkt dat monster I een veel groter specifiek oppervlak (S_{BET}) heeft dan monster II, en dat het materiaal niet kristallijn is, in tegenstelling tot monster II. Uit de literatuur is bekend dat met name amorf materiaal heel goede adsorptie-eigenschappen heeft [2,3].

Tabel 1. Onderzochte typen ijzerslib

Type	herkomst	vastestofgehalte (massa%)
I	grondwater	8
II	grondwater	32
III	oppervlaktewater	11

Pelletiseren van ijzerslib

Het vastestofgehalte van het ijzerslib is te laag om het materiaal praktisch te kunnen toepassen. Transportkosten van het natte materiaal zijn hoog en de samenstelling is niet constant. Bij het drogen ontstaat poeder, maar dat is ook lastig te hanteren, omdat het te gemakkelijk stuift. Om de adsorptie-eigenschappen te kunnen testen, moesten daarom eerst pellets van het materiaal worden gemaakt. Het slibmateriaal alleen drogen resulteerde in instabiele korrels, die gemakkelijk uit elkaar vielen. Dit effect is bekend uit de mijnbouw, waar het ijzererts ook eerst wordt gepelletiseerd voordat het naar hoogovens wordt vervoerd. De pellets van de mijnen moeten voldoen aan vergelijkbare eisen als 'onze' pellets. Zo moeten ze stabiel genoeg zijn om ze te kunnen transporteren, mogen ze niet onder hun eigen massa vervormen en moeten ze doorlaatbaar blijven (voor het koolmonoxide in het hoogovenproces). In de mijnbouw worden twee bindmiddelen gebruikt om de pellets te verstevigen: een bepaald type klei (bentoniet) en een cellulosederivaat (carboxymethylcellulose, CMC). Deze beide bindmiddelen leken mogelijk ook geschikt voor onze toepassing.

Het ijzerslib is gemengd met bentoniet of CMC, en vervolgens gedroogd en gemalen. Van de verkregen korrels werden het specifieke oppervlak, het porievolume, de samenstelling en de druksterkte (de maximale druk die de korrels kunnen weerstaan) bepaald (tabel 2). Het drogen van de korrels gebeurt meestal bij ca. 100 °C, maar bij de pelletisering in de staalindustrie worden veel hogere temperaturen gebruikt, waarbij het ijzer gesinterd wordt (verhit tot net onder het smeltpunt). Hierdoor ontstaan poreuze, stevige korrels, die ook geen bindmiddel meer bevatten. In ons onderzoek zijn daarom ook experimenten gedaan bij hogere temperaturen (500 en 800 °C). Ook deze resultaten zijn samengevat in tabel 2.

Uit de resultaten kan een aantal conclusies worden getrokken. Meestal heeft amorf materiaal een groter specifiek oppervlak dan kristallijn materiaal, wat mogelijk samenhangt met een groter porievolume van het materiaal. Dit is echter kennelijk niet altijd het geval, want monster III is weliswaar amorf, maar heeft toch een klein specifiek oppervlak. Waarschijnlijk hangt dit samen met het feit dat dit monster minder ijzer bevat dan de andere monsters (34% in plaats van ongeveer 50%). Verder blijkt dat de aanwezigheid van bentoniet of CMC geen invloed heeft op het specifieke oppervlak.

Tabel 2. Eigenschappen van materialen en pellets

Type	behandeling	specifiek oppervlak (m ² /g)	totaal porievolume (m ³ /g)	gemiddelde druksterkte (N)	structuur
I	--	230		2.7 ± 1.7	amorf
II	--	117			deels kristallijn
I	+ 1% bentoniet			1.6 ± 0.7	
I	+ 2% bentoniet	231	0.385	2.0 ± 1.0	
II	+ 2% bentoniet	121	0.088		
I	+ 2% CMC, 105 °C	230		3.3 ± 1.5	vooral amorf
I	+ 2% CMC, 500 °C	54		3.7 ± 2.1	deels kristallijn
I	+ 2% CMC, 800 °C	8		10.5 ± 5.0	vooral kristallijn
III	+ 2% CMC, 105 °C	73	0.162		amorf

Verhitting van het materiaal naar hogere temperaturen blijkt daarentegen grote invloed te hebben op de structuur en de eigenschappen van het materiaal.

