

KWR 2016.021 | Februari 2016

**Terugwinnen zware
metalen en
zeldzame
aardmetalen uit
afvalwater en slib-
eindverwerking
(vooronderzoek)**

Terugwinnen zware metalen en aardmetalen uit afvalwater en slib- eindverwerking

KWR 2016.021 | Februari 2016

Opdrachtnummer

400233

Projectmanager

Kees Roest

Opdrachtgevers

Waterschap Vallei en Veluwe, Waternet, Slibverwerking Noord-Brabant

Kwaliteitsborger

Frank Oesterholt

Auteurs

Edwin de Buijzer, Laura Snip, Elize Versteeg, Kees Roest

Verzonden aan

Dit rapport is verspreid onder de opdrachtgevers van het vooronderzoek en beoogde participanten van het TKI-vervolgproject 'Terugwinnen zware metalen en aardmetalen uit de afvalwaterketen en slib-eindverwerking'.

Jaar van publicatie
2016

Meer informatie

ir. Edwin de Buijzer
T 030-6069638
E edwin.de.buijzer@kwrwater.nl

PO Box 1072
3430 BB Nieuwegein
The Netherlands

T +31 (0)30 60 69 511
F +31 (0)30 60 61 165
E info@kwrwater.nl
I www.kwrwater.nl



KWR 2016.021 | Februari 2016 © KWR

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

Inhoud

1	Inleiding	4
1.1	Aanleiding	4
1.2	Projectomschrijving	4
2	QuickScan aanwezige kritische en waardevolle metalen	6
2.1	Definitie kritische en waardevolle metalen	6
2.2	Wettelijk kader	8
2.3	Potentieel voor terugwinnen metalen uit de afvalwaterketen	9
2.4	Potentieel metalen terugwinning markt en overige factoren	32
2.5	Conclusie	34
3	Technologieën voor terugwinning metalen uit de waterketen en slib-eindverwerking	36
3.1	Invloed metalen en speciatie	36
3.2	Stappen terugwinning metalen	36
3.3	Vergelijking technologieën en fractie/speciatie metalen	37
3.4	Expert Judgement Mark van Loosdrecht	38
3.5	Expert Judgement Geert Jan Witkamp	38
4	Conclusie	39
4.1	Metalen in Nederland	39
4.2	Terugwinpotentieel van metalen	39
4.3	Technologie voor metaalterugwinning	40
5	Aanbevelingen	41
	Referenties	43
	Bijlage I Concentratie metalen in de diversie stromen	46
	Bijlage II Overview technologies for metal recovery	48

1 Inleiding

1.1 Aanleiding

De focus van afvalwaterzuivering schuift steeds meer van het verwijderen van verontreiniging naar het herwinnen van grondstoffen en nuttige toepassingen voor hergebruik. Ook de afvalenergiecentrales, inclusief de slib-eindverwerkers, richten zich op hergebruik. Hierbij wordt er vooral gedacht aan het terugwinnen van fosfaat als eindige grondstof, maar er liggen ook kansen voor (schaarse) zware metalen en aardmetalen. Op dit moment is nog nauwelijks inzicht in de concentratie en de vorm waarin de diverse (zeldzame)metalen zich bevinden in de verschillende stromen van de afvalwaterketen, slibketen en het vliegias. Er wordt aangenomen dat de meeste metalen adsorberen aan het zuiveringsslib. Eerdere metingen hebben echter aangetoond dat goud vooral met het effluent wordt geëmitteerd. Door de gehalten van de metalen in de verschillende stofstromen te inventariseren, kunnen terugwinningstechnologieën voor betreffend(e) metaal(-groep) worden geselecteerd.

Het doel van het vooronderzoek is drie-ledig:

1. Het inventariseren van de metaalvrachten in de verschillende stromen van de afvalwaterzuivering en slib-eindverwerking middels een quick scan op basis van bij partners aanwezige data en literatuur.
2. Onderzoeken met welke technologieën deze metalen mogelijk teruggewonnen kunnen worden.
3. Selectie van kansrijke technologie(ën) om bepaalde metalen/metaalgroepen te verwijderen/terug te winnen uit stofstromen, als startpunt van het TKI-vervolgonderzoek.

1.2 Projectomschrijving

In dit vooronderzoek zijn de volgende zaken uitgevoerd.

1. Quick scan naar de aanwezigheid van in de lijst opgenomen kritische en waardevolle metalen (bron: KWR) in de afvalwaterketen en slib-eindverwerking. Concentraties en vrachten voor deze 46 elementen in influent, effluent van RWZI's, surplusslib, ontwaterd (surplus)slib en vliegias van de verbranding van slib zijn in beeld gebracht. Hierbij is gebruik gemaakt van analyseresultaten voorhanden bij de projectpartners, aangevuld met gegevens van de beoogde partners voor een vervolgproject in TKI-verband en een beperkte literatuurscan (o.a. Westerhoff et al., Characterization, recovery opportunities, and valuation of metals in municipal sludges from US wastewater treatment plants nationwide, Environmental Science & Technology, 2015).
2. Deskstudie naar technieken en technologieën voor het verwijderen dan wel herwinnen van metalen uit influent, effluent, surplusslib, ontwaterd slib en/of vliegias. Naast technologieën die zich hier specifiek op richten, is ook zijdelings gekeken naar bestaande technologieën die in andere sectoren worden toegepast, en mogelijk geschikt (te maken) zijn, voor toepassing bij de afvalwaterzuivering of slib-eindverwerking. Huidige ontwikkelingen in de afvalwaterketen en slib-eindverwerking bieden eveneens mogelijk interessante kansen.
3. Selectie van de meest kansrijke technologie/technologieën op basis van expert judgement van o.a. prof. Geert-Jan Witkamp (TU Delft/KWR) en prof. Mark van

Loosdrecht (TU Delft). De geselecteerde technologie(ën) zullen in een mogelijke vervolgstudie, ondersteund met geormerkte subsidie vanuit de TKI-regeling, nader onderzocht worden en getest op labschaal, op de praktische toepasbaarheid voor de afvalwater- en slibketen.

2 QuickScan aanwezige kritische en waardevolle metalen

2.1 Definitie kritische en waardevolle metalen

Op de RWZI's worden de (zware) metalen in het afvalwater voor gemiddeld zo'n 80% verwijderd door opname in het zuiveringsslib: de rest komt in het effluent terecht en wordt geloosd op oppervlaktewater (CBS, 2013). De opname van zware metalen in het zuiveringsslib heeft ertoe geleid dat in Nederland sinds het in werking treden van het BOOM in 1998 (Besluit kwaliteit en gebruik Overige Organische meststoffen) zuiveringsslib niet meer afgezet mag worden in de landbouw. Het BOOM richtte zich op arseen (As) en de zware metalen: Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, en Zn. De gebruiksregels uit BOOM zijn per 1 januari 2008 opgenomen in het Besluit gebruik meststoffen (Bgm). BOOM is met ingang van deze datum ingetrokken.

Naast de Bgm-stoffen bevat zuiveringsslib ook andere metalen, waaronder 'zeldzame aardmetalen'. Tot de groep van 'zeldzame aardmetalen' worden de lanthaniden en de elementen scandium en yttrium gerekend. Lanthaniden zijn 3-waardige metalen die zich sterk aan sediment binden.

List of critical raw materials at EU level (in alphabetical order): Antimony, Beryllium, Cobalt, Fluorspar, Gallium, Germanium, Graphite, Indium, Magnesium, Niobium, PGMs (Platinum Group Metals)¹, Rare earths², Tantalum, Tungsten

¹:The Platinum Groep Metalen (PGMs) bevatten platinum, palladium, iridium, rhodium, ruthenium and osmium.

²:Rare earths include yttrium, scandium, lanthanum and the so-called lanthanides (cerium, praseodymium, neodymium, promethium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, rebiem, thulium, ytterbium and lutetium)

De stoffen in bovenstaand kader bevinden zich volgens de Europese Unie in een 'kritieke staat': ze worden schaars (om economisch te winnen) of er ontstaat voor de Europese Unie een leveringsrisico.

