

## Hergebruik van waterijzer uit drinkwaterzuivering voor fosfaatverwijdering

*Wolter Siegers, Roberta Hofman (KWR), Bart Joosse (waterschap Brabantse Delta), René Bouwman (Feralco), Ronny Theune (Aquaminerals)*

**In de drinkwaterzuivering wordt bijna altijd ijzerhoudend slib gevormd. Met het oog op circulariteit vroegen diverse partijen zich af of het niet mogelijk zou zijn het ijzer hieruit opnieuw in te zetten als vlokmiddel in de waterzuivering. Dit principe is nu op pilotschaal getest bij RWZI Bath. Hieruit bleek dat het teruggewonnen ijzer prima functioneert, en de kwaliteit van het behandelde water niet afwijkt van die van afvalwater dat met een commercieel vlokmiddel is behandeld. Bovendien blijkt dat het vanuit zowel milieu- als kostenooipunt interessant is om dit waterijzer opnieuw als vlokmiddel in te zetten.**

Bij de productie van drinkwater wordt bijna altijd slib gevormd dat rijk is aan ijzer: waterijzer. Anaeroob grondwater bevat meestal opgelost Fe(II), dat door beluchting wordt geoxideerd tot Fe(III) en dan neerslaat. Om bij oppervlaktewater ook een dergelijke precipitatie te veroorzaken, wordt vaak ijzerhoudend vlokmiddel toegevoegd. Tijdens dit proces (coagulatie en flocculatie) worden deeltjes en een deel van het natuurlijk organisch materiaal (NOM) afgevangen, samen met ijzeroxide en ijzerhydroxide. Vervolgens treedt sedimentatie op en kan de vaste stof door middel van snelfiltratie over zand uit het water worden verwijderd. Het hierbij gevormde slib bevat veel ijzer. In totaal wordt er in Nederland door de drinkwaterbedrijven jaarlijks circa 90.000 ton waterijzer gevormd, waarvan ongeveer één derde 'steekvast' (met een vastestofgehalte van circa 30 %) en twee derde deel met een vastestofgehalte van circa 10%. Nu circulariteit steeds belangrijker wordt en chemicaliën schaarser en duurder worden, kwam de vraag op of het niet mogelijk is dit ijzer terug te winnen en opnieuw in te zetten als vlokmiddel. Daar heeft KWR de afgelopen jaren onderzoek naar gedaan.

### Eerder onderzoek

In het verleden is wel geprobeerd waterijzer met behulp van een sterk zuur op te lossen en opnieuw in te zetten als vlokmiddel. Uiteindelijk is dit niet op grote schaal toegepast, vooral omdat commerciële vlokmiddelen zo goedkoop werden dat hergebruik economisch niet haalbaar was. Inmiddels is die situatie veranderd: vlokmiddelen zijn niet alleen significant duurder geworden, maar soms zelfs schaars. Dat maakt dat hergebruik van waterijzer weer interessant wordt. Bovendien draagt het bij aan een meer circulaire economie.

Daarom heeft KWR samen met Feralco, waterschap Brabantse Delta (WBD), AquaMinerals, Waternet, Evides, WML, Vitens en PWN een paar jaar geleden onderzoek gedaan naar mogelijkheden om waterijzer opnieuw in te zetten als vlokmiddel in de waterzuivering [1]. Dit TKI-project HerCauWer (Hergebruik van Coagulant uit Waterijzer) betrof een bureaustudie en lab-experimenten, om te zien onder welke omstandigheden het ijzer het beste kon worden opgelost. Hierbij werd in eerste instantie een levenscyclusanalyse (LCA) uitgevoerd. Daaruit bleek dat de milieu-impact van hergebruikt ijzervlokmiddel inderdaad significant lager zou zijn dan die van commerciële ijzervlokmiddelen. Wel is het dan van belang om hiervoor zuren te gebruiken die vrijkomen tijdens productieprocessen, en dus in feite afvalstromen zijn. Hierbij kan gedacht worden aan sterke zuren, zoals zoutzuur en zwavelzuur. De lab-experimenten lieten vervolgens zien dat het bij veel soorten slib goed mogelijk is het overgrote

deel van het ijzer uit het slib op te lossen met deze sterke zuren. Dit hangt echter wel af van de samenstelling van het waterijzer. Zo kon uit het waterijzer van RWZI Ossendrecht slechts zo'n 40 procent van het waterijzer worden geëxtraheerd, terwijl in RWZI Grubbenvorst zelfs 99 procent kon worden teruggewonnen.