Na verhitting bij 500 °C is het specifieke oppervlak drastisch kleiner geworden, en is er meer kristallijn materiaal ontstaan. Bij verdere verhitting treedt ook verdere kristallisatie op, waarbij het specifieke oppervlak nog verder afneemt. Uit de literatuur [4, 5] is bekend dat amorf ijzeroxide ook in de loop van de tijd wordt omgezet in meer kristallijn materiaal. Dit aspect zal bij verdere toepassing van ijzerslib altijd in het oog moeten worden gehouden, omdat de adsorptiecapaciteit van het ijzeroxide samenhangt met het beschikbare oppervlak.

Verder kan worden vastgesteld dat het toevoegen van bentoniet niet leidt tot een grotere stevigheid van het materiaal. CMC geeft wel een iets grotere stevigheid (hogere druksterkte). Daarom is voor het vervolgonderzoek gekozen voor ijzerslib van locatie I, met 2% CMC als bindmiddel, gedroogd bij 105 °C.

Adsorptie-experimenten

Er zijn batch-adsorptie-experimenten gedaan met fosfaatoplossingen met type I en type II, met bentoniet of CMC als bindmiddel. Om te voorkomen dat het fosfaat zou neerslaan als calciumzout is eerst het calcium uit het drinkwater verwijderd. De resultaten zijn weergegeven in tabel 3.

Tabel 3. Maximale belading van ijzerpellets in batch-experimenten

Type	bindmiddel (massa%)	temperatuur	maximale belading (mg PO ₄ ³⁻)/g
I	1 % bentoniet		29.68
II	1 % bentoniet		20.79
I	2 % CMC	105 °C	27.50
I	2 % CMC	500 °C	3.40
I	2 % CMC	800 °C	4.30

Uit deze tabel blijkt duidelijk dat de aanwezigheid van bentoniet of CMC geen gevolgen heeft voor de adsorptiecapaciteit. De lagere adsorptiecapaciteit van monster II hangt waarschijnlijk samen met het kleinere specifieke oppervlak van dit materiaal. Dat volgt ook uit de resultaten voor monsters met CMC, die bij hogere temperaturen zijn gedroogd. De gedeeltelijke omzetting naar meer kristallijn materiaal, gepaard gaande met een drastische verlaging van het specifieke oppervlak, leidt tot een afname in de adsorptiecapaciteit voor fosfaat van 89%!

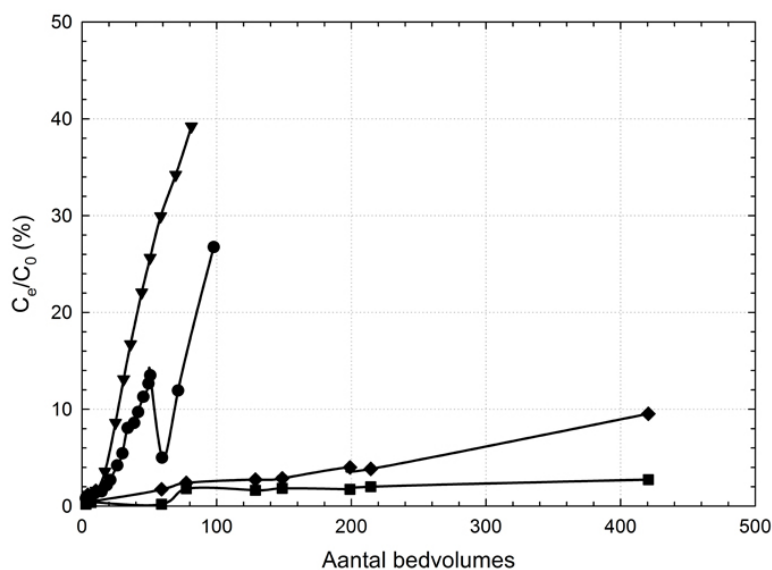
De adsorptiecapaciteit van de pellets is ook getest in kolomexperimenten (zie tabel 4). Bij een relatief hoge fosfaatconcentratie van 30 mg/l en een korte contacttijd (hoog debiet) werd een fosfaatbelading van 30-40 mg/g bereikt. De adsorptie blijkt dus zeer snel te verlopen. Bij experimenten met een lage fosfaatconcentratie (3,0 mg/l) en een langere contacttijd (20 min.) bleken de pellets ook goed te functioneren. Er werd een vergelijking gemaakt met een monster van type III, dat een lager specifiek oppervlak heeft en dienovereenkomstig ook lagere adsorptiecapaciteit.