Naast genoemde zware metalen en zeldzame aardmetalen, bevat zuiveringsslib ook andere interessante en waardevolle stoffen en metalen, mogelijk in voldoende terugwinbare concentraties. Voorbeelden van grondstoffen die schaars worden - omdat de economisch winbare hoeveelheden klein zijn - zijn: goud, ijzer, koper, maar bijvoorbeeld ook lithium (gebruikt in onder andere batterijen en medicijnen), kobalt (belangrijk als katalysator in de chemische industrie), platina (voor de productie van kunstmest, explosieven en de raffinage van ruwe olie), erbium (voor langeafstand glasvezelkabels), neodymium en lanthaan (gebruikt voor elektrische auto's en windmolens) en tantaal (voor mobiele telefoons en laptops). Deze elementen zijn vaak maar moeilijk te vervangen of zijn slecht terug te winnen.

TABEL 2-1 ONDERZOCHE KRIJSCHE EN WAARDEVOLLE METALEN (KWR)

	Metaal	Afkorting	Element nummer
1	Antimoon	Sb	51
2	Arseen	As	33
3	Beryllium	Be	4
4	Cadmium	Cd	48
5	Cerium	Ce	58
6	Chroom	Cr	24
7	Dysprosium	Dy	66
8	Erbium	Er	68
9	Europium	Eu	63
10	Gadolinium	Gd	64
11	Gallium	Ga	31
12	Germanium	Ge	32
13	Goud	Au	79
14	Holmium	Ho	67
15	Indium	In	49
16	Iridium	Ir	77
17	Kobalt	Co	27
18	Koper	Cu	29
19	Kwik	Hg	80
20	Lanthanium	La	57
21	Lithium	Li	3
22	Lood	Pb	82
23	Lutetium	Lu	71
24	Magnesium	Mg	12
25	Neodymium	Nd	60
26	Nikkel	Ni	28
27	Niobium	Nb	41
28	Osmium	Os	76
29	Palladium	Pd	46
30	Platinum	Pt	78
31	Praseodymium	Pr	59
32	Promethium	Pm	61
33	Renium	Re	75
34	Rhodium	Rh	45
35	Ruthenium	Ru	44
36	Samarium	Sm	62
37	Scandium	Sc	21
38	Tantalium	Ta	73
39	Terbium	Tb	65
40	Thulium	Tm	69
41	Tin	Sn	50
42	Wolfram	W	74
43	Ytterbium	Yb	70
44	Yttrium	Y	39
45	Zilver	Ag	47
46	Zink	Zn	30

Op basis van bestaande data en literatuur heeft KWR een lijst samengesteld (Tabel 2-1) met metalen die potentieel interessant zijn om verder te onderzoeken of verwijdering en/of terugwinning uit de afvalwaterketen en/of de slib-eindverwerking mogelijk is.

2.2 Wettelijk kader

In deze paragraaf is aandacht besteed aan het wettelijk kader rondom de lozing van RWZI-effluent, afzet van zuiveringsslib en afzet van vlieggas, dat vrijkomt bij de slibverbranding.

In artikel 3.1 afvalwaterbeheer van het Activiteitenbesluit milieubeheer staat als richtlijn voor het lozen van afvalwater: *“Het lozen van afvalwater in een aangewezen oppervlaktewaterlichaam of in een voorziening voor de inzameling en het transport van afvalwater, niet zijnde een vuilwaterriool, is toegestaan, indien bij het lozen aan de volgende criteria wordt voldaan betreffende de stoffen en organische fracties in het te lozen afvalwater”*. In Tabel 2-2 zijn de emissiewaarden van de te lozen metalen weergegeven.

TABEL 2-2 EMISSIEWAARDEN VAN DE TE LOZEN METALEN IN AFVALWATER (ACTIVITEITENBESLUIT)

Stoffen	Emissiewaarde
Cadmium	4 microgram per liter
Kwik	1 microgram per liter
Koper	11 microgram per liter
Nikkel	41 microgram per liter
Lood	53 microgram per liter
Zink	120 microgram per liter
Chroom	24 microgram per liter

Aan deze emissiewaarden moeten bedrijven en particulieren voldoen voor het te lozen afvalwater. De Algemene Maatregel van Bestuur verplicht om de lozing van verontreinigende stoffen te beperken. Zo is het voor metaalbewerkende bedrijven bijvoorbeeld niet toegestaan om gebruikte ets-vloeistof te lozen.

De meetplicht om effluënten van RWZI's te analyseren op het gehalte van metalen is enige jaren geleden verwijderd uit het Activiteitenbesluit. Vanuit de Kader Richtlijn Water gelden wel eisen voor het bereiken van een bepaalde goede chemische en ecologische toestand van het ontvangende oppervlaktewater. Metalen zijn in hoge concentraties vaak toxisch voor in het water levende organismen en daarom ongewenst.

Voor de afzet van zuiveringsslib naar de landbouw is het Besluit gebruik meststoffen (Bgm) van kracht. Het Bgm richt zich op arseen (As) en de zware metalen: Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, en Zn. In Tabel 2-3 zijn de grenswaarden uit de Bgm (voorheen BOOM) opgenomen.

TABEL 2-3 BESLUIT GEBRUIK MESTSTOFFEN (BGM) EISEN AAN ORGANISCHE MESTSTOFFEN

Tabel 1 – Eisen aan organische meststoffen voor wat betreft het minimale organische stof (OS) gehalte en de maximale gehalten zware metalen en arseen (in mg/kg DS) volgens EU richtlijnen en het BOOM-besluit.

	EU richtlijn 86/278 Zuiveringsslib	BOOM Zuiveringsslib	BOOM Compost	BOOM Zeer schone compost
OS	-	50% van DS	20% van DS	20% van DS
Cd	20-40	1,25	1	0,7
Cr	-	75	50	50
Cu	1000-1750	75	60	25
Hg	16-25	0,75	0,3	0,2
Ni	300-400	30	20	10
Pb	750-1200	100	100	65
Zn	2500-4000	300	200	75
As	-	15	15	5

Voor de afzet van vliegias zijn maatregelen opgenomen in de het Activiteitenbesluit in het kader van bodem, lucht en water emissies (Omgevingswet, Activiteitenbesluit milieubeheer, artikel 5). De emissie-eisen voor het verbranden van slib afkomstig van een type C inrichting (RWZI met slibontwatering) zijn ook vastgelegd in het Activiteitenbesluit milieubeheer. Overige specifieke bepalingen, bijvoorbeeld voor ammoniak in een deNOx installatie (verwijderen van NOx in een rook- en luchtgasinstallatie), worden door het bevoegd gezag vastgelegd in een vergunning.

Voor afzet van vliegias dient eerst een specificatie te worden gegeven of deze goederen in het kader van bodemvoorschriften inert of niet inert zijn. Vliegias kan uitlogen. Ook zijn er wettelijke bepalingen wat betreft verwerking en verhandeling van vliegias. Vliegias van kolenverbrandingsinstallaties mag vaak verwerkt worden in de cementindustrie, asfalt of beton. Vliegias van slibverbranders wordt gestort, omdat er niet voldaan wordt aan de voorwaarden van zware metalen.