Een andere belangrijke parameter bleek de pH-waarde te zijn. Bij een pH van ongeveer 1 werden de beste resultaten verkregen. Bovendien bleek dat zwavelzuur nog net iets effectiever was dan zoutzuur voor het oplossen van ijzer uit drinkwaterslib.

Aandachtspunten uit dit onderzoek waren wel de hoeveelheid calcium en (bi)carbonaat die in het slib aanwezig waren. Er moet worden voorkomen dat er teveel van het onoplosbare calciumsulfaat (gips) wordt gevormd. En door het aanzuren van carbonaat ontstaat CO<sub>2</sub>-gas, dat voor schuimvorming kan zorgen. Toch lieten een nieuwe LCA-studie en een kostenberekening (op basis van de labresultaten) zien dat het hergebruik van ijzer uit drinkwaterslib als vlokmiddel interessant zou kunnen zijn. Hergebruik in de drinkwaterzuivering stuitte echter op praktische problemen: hiervoor is een KIWA-certificering nodig. Daarom werd gekeken naar de afvalwaterzuivering, waarin vaak ook een ijzerhoudend vlokmiddel wordt toegevoegd om fosfaat te verwijderen. En hiervoor is een KIWA-certificering niet nodig. Dat maakte het eenvoudiger om de testen daar uit te voeren. Labexperimenten toonden aan dat de gevormde Fe(III)-oplossing goed in staat moest zijn om fosfaat uit water te verwijderen. Daarom werd een pilotproef op een RWZI opgestart.

### **RWZI-experimenten**

De pilottesten werden uitgevoerd door Feralco, waterschap Brabantse Delta (WBD) en KWR, met AquaMinerals, Waternet, Evides, WML en Vitens als partners. Hiervoor was het nodig een grote hoeveelheid waterijzer (85 m<sup>3</sup>) te extraheren met zwavelzuur. Feralco organiseerde de productie van deze hoeveelheid aangezuurd waterijzer. Er werd een voor het onderzoek geschikt type waterijzer uit Loenderveen geselecteerd, dat circa 10% droge stof bevatte. Het eerdere lab-onderzoek had aangetoond dat het hier aanwezige ijzer goed oplosbaar is bij pH 1. WBD stelde haar RWZI in Bath beschikbaar voor de pilottesten. In deze RWZI wordt het afvalwater van huishoudens en bedrijven van 35 dorpen en steden gezuiverd in tien parallelle straten. Voor deze test werd in straat 5 het opgeloste ijzer uit waterijzer gedoseerd, en werd straat 4, waar commercieel vlokmiddel werd gedoseerd, als referentie gebruikt. In Bath wordt in de winter aluminiumchloride gedoseerd als vlokmiddel, in combinatie met ijzer(II)sulfaat. In de rest van het jaar wordt alleen ijzer(II)sulfaat als vlokmiddel toegepast. Het vlokmiddel wordt toegevoegd aan het influent van de RWZI. Dit influent wordt in deze straat belucht. Hierdoor wordt in-situ het Fe(II) omgezet in Fe(III), waarna het bindt aan fosfaat en neerslaat als ijzerfosfaat.

In het voorjaar van 2022 was alles klaar om de test uit te voeren. Na de behandeling met technisch zwavelzuur werd het aangezuurde waterijzer eerst een tijdje bewaard in containers, zodat de vaste stof kon bezinken. Vervolgens werd deze vloeistof overgepompt in een tankwagen en vandaar gedoseerd aan het influent in de beluchtingstank van zuiveringsstraat 5. In Afbeelding 1 zijn de opslag en dosering van het gemaakte vlokmiddel weergegeven.