In alle gevallen bleken de pellets stabiel te blijven, en lekte er geen ijzer naar het water toe.

Tabel 4. Kolomexperimenten met ijzerpellets voor de adsorptie van fosfaat (kolomdiameter 3,5 cm)

Kolom-experiment	Adsorbens (2 wt% CMC, 105 °C)	C ₀ (mg PO ₄ ³⁻ /l)	Kolomhoogte (cm)	Debiet (L/uur)	Contacttijd per cyclus (min.)
●	Type I	30,50	76,5	5,7	7,7
▲	Type I	30,00	46,5	4,5	
■	Type I	3,00	43,5	1,25	20,0
◆	Type III	3,00	43,5	1,25	20,0

De resultaten van deze kolomexperimenten zijn weergegeven in afbeelding 1.



Afbeelding 1. Resultaten kolomexperimenten uit tabel 4

Verhouding fosfaatconcentraties in effluent en influent als functie van het aantal bedvolumes dat de kolom is gepasseerd. De dip wordt veroorzaakt door een nacht stilstand.

Conclusies

Uit het onderzoek blijkt dat ijzerslib dat bij de productie van drinkwater vrijkomt, geschikt kan zijn als grondstof voor een granulair adsorbens om fosfaat te binden. Voor de productie van stabiele pellets van het adsorbens is het nodig om een bindmiddel te gebruiken en het slib te drogen, te malen en te zeven. CMC blijkt hiervoor een zeer geschikt bindmiddel te zijn. Het is van belang dat het materiaal niet bij te hoge temperaturen wordt gedroogd omdat het dan kristalliseert, waardoor het specifieke oppervlak en de adsorptiecapaciteit afnemen. Dit kan ook gebeuren als het materiaal veroudert. Het verdient dan ook aanbeveling om het specifieke oppervlak van het materiaal te meten, om te kunnen beoordelen of het geschikt is als adsorbens voor fosfaat.

De gevormde pellets zijn sterk genoeg om als kolommateriaal voor de adsorptie van fosfaat te functioneren, en vertonen zowel een goede adsorptiecapaciteit als een snelle adsorptiekinetiek.

Literatuur

1. http://reststoffenunie.com/data/upload/files/jaarbericht_reststoffenunie_13_web.pdf p. 30 en 32 , geraadpeegd 31 oktober 2014.
2. Joosten, K. (2004). Drinking water sludge; applicability of iron sludge from drinking water purification for fixation of S and P in wastewater treatment plants. Afstudeerverslag Universiteit Utrecht.
3. Mao, Y., Pham, A.N., Xin, Y., Waite, T.D. (2012). Effects of pH, floc age and organic compounds on the removal of phosphate by pre-polymerized hydrous ferric oxides. Sep. Pur. Technol. 91, 38-45
4. Noijen, W.F.J. (1984). De microstructuur van ijzerhydroxideslib; Karakterisering van coagulatieslib dat vrijkomt bij de zuivering van oppervlaktewater en de huidige bedrijfsvoering van droogbedden. Afstudeerverslag TUD.
5. Toepassing van drinkwaterslib op rioolwaterzuiveringsinrichtingen; STOWA 1994-12.