2.3 Potentieel voor terugwinnen metalen uit de afvalwaterketen

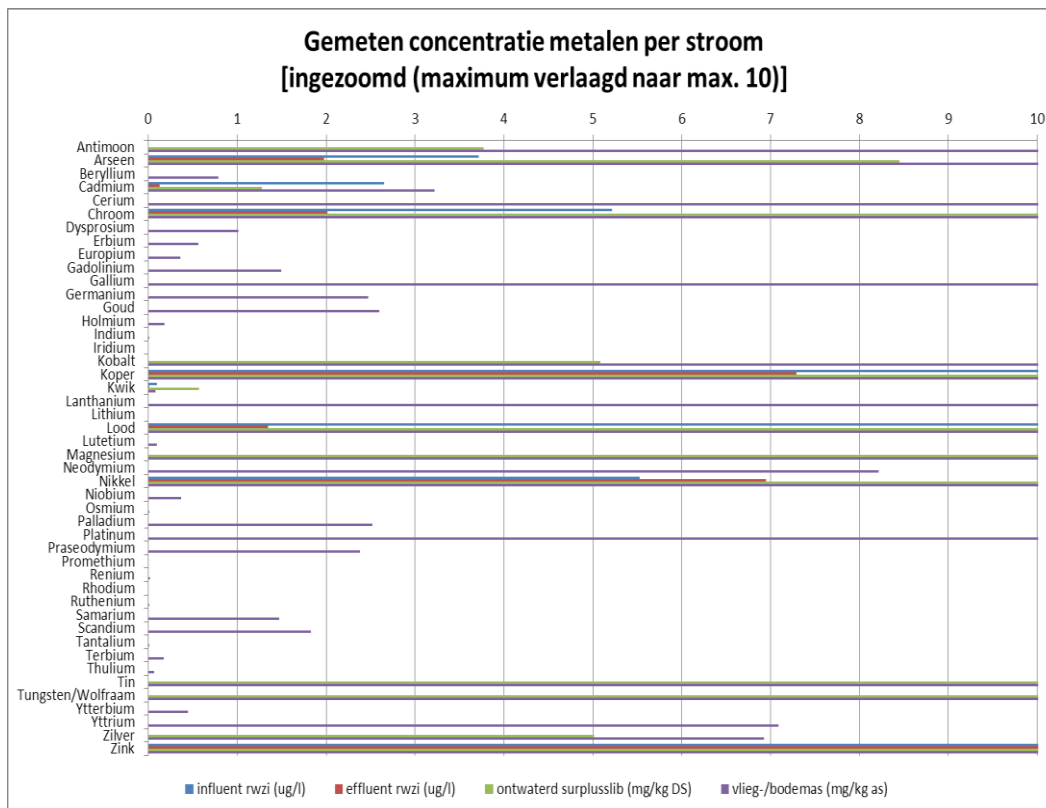
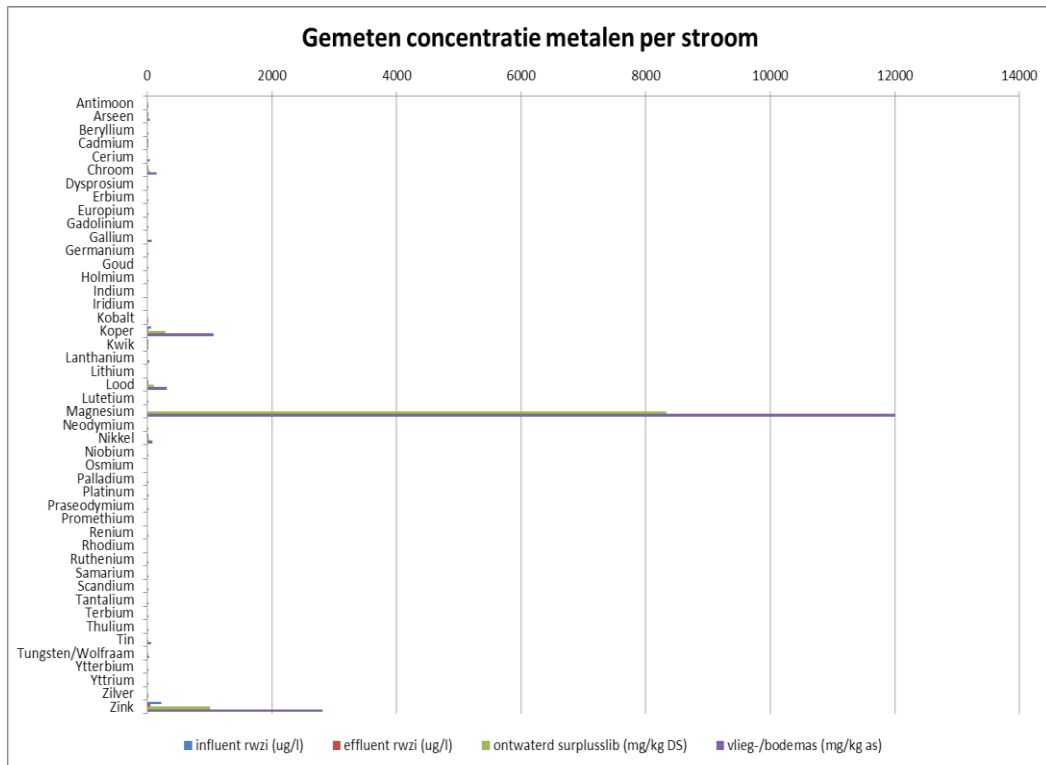
2.3.1 Potentieel metalen afvalwaterketen en slib-eindverwerkers in Nederland

Om een inschatting te kunnen maken van het potentieel aan terug te winnen metalen uit de waterlijn, sliblijn en as van de slibverbranding is de projectpartners gevraagd gegevens aan te leveren. De projectpartners hadden geen gegevens beschikbaar voor de concentraties van metalen in het primaire en secundaire slib (niet vergist of ontwaterd surplusslib). Het ontbreken van deze data hoeft echter geen probleem te zijn voor het bepalen van de potentiële vracht als dit slib meegenomen wordt in de vrachten die extern afgevoerd worden (en wel bemeten zijn). De gegevens die voor het onderzoek zijn aangeleverd voor de waterfractie (influent en effluent RWZI), het (uitgegist) ontwaterd slib en het vliegias van de slibverbranding zijn opgenomen in Tabel 2-4 en grafisch gepresenteerd in Figuur 2-1. De onderliggende data is opgenomen in Bijlage I.

Van de veelvoorkomende metalen zoals koper, zink en chroom zijn meerdere meetgegevens beschikbaar, zowel in influent, effluent, ontwaterd (en uitgegist) surplusslib als ook in vliegias. Indien meer data voorhanden zijn is waar mogelijk gebruik gemaakt van gewogen gemiddelden. Deze methode kan volstaan gezien het doel van het vooronderzoek, zijnde het indicatief (globaal) inzichtelijk maken van concentraties metalen in de diverse stromen.

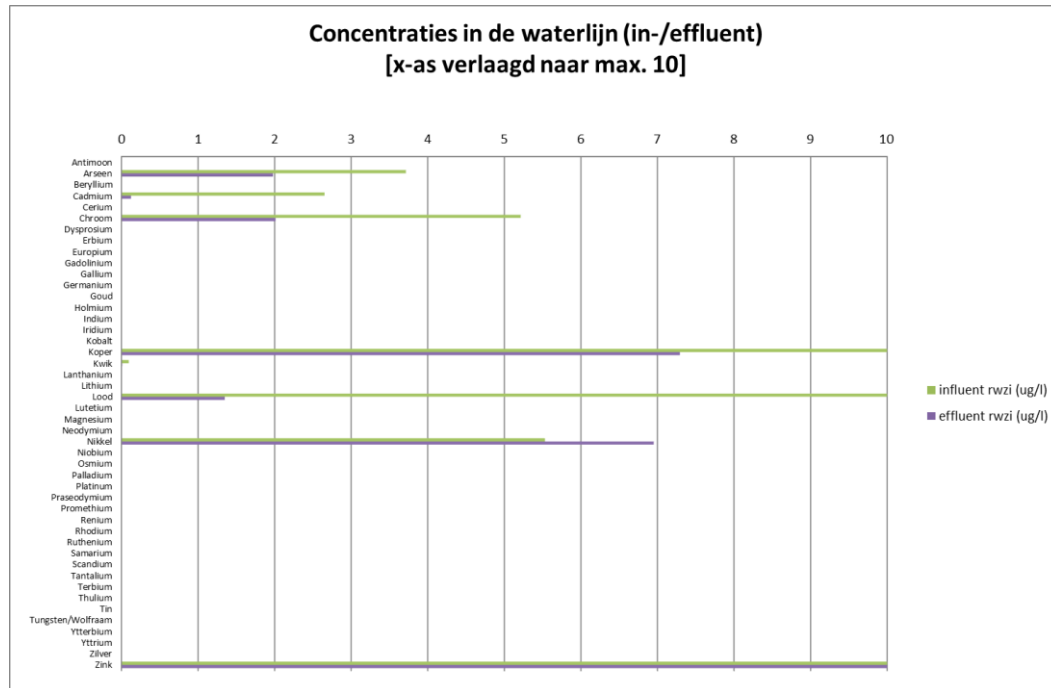
TABEL 2-4 CONCENTRATIES METALEN IN VERSCHILLENDE STROMEN VAN DE AFVALWATERZUIVERING EN SLIB-EINDVERWERKING (DATA VERKREGEN VAN DE PROJECTPARTNERS, NIET INGEVULD IS NIET GEMETEN)