Door middel van 24-uurs bemonstering zijn beide straten gedurende één maand onderzocht op fosfaatverwijdering en overige waterkwaliteitsparameters tijdens de zuiveringsstap. Daarnaast is het vlokmiddel in de tijd gevolgd op ijzergehalte en is de chemische samenstelling geanalyseerd.



Afbeelding 1. Opslag van het vlokmiddel en dosering op de RWZI in Bath (WBD)

In tabel 1 zijn de analyseresultaten van het vlokmiddel en het commerciële ijzer(II)sulfaat vermeld. Het in het Loenderveense waterijzer aanwezige ijzer werd voor bijna 93% opgelost. Daarnaast bevatte het vlokmiddel na aanzuren van het waterijzer ook kleine hoeveelheden organisch materiaal, andere (zware) metalen zoals aluminium, calcium, magnesium en mangaan en een deel onopgelost bezinkbaar materiaal. Daarentegen bevatte het bijvoorbeeld minder kobalt en nikkel dan het commerciële vlokmiddel. De aanwezigheid van deze componenten lijkt echter vanwege de verdunning (met een factor van minstens 4000) geen bezwaar voor het toepassen bij de behandeling van afvalwater. Bovendien kan verwacht worden dat een aanzienlijk deel van deze componenten ook nu weer zal neerslaan tijdens het proces. Dat is immers ook gebeurd tijdens de drinkwaterzuivering, waarbij ze oorspronkelijk in het waterijzer terecht kwamen. Het vlokmiddel bleek gedurende de testperiode voldoende stabiel. Wel is het ijzerhalte van het aangezuurde waterijzer lager dan dat van commercieel vlokmiddel, waardoor ongeveer het dubbele volume oplossing moest worden gedoseerd.

Tabel 1. Analyses van het gemaakte en commerciële vlokmiddel voor en tijdens de uitvoering van het experiment

Monsteromschrijving	Gehalte (g Fe/L)
Fe gemiddeld HerCauWer-vlokmiddel direct na aanzuren	33,8 ± 2,0
Fe gemiddeld commercieel vlokmiddel	61,1 ± 1,8
Fe gemiddeld HerCauWer-vlokmiddel tijdens dosering	30,9 ± 2,7

In tabel 2 zijn de resultaten van de fosfaatmetingen vermeld. Voor het zuiveringsproces werd een fosfaatverwijdering gevonden (gemiddeld 80 ± 10 %) die vergelijkbaar is met die van het commerciële vlokmiddel (gemiddeld 81 ± 8 %). Dat mag een mooi resultaat worden genoemd. De overige processen, zoals de verwijdering van stikstof, werden niet zichtbaar beïnvloed door het gebruik van het zelf gemaakte vlokmiddel.

Tabel 2. Resultaten van de fosfaatmetingen bij het onderzoek

Datum	PO <sub>4</sub> -P [mg/L]			Verwijderingsrendement η [%]		Me/P-verwijdering [mol Fe/mol P]	
	Influent	Referentie	HerCauWer	Referentie	HerCauWer	Referentie	HerCauWer
Gemiddeld	7,6 ± 1,7	1,4 ± 0,6	1,4 ± 0,7	81 ± 8	80 ± 10	0,28 ± 0,08	0,19 ± 0,07

De effectiviteit van het vlokmiddel wordt bepaald met de benodigde metaal (ijzer)/fosfor (Me/P)-verhouding. Tabel 2 laat duidelijk zien dat het geteste vlokmiddel minder ijzer nodig had voor de binding van fosfaat. Dit werd mogelijk veroorzaakt door kleine verschillen in de samenstelling ten opzichte van het commerciële product: het bevatte meer driewaardig ijzer en een hoger gehalte aan aluminium.

Naast de fosfaatverwijdering is ook het effect van het HerCauWer-vlokmiddel op andere parameters bestudeerd, zoals de slibvolume-index (SVI) en het drogestofgehalte van het slib. De resultaten daarvan zijn weergegeven in afbeelding 2. Er zijn geen noemenswaardige verschillen opgetreden in beide straten. Uit microscopisch onderzoek bleek dat ook de vlokstructuren van het slib in beide straten identiek waren.