Element				influent rwzi	effluent rwzi	ontwaterd surplusslib	vlieg- /bodemas
	Naam	Afkorting	Element nummer	ug/l	ug/l	mg/kg DS	mg/kg as
1	Antimoon	Sb	51			3,8	11,7
2	Arseen	As	33	3,7	2,0	8,4	34,8
3	Beryllium	Be	4				0,8
4	Cadmium	Cd	48	2,7	0,1	1,3	3,2
5	Cerium	Ce	58				35,2
6	Chroom	Cr	24	5,2	2,0	32,1	150,1
7	Dysprosium	Dy	66				1,0
8	Erbium	Er	68				0,6
9	Europium	Eu	63				0,4
10	Gadolinium	Gd	64				1,5
11	Gallium	Ga	31				72,6
12	Germanium	Ge	32				2,5
13	Goud	Au	79				2,6
14	Holmium	Ho	67				0,2
15	Indium	In	49				0,001
16	Iridium	Ir	77				
17	Kobalt	Co	27			5,1	16,7
18	Koper	Cu	29	62,8	7,3	291,7	1060,3
19	Kwik	Hg	80	0,1	0,0	0,6	0,1
20	Lanthanium	La	57				30,4
21	Lithium	Li	3				
22	Lood	Pb	82	10,5	1,3	97,9	315,4
23	Lutetium	Lu	71				0,1
24	Magnesium	Mg	12			8331,8	11999,0
25	Neodymium	Nd	60				8,2
26	Nikkel	Ni	28	5,5	7,0	24,5	80,5
27	Niobium	Nb	41				0,4
28	Osmium	Os	76				0,0003
29	Palladium	Pd	46				2,5
30	Platinum	Pt	78				12,6
31	Praseodymium	Pr	59				2,4
32	Promethium	Pm	61				
33	Renium	Re	75				0,02
34	Rhodium	Rh	45				
35	Ruthenium	Ru	44				0,01
36	Samarium	Sm	62				1,5
37	Scandium	Sc	21				1,8
38	Tantalium	Ta	73				0,01
39	Terbium	Tb	65				0,2
40	Thulium	Tm	69				0,1
41	Tin	Sn	50			19,2	56,0
42	Tungsten/Wolfraam	W	74			11,4	29,7
43	Ytterbium	Yb	70				0,4
44	Yttrium	Y	39				7,1
45	Zilver	Ag	47			5,0	6,9
46	Zink	Zn	30	225	47	1003	2807



FIGUUR 2-1 CONCENTRATIE METALEN PER STROOM (WAARBIJ DE ONDERSTE FIGUUR IS INGEZOOMD TOT EEN MAXIMUM GEHALTE VAN 10 UG/L DAN WEL MG/KG DS.

Voor de zeldzame aardmetalen zijn er niet tot nauwelijks analyses verricht omdat hiervoor vanuit het Activiteitenbesluit geen meetverplichting geldt voor RWZI's. Naast een enkele incidenteel gemeten waarde van bijvoorbeeld het gehalte kobalt in het vergiste en ontwaterde surplusslib, zijn verder geen gegevens verkregen van concentraties zeldzame aardmetalen in de waterlijn.



FIGUUR 2-2 CONCENTRATIE METALEN IN IN- EN EFFLUENT VAN RWZI'S IN BEHEER BIJ PROJECTPARTNERS. ER IS INGEZOOMD TOT EEN MAXIMUM GEHALTE VAN 10 UG/L OM MEER ZICHT TE KRIJGEN OP IN LAGERE CONCENTRATIES IN WATER VOORKOMENDE METALEN.

Van vliegias zijn meer monsters geanalyseerd op zeldzame aardmetalen, waardoor hiervan een representatiever beeld is verkregen. Dit geldt bijvoorbeeld voor Scandium. Op andere zeldzame aardmetalen als bijvoorbeeld Renium is vliegias van de slibverbrandingsinstallatie slechts eenmalig geanalyseerd. Deze meting heeft daarmee uitsluitend een indicatieve waarde.

Tenslotte moet opgemerkt worden dat de concentraties genoemd in Tabel 2-4 geen informatie geven over de speciatie van het metaal. Deze informatie is wel van belang bij de technologiekeuze (zie Hoofdstuk 3), maar niet beschikbaar. Het uitgangspunt is gehanteerd dat de gehalten in Tabel 2-4 maximaal zijn bij deze gebruikte bemonstering-, destructie en analysemethode.

Uitgaande van de waarden uit Tabel 2-4 kunnen voor Nederland de vrachten aan metalen in de verschillende stromen berekend worden zoals weergegeven in Tabel 2-5. Gezien het beperkte aantal waarnemingen waarop de vrachtberekening is gebaseerd moet de data uitsluitend als indicatief gezien worden. De vrachtberekening van de concentraties in influent en effluent is gebaseerd op een totale jaarlijkse lozing van Nederlands RWZI-effluent van 1.873.263.000 m³ (CBS, 2013). Voor de omrekening van het ontwaterd surplusslib is een afzet van zuiveringsslib van gemiddeld 335.883 kg droge stof gebruikt (CBS, 2013). Voor de vliegiasvracht is het totaal aantal tonnage van 60.000 ton gebruikt van HVC en SNB samen.

TABEL 2-5 BEREKENDE VRACHTEN METALEN IN VERSCHILLENDE STROMEN VAN DE AFVALWATERZUIVERING EN SLIB-EINDVERWERKING

	Element			influent rwzi	effluent rwzi	ontwaterd surplusslib	vlieg- /bodemas
	Naam		Element nummer	kg	kg	kg	kg
1	Antimoon	Sb	51			1.267	678
2	Arseen	As	33	6.956	3.707	2.838	2.018
3	Beryllium	Be	4				46
4	Cadmium	Cd	48	4.966	234	430	187
5	Cerium	Ce	58				2.039
6	Chroom	Cr	24	9.766	3.770	10.769	8.706
7	Dysprosium	Dy	66				59
8	Erbium	Er	68				32
9	Europium	Eu	63				21
10	Gadolinium	Gd	64				87
11	Gallium	Ga	31				4.209
12	Germanium	Ge	32				143
13	Goud	Au	79				151
14	Holmium	Ho	67				10
15	Indium	In	49				
16	Iridium	Ir	77				
17	Kobalt	Co	27			1.709	971
18	Koper	Cu	29	117.710	13.662	97.979	61.497
19	Kwik	Hg	80	178	19	192	5
20	Lanthanium	La	57				1.764
21	Lithium	Li	3				
22	Lood	Pb	82	19.607	2.528	32.873	18.296
23	Lutetium	Lu	71				6
24	Magnesium	Mg	12			2.798.510	695.939
25	Neodymium	Nd	60				477
26	Nikkel	Ni	28	10.359	13.022	8.235	4.666
27	Niobium	Nb	41				21
28	Osmium	Os	76				
29	Palladium	Pd	46				146
30	Platinum	Pt	78				729
31	Praseodymium	Pr	59				138
32	Promethium	Pm	61				
33	Renium	Re	75				1

34	Rhodium	Rh	45				
35	Ruthenium	Ru	44				
36	Samarium	Sm	62				85
37	Scandium	Sc	21				106
38	Tantalium	Ta	73				1
39	Terbium	Tb	65				10
40	Thulium	Tm	69				4
41	Tin	Sn	50			6.451	3.250
42	Tungsten/Wolfraam	W	74			3.814	1.723
43	Ytterbium	Yb	70				26
44	Yttrium	Y	39				411
45	Zilver	Ag	47			1.683	402
46	Zink	Zn	30	422.109	88.829	336.796	162.833

De data uit Tabel 2-4 en 2-5 zijn vergeleken met de fracties en vrachten die bekend zijn bij het CBS en de literatuur. Watson et al. (2014) heeft een overzicht gemaakt van de concentratie van enkele metalen in Nederlands RWZI-effluent (Tabel 2-6).

Hierbij moet rekening gehouden worden met variatie door de tijd en geografie. Het kan namelijk zo zijn dat er op andere plaatsen juist meer of minder metalen gebruikt worden en/of in het afvalwater terecht komen. Daarnaast worden door de jaren heen doorgaans ook meer zeldzame aardmetalen gebruikt en juist minder zware metalen.

TABEL 2-6 CONCENTRATIE METALEN IN NEDERLANDS RWZI-EFFLUENT (WATSON DATABASE, 2014)

Element nummer uit KWR-lijst	Naam	Afkorting	Element nummer	Effluent RWZI µg/l
1	Antimoon	Sb	51	0,081
17	Kobalt	Co	27	0,73
21	Lithium	Li	3	6,85
24	Magnesium	Mg	12	8842
30	Platinum	Pt	78	0,0044
41	Tin	Sn	50	0,191
45	Zilver	Ag	47	0

Omdat de wetgeving van het Activiteitenbesluit is veranderd ten aanzien van hoe vaak een waterschap een zware metalen analyse moet uitvoeren op het effluent van een RWZI (zie paragraaf 2.2), is de frequentie veranderd van soms eens per week naar geen. Daarom is er slechts CBS-data beschikbaar tot 2013. Dit geeft echter wel, bij benadering, de potentie weer van de grootte van de vrachten in Nederland.

In Tabel 2-7 zijn de zware metalen in afgevoerd zuiveringsslib weergegeven. Dit is de totale vracht van al het afgevoerd zuiveringsslib in Nederland. De verwerkingsroutes zijn de cementindustrie, bijstoken in energiecentrales, slibverbranding en een gedeelte gaat naar overige verwerking (compostering en natte oxidatie). Storten van zuiveringsslib gebeurt niet meer in Nederland. Het overgrote deel van het zuiveringsslib (circa 60%) wordt verbrand in de twee Nederlandse slibverbrandingsinstallaties (HVC en SNB).

TABEL 2-7 ZWARE METALEN IN AFGEVOERD ZUIVERINGSSLIB (CBS; PERIODE 2000 T/M 2013)

Zuivering van stedelijk afvalwater; afzet van zuiveringsslib in Nederland										
	Eindverwerking Totaal afgevoerd	Jaar	Nutriënten en zware metalen in slib							
			Koper	Chroom	Zink	Lood	Cadmium	Nikkel	Kwik	Arseen
			kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg	kg
Nederland		2000	130.891	17.322	319.070	51.466	544	11.036	404	3.017
Nederland		2001	132.680	15.891	334.393	52.680	601	11.121	411	3.315
Nederland		2002	138.141	15.469	348.712	50.534	541	10.626	393	3.278
Nederland		2003	138.808	14.370	324.534	44.364	498	9.971	348	2.979
Nederland		2004	133.663	14.646	344.042	46.169	483	10.805	346	3.150
Nederland		2005	132.360	13.937	372.960	39.312	453	8.967	329	2.952
Nederland		2006	139.903	13.480	340.695	43.329	509	9.495	318	3.003
Nederland		2007	137.882	14.152	349.851	46.586	496	10.699	319	3.491
Nederland		2008	137.696	13.604	352.924	42.951	454	9.868	288	3.642
Nederland		2009	132.900	13.828	330.847	39.565	408	9.229	283	3.051
Nederland		2010	132.552	13.715	348.041	39.757	468	11.020	265	3.276
Nederland		2011	136.630	13.644	335.254	37.855	422	11.030	247	3.228
Nederland		2012	130.849	13.784	336.266	37.808	415	9.961	225	3.041
Nederland		2013	128.963	12.923	308.622	33.634	364	8.739	231	3.460
		Gemiddelde	134.566	14.340	339.015	43.286	475	10.183	315	3.206

TABEL 2.8 ZWARE METLEN IN RWZI EFFLUENT (CBS; 2013)

Zuivering van stedelijk afvalwater; Afvoer van Effluent in Nederland		
Periode	2013	
Volume afvalwater Nederland totaal	1.873.263	x1000 m ³
Fosforverbindingen als P	2.079.000	kg
Koper	10.226	kg
Chroom	2.502	kg
Zink	87.024	kg
Lood	2.925	kg
Cadmium	155	kg
Nikkel	8.550	kg
Kwik	57	kg
Arseen	3.219	kg

De Tabellen 2-6 t/m 2-8 laten een vergelijkbaar beeld zien. De berekende vrachten van bijvoorbeeld Zn en Cd komen erg overeen met de vrachten benoemd door het CBS. Voor de andere metalen heeft het CBS hogere vrachten dan is berekend aan de hand van de door de projectpartners aangeleverde concentraties. Het verschil in de vrachten van Hg van het CBS en deze studie is het grootst, namelijk 40%. Cu, Cr en Pb verschillen ongeveer 25% in vracht.

In Tabel 2-5 is te zien dat de volgende metalen op basis van de berekende vracht een hoge potentie hebben om teruggewonnen te kunnen worden (> 1000 kg in vliegass):

- koper
- cerium
- chroom
- lanthanium
- lood
- nikkel
- gallium
- tin
- wolfram
- zink

De potentie voor terugwinning van deze metalen door de beschikbare vracht wordt bevestigd in de literatuur zoals bijvoorbeeld weergegeven in Tabel 2-9 en 2-10 in paragraaf 2.3.2. Hierbij wordt nog geen rekening gehouden met de waarde van de metalen. Hierop wordt ingegaan in paragraaf 2.4.2.

2.3.2 Potentieel metalen afvalwaterketen en slib-eindverwerkers in de wereld

Door Jan Eriksson is in 2000 in Zweden uitgebreid onderzoek gedaan naar het gehalte trace elementen, waarbij zware en zeldzame aardmetalen in het slib van 48 RWZI's in Zweden zijn gemeten. De gewogen gemiddelde concentratie van de elementen in het slib is opgenomen in Tabel 2-9. Tevens zijn de maximaal toegestane gehalten metalen voor toepassing in de Zweedse landbouw opgenomen.

TABEL 2-9 GEWOGEN GEMIDDELDE CONCENTRATIE METALEN IN SLIB VAN 48 RWZI'S IN ZWEDEN IN 2000 (ERIKSSON; 2001)

Element				Slib	Grenswaarde landbouw (Zweden)
Naam	Afkorting	Element nummer	mg/kg DS	mg/kg DS	
1	Antimoon	Sb	51	3,4	
2	Arseen	As	33	5,5	
3	Beryllium	Be	4	<0,6	
4	Cadmium	Cd	48	1,4	2
5	Cerium	Ce	58	29	
6	Chroom	Cr	24	39	100
7	Dysprosium	Dy	66	1,4	
8	Erbium	Er	68	0,9	
9	Europium	Eu	63	0,27	
10	Gadolinium	Gd	64	2,0	
11	Gallium	Ga	31	2,7*	
12	Germanium	Ge	32	4,8*	
13	Goud	Au	79	1,0	
14	Holmium	Ho	67	0,35	
15	Indium	In	49	0,18	
16	Iridium	Ir	77	<0,04	
17	Kobalt	Co	27	8,3	
18	Koper	Cu	29	430	600
19	Kwik	Hg	80	1,2	2,5
20	Lanthanium	La	57	20	
21	Lithium	Li	3	4,9	
22	Lood	Pb	82	42	100
23	Lutetium	Lu	71	0,15	
24	Magnesium	Mg	12		
25	Neodymium	Nd	60	11	
26	Nikkel	Ni	28	22	50
27	Niobium	Nb	41	4,4	
28	Osmium	Os	76		
29	Palladium	Pd	46	0,16	
30	Platinum	Pt	78	<0,04	
31	Praseodymium	Pr	59	3,0*	
32	Promethium	Pm	61		
33	Renium	Re	75	<0,04	
34	Rhodium	Rh	45	0,04*	
35	Ruthenium	Ru	44	0,09*	
36	Samarium	Sm	62	1,8	
37	Scandium	Sc	21	2,7	