Afbeelding 2. Drogestofgehalte (DS) en slibvolume-index (SVI) in straat 5 (HerCauWer-vlokmiddel) en straat 4 (referentie met commercieel ijzersulfaat)

Een update van zowel de levenscyclusanalyse [2] als de verbruikskosten op basis van pilotdata en recente cijfers laat zien dat de milieu-impact van het aangezuurde waterijzer ongeveer 1 tot 2 procent bedraagt van die van commercieel ijzersulfaat, en dat de kosten in de grootteorde van 75 procent van die van commercieel materiaal liggen. Op dit ogenblik variëren de kosten van grondstoffen en producten op de markt echter zo snel, dat het lastig is hier harde cijfers voor te geven. Een belangrijker aspect dan de kosten is dan ook dat het hergebruik van waterijzer uit de drinkwaterzuivering in de afvalwaterzuivering bijdraagt aan de circulaire economie, en aan een oplossing voor de huidige tekorten aan vlokmiddelen. Dit aspect weegt voor AquaMinerals en Feralco zwaarder dan de absolute kosten.

### **Vooruitblik**

Er is nog verder onderzoek nodig voordat waterijzer uit de drinkwaterbehandeling op grote schaal kan worden ingezet in de afvalwaterzuivering. Er moet een inventarisatie worden gemaakt welke typen waterijzer geschikt zijn voor dit hergebruik. Daarvoor moet het ijzer namelijk goed met een zuur geëxtraheerd kunnen worden, moet het waterijzer zo min mogelijk verontreinigingen als arseen bevatten, en liefst ook zo min mogelijk calciumcarbonaat. Daarnaast moet de vraag beantwoord worden of het waterijzer vooral regionaal moet worden ingezet, waarbij kleinschalige behandeling van drinkwaterslib plaatsvindt, hetzij bij het drinkwaterbedrijf, hetzij bij de RWZI. Dat scheelt in het aantal transportkilometers, maar betekent wel dat er lokaal installaties gebouwd moeten worden, en dat er chemicaliën moeten worden opgeslagen. Vanuit die optiek is het wellicht toch praktischer om aanzuring ergens centraal te realiseren. Dit heeft schaalvoordelen en kan voor een constante kwaliteit van een grote hoeveelheid waterijzer zorgen. Voor de technische haalbaarheid zijn er nog optimalisatiemogelijkheden. Zo moet worden onderzocht of het mogelijk is het totale aangezuurde waterijzer aan het influent van de RWZI te doseren, zonder het eerst te laten bezinken.

### **Conclusie**

Op basis van de uitgevoerde studie, lijkt er een goede kans te bestaan om ijzerhoudend vlokmiddel, gemaakt uit waterijzer van de drinkwaterbedrijven, te vermarkten als vlokmiddel voor de afvalwaterzuivering, en op die manier bij te dragen aan een meer circulaire economie en een lagere milieu-impact. Alle resultaten van dit onderzoek zijn beschreven in een TKI-rapport [3].

### **Dankwoord**

Dit project is mede tot stand gekomen met subsidie van het programma Topconsortia voor Kennis en Innovatie (TKI's) van het ministerie van Economische Zaken en Klimaat.

De auteurs bedanken hierbij alle bij de uitvoering betrokken medewerkers van WBD, Feralco en Aquaminerals en de in het onderzoek participerende waterbedrijven en medewerkers van Evides, Vitens, Waternet en WML.

**Referenties**

1. Hofman-Caris, C.H.M (2019). *Hergebruik van coagulant uit waterijzer*. <https://www.tkiwatertechnologie.nl/project/hergebruik-van-coagulant-uit-waterijzer-hercauwer/>, geraadpleegd op 22 februari 2022
2. Baayen, H.(2000). *Eco-indicator 99; manual for designers; A damage oriented method for Life Cycle Impact Assessment*. 2000, Ministry of Housing, Spatial Planning and the Environment: The Hague, The Netherlands.
3. Siegers, W. et al. (2022). *Pilot onderzoek naar het gebruik van vlokmiddel gemaakt van waterijzer. Doseertesten op RWZI influent locatie Bath (WBD)*. TKI-rapportnr. KWR 2022.076