38	Tantalium	Ta	73	0,84	
39	Terbium	Tb	65	0,32	
40	Thulium	Tm	69	0,18*	
41	Tin	Sn	50	26	
42	Tungsten/Wolfraam	W	74	9,9	
43	Ytterbium	Yb	70	0,9	
44	Yttrium	Y	39	10	
45	Zilver	Ag	47	10	
47	Zink	Zn	30	680	800

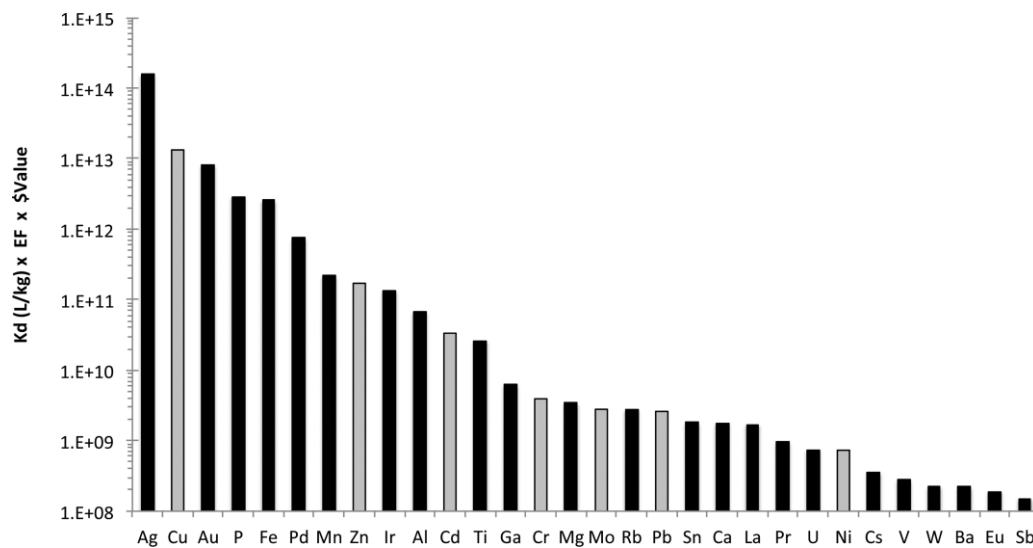
* waarde onzeker: veel metingen onder detectiegrens

In de Verenigde Staten heeft Westerhoff veel onderzoek gedaan naar metalen in de sliblijn van RWZI's, waaronder ook de zeldzame aardmetalen (Westerhoff et al., 2015). In Tabel 2-10 zijn de bevindingen weergegeven. Ook heeft hij een rangschikking gemaakt van de mogelijke opbrengsten van metalen uit slib. De uitkomsten hiervan zijn samengevat in Figuur 2-3.

TABEL 2-10 BEVINDINGEN WESTERHOFF ET AL., 2015 ZELDZAME AARDMETALEN IN SLIB VAN RWZI IN ARIZONA

Table S-2. Summary of elemental concentrations (mg/kg) in biosolids from Arizona WWTP#1, five groups of EPA mega-composites and a prior study ³. (BDL = Below Detection Limit)

Element	WWTP#1	Group 1	Group 2	Group 3	Group 4	Group 5	Stevens 2006-2007 survey-50th percentile
Na	1,798	2,790	3,084	3,761	2,663	4,141	952
Mg	7,152	5,965	5,753	6,156	6,118	5,293	4,380
Al	5,579	21,832	20,468	18,678	17,591	18,464	11,200
P	27,355	19,537	21,615	21,665	20,317	17,216	18,750
K	2,815	6,207	5,104	4,989	5,104	5,407	NA
Ca	34,746	30,566	45,815	29,659	29,828	55,955	27,550
Sc		2.0	1.7	1.3	1.8	1.7	NA
Ti	969	1,132	686	259	536	1,081	87
V	28	40	48	27	33	34	14
Cr	58	126	56	118	142	49	35
Mn	1,531	9,788	8,111	8,747	11,457	12,660	433
Fe	52,237	20,159	19,820	23,492	18,270	15,748	16,300
Co	3.5	6.6	5.5	6.6	9.2	8.2	4.6
Ni	28	35	32	56	56	37	24
Cu	436	429	445	586	593	399	468
Zn	620	665	3,776	698	782	2,436	803
Ge	8.2	14	19	12	15	15	NA
As	10.2	7.7	7.0	8.0	5.8	7.6	5.1
Rb	5	16	12	11	12	13	NA
Sr	455	159	297	215	253	288	NA
Y	2.0	6.9	5.1	5.1	11.0	6.2	3.8
Nb	1.9	22.1	7.0	0.1	5.2	7.6	NA
Mo	7.9	17	12	15	13	11	11.2
Ru	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.5	NA
Pd	0.4	0.2	0.3	0.3	0.2	0.4	NA
Ag	17	102	43	64	27	25	14
Cd	3.6	2.9	438	3.2	4.8	286	1.7
Sn	37	96	40	20	44	116	37
Sb	1.3	5.6	6.2	2.6	3.9	2.2	1.6
Cs	0.3	0.8	0.6	0.6	0.5	0.7	NA
Ba	275	386	584	353	489	476	431
La	7.4	14	9.5	9.1	12	20	NA
Ce	5.9	61	14	19	18	36	NA
Pr	0.4	2.2	1.3	1.4	2.0	2.0	NA
Nd	1.8	9.2	6.0	5.5	9.1	7.5	NA
Sm	0.3	1.8	1.2	1.0	1.7	1.4	NA
Eu	0.1	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	NA
Gd	0.5	2.1	1.2	1.1	1.9	1.6	NA
Tb	0.0	0.2	0.1	0.1	0.2	0.1	NA
Dy	0.3	1.2	0.8	0.7	1.3	0.9	NA
Ho	0.0	0.2	0.1	0.1	0.2	0.2	NA
Er	0.2	0.7	0.4	0.4	0.7	0.5	NA
Tm	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	NA
Yb	0.2	0.6	0.4	0.4	0.6	0.5	NA
Lu	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	NA
Hf	0.3	2.1	0.7	0.4	1.8	0.7	NA
W	1.3	2.6	1.1	0.1	1.6	1.1	NA
Re	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	NA
Ir	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	NA
Pt	BDL	0.1	0.1	BDL	0.0	BDL	NA
Au	0.3	2.4	0.4	0.6	0.9	0.6	NA
Tl	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	NA
Pb	24	84	82	61	115	52	49
Th	0.4	2.3	1.6	1.4	1.4	1.6	0.1
U	3.8	2.2	1.5	1.7	1.3	2.8	NA



FIGUUR 2-3 RELATIVE POTENTIAL (Y-AXIS) FOR ECONOMIC VALUE FROM BIOSOLIDS FOR THE TOP 30 ELEMENTS BASED UPON A COMMUNITY OF 1 000 000 PEOPLE PRODUCING 26 KG/PERSON-YEAR OF DRY BIOSOLIDS. GREY BARS INDICATE ELEMENTS CONSIDERED POTENTIALLY TOXIC FOR LAND APPLICATION AND HAVE DRY WEIGHT CONCENTRATION LIMITS ON THEIR LAND APPLICATION REGULATED BY THE PART 503 BIOSOLIDS RULE. [WESTERHOFF ET AL., 2015].

De meest kansrijke metalen om terug te winnen uit het slib zijn volgens Westerhoff et al. (2015) (zie ook Figuur 2-3):

- Zilver (Ag)
- Koper (Cu)
- Goud (Au)
- IJzer (Fe)
- Palladium (Pd)
- Mangaan (Mn)
- Zink (Zn)
- Iridium (Ir)
- Aluminium (Al)
- Cadmium (Cd)
- Titanium (Ti)
- Galium (Ga)
- Chroom (Cr)

Deze metalen zijn als het meest kansrijk bestempeld vanwege de marktwaarde, de concentraties en de mogelijkheid om te accumuleren in een RWZI. Hierbij is gekeken naar de fractie metalen in het slib en het water van de secundaire bezinker. Het effluent van de afvalwaterzuiveringsinstallatie is niet onderzocht. De concentraties Cu gemeten door Westerhoff et al. (2015) zijn wel hoger dan de concentraties in het slib in Nederland. Dit kan invloed hebben op het potentieel om terug te winnen. Zn heeft een paar uitschieters in Tabel 2-10, maar komt ongeveer overeen met de 1003 mg/kg DS concentratie zoals gevonden in deze studie. Dit geldt ook voor de metalen Cd en Cr.

In de vijf centrale RWZI's van Bangkok (Thailand) zijn steekmonsters genomen van het influent en het effluent om de gehalten van metalen te meten (Chanpiwat et al., 2010). Hierbij is het verwijderingspercentage berekend. De monsters zijn genomen om de twee maanden van augustus 2007 tot en met februari 2008. Bij het nemen van de monsters is

geen rekening gehouden met de retentietijd in de RWZI. Variatie in het effluent kan dus veroorzaakt worden door variatie in het influent debiet als ook door aanvoer en verwijdering. Het resultaat is weergegeven in Tabel 2-.

TABEL 2-11 DE INFLUENT EN EFFLUENT CONCENTRATIES (UG/L) VAN RWZI'S IN BANGKOK, THAILAND MET BEREKENDE VERWIJDERINGSEFFICIËNTIE (CHANPIWAT ET AL., 2010).

Metals	Influent			Effluent			% Removal efficiency
	Range	Mean	SD	Range	Mean	SD	
Cd	ND-17.16	2.33	5.04	ND-1.81	0.40	0.55	57.7
Cr	2.87-72.54	18.56	18.73	0.65-23.98	4.79	5.24	58.0
Cu	13.99-5657	455.05	1242.30	3.91-614.90	95.95	149.89	62.0
Fe	282.70-7107.00	1727.13	1628.02	39.14-2626.00	395.99	558.34	83.7
Mn	75.68-508.50	209.32	100.76	18.46-361.90	116.53	103.64	47.2
Mo	1.06-21.52	4.45	5.76	0.78-6.32	2.08	1.32	24.8
Ni	4.88-116.60	32.21	26.26	3.36-51.53	22.67	13.68	18.6
Pb	2.93-79.33	13.97	18.00	0.70-17.45	4.83	4.72	66.2
Zn	58.05-1569.00	310.93	344.16	31.71-331.90	101.42	69.10	49.4

Aan de hand van deze gegevens is een distributie gegeven van de metalen in opgeloste of vaste vorm zoals weergegeven in Figuur 2-4. Hierbij is wel opgemerkt dat de verschillen tussen de 5 RWZI's groot zijn wat mogelijk wordt bepaald door verschillen in het aangevoerde afvalwater bijvoorbeeld door de aangesloten industrie.

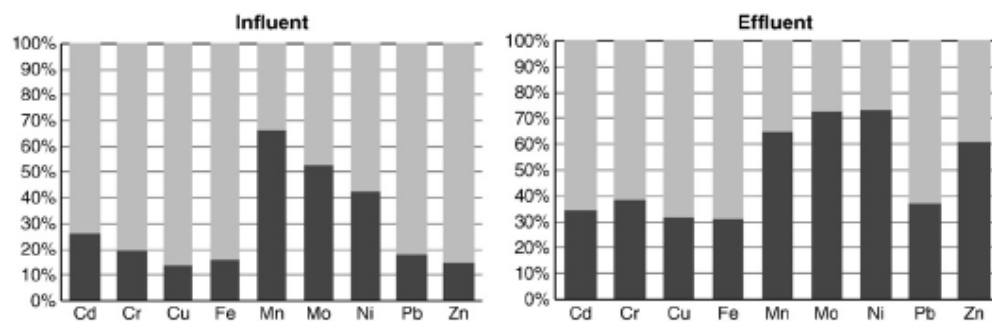


Fig. 3. Distribution of metals in dissolved (■) and particulate (■) forms in both influent and effluent.

FIGUUR 2-4 DISTRIBUTIE VAN METALEN IN OPGELOSTE EN VASTE VORM VAN RWZI'S IN BANGKOK, THAILAND(CHANPIWAT ET AL., 2010).

In Thessaloniki (Griekenland) is in november en december 2001 een werkweek lang gemeten in de RWZI (Karvelas et al., 2003). Bij het nemen van de monsters is hier wel rekening gehouden met de retentietijd van het water. Een overzicht van de RWZI en de locaties waar de monsters genomen zijn, is weergegeven in Figuur 2-5.

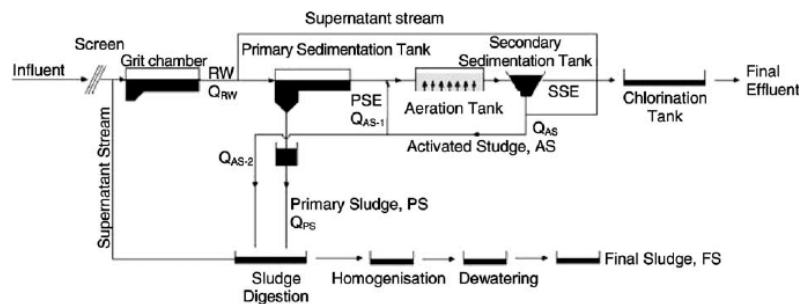


Fig. 1. Flow chart of the Wastewater Treatment Plant of Thessaloniki (Q_{RW} : 150 000 m³/d, Q_{PS} : 4500 m³/d, Q_{AS} : 150 000 m³/d, Q_{AS2} : 3000 m³/d).

FIGUUR 2-5 EEN OVERZICHT VAN DE RWZI THESSALONIKI, GRIEKENLAND EN DE LOCATIES WAAR DE MONSTERS GENOMEN ZIJN; RW=RAW WASTEWATER; PSE=PRIMARY SEDIMENTATION EFFLUENT; SSE=SECONDARY SEDIMENTATION EFFLUENT; PS=PRIMARY SLUDGE; AS=ACTIVATED SLUDGE; FS=FINAL SLUDGE (KARVELAS ET AL., 2003)

De resultaten zijn weergegeven in de volgende tabellen, waarbij onderscheid is gemaakt tussen de opgeloste fractie en de vaste fractie.

TABEL 2-12 RESULTATEN METALEN CONCENTRATIES IN EFFLUENT OP DE RWZI IN THESSALONIKI, GRIEKENLAND (KARVELAS ET AL., 2003).

Table 1
Mean \pm SD of heavy metal concentrations in wastewaters ($\mu\text{g/l}$)

Metal	RW		PSE		SSE	
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Cu	79	35	58	37	33	5.8
Cr	40	12	25	12	20	3.5
Ni	770	200	600	270	430	97
Pb	39	9.4	31	12	27	3.6
Mn	67	12	26	4.3	19	2.4
Fe	480	87	450	78	380	47
Cd	3.3	1.1	2.3	0.94	1.5	0.74
Zn	470	140	380	50	270	53
BOD ₅ (mg/l)	520	120	270	57	10	3.9
COD (mg/l)	1100	270	630	100	54	17
DOC (mg/l)	72	35	71	28	19	11
SS (mg/l)	690	160	340	129	12	9.3

$N = 9$.

TABEL 2-13 RESULTATEN METALEN CONCENTRATIES IN SLIB OP DE RWZI IN THESSALONIKI, GRIEKENLAND (KARVELAS ET AL., 2003).

Table 2
Mean \pm SD of heavy metal concentrations in sludge ($\mu\text{g/g d.w.}$)

Metal	PS		AS		FS	
	Mean	SD	Mean	SD	Mean	SD
Cu	100	21	91	17	1200	220
Cr	17	6.1	32	13	370	100
Ni	37	12	31	16	300	76
Pb	28	7.9	16	3.1	330	84
Mn	83	28	73	17	1100	180
Fe	240	64	360	63	3300	260
Cd	1.0	0.39	1.0	0.37	10	4.3
Zn	350	3.1	440	59	4500	450
TOC (% w/w)	25	1.3	17	2.6	40	2.7
SS (% w/w)	2.3	0.44	0.72	0.10	22	0.49

$N = 9$.

Hieruit blijkt dat er gedurende het zuiveringsproces een verschuiving plaatsvindt in de distributie van de verschillende metalen, waarbij een deel van de metalen van de waterfractie naar de slibfractie gaan.

Kim et al. (2002) hebben gekeken naar de speciaties waarin de metalen zich bevinden in het slib van een huishoudelijke afvalwaterzuiveringsinstallatie. De monsters zijn genomen voor en na de ontwatering van het vergiste slib. De verdeling van de metalen is weergegeven in Figuur 2-6.

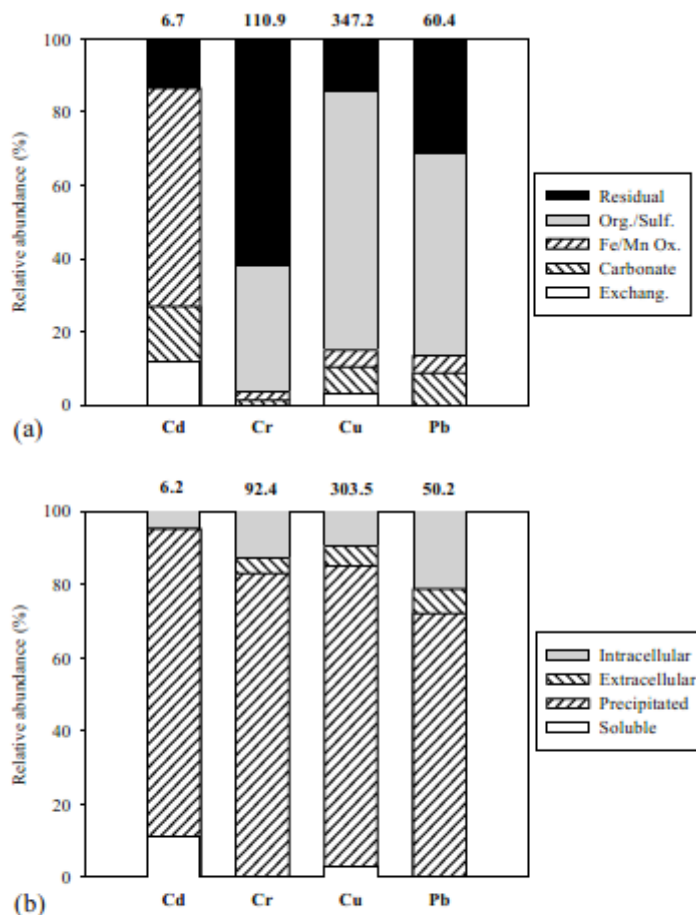
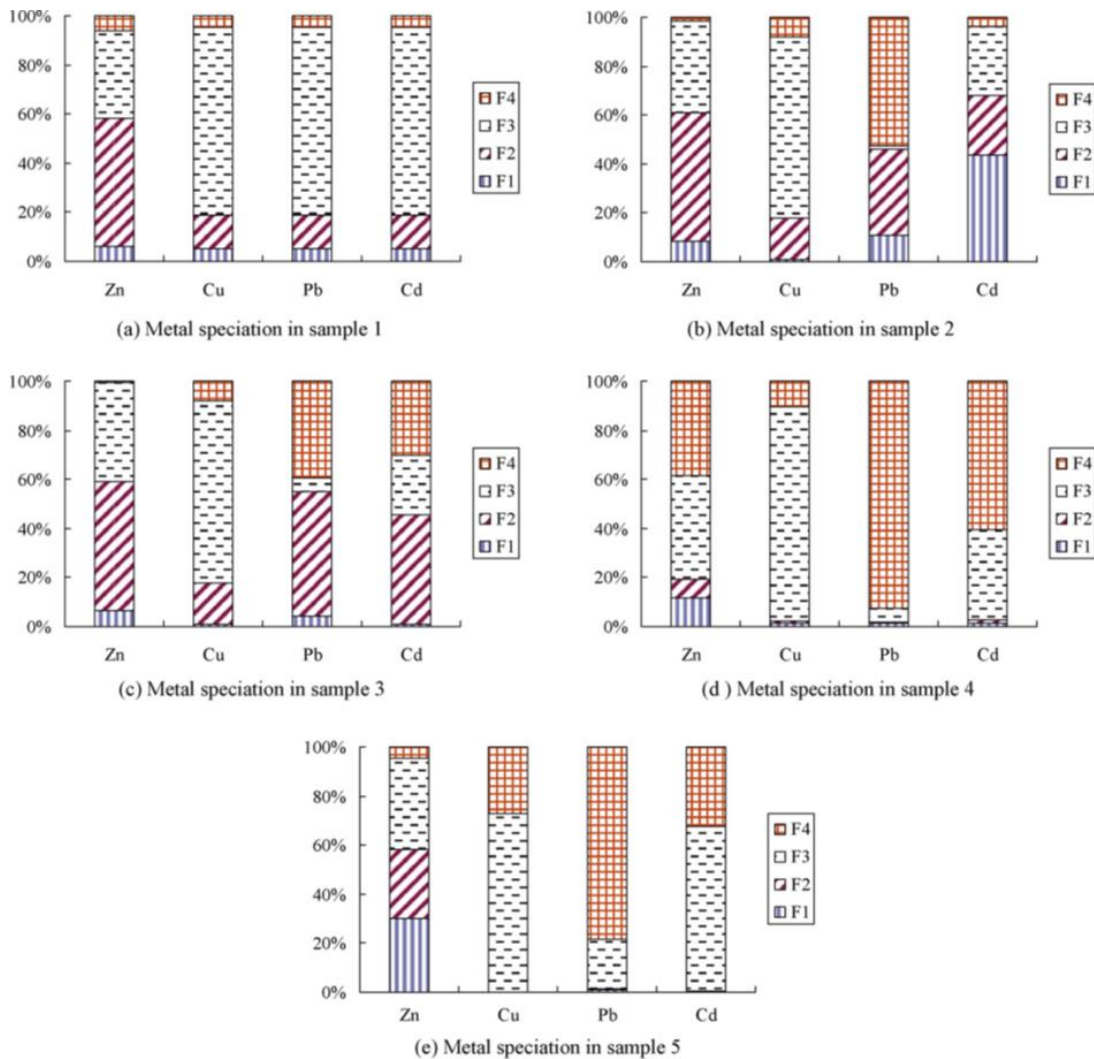


Fig. 2. Fractionation of heavy metals in the untreated sludge (sum of concentrations of all fractions is given in mg/kg on top of each column). (a) Abiotic speciations analyzed by sequential extraction. (b) Biotic speciations analyzed by subsequent extraction.

FIGUUR 2-6 VERDELING VAN DE METALEN IN VERSCHILLENDE SPECIATIES IN HET SLIB RWZI (KIM ET AL., 2002)

Vervolgens zijn experimenten uitgevoerd om het terugwinpotentieel te bepalen met een elektrokinetische techniek. Hieruit bleek dat de speciatie waarin het metaal zich bevond, invloed had op het potentieel. De speciaties die daarbij betere resultaten gaven waren exchange, carbonate en oxides (Figuur 2-6).

In China zijn slibmonsters van 5 verschillende RWZI's genomen, waarbij ook naar de speciatie van enkele metalen (Zn, Cu, Pb en Cd) is gekeken (Chen et al., 2002). De resultaten zijn weergegeven in Figuur 2-7.



FIGUUR 2-7 SLIB MONSTERS VAN 5 VERSCHILLENDE RWZI'S MET SPECIATIE VAN DE METALEN (CHEN ET AL., 2002).

Hierbij is F1 de opgeloste/uitwisselbare speciatie, F2 de reduceerbare speciatie, F3 de oxideerbare speciatie en F4 het residu. Wederom blijkt dat er tussen de verschillende RWZI's significante verschillen zijn in de distributie van de speciaties.

In de regio Groot Cairo (Egypte) is ook bij 5 verschillende RWZI's de speciatie van metalen in slib onderzocht (Lasheen & Ammar, 2009). Hierbij zijn andere speciaties aangehouden dan Chen et al. (2002) hebben gedaan, namelijk uitwisselbare metalen, aan carbonaat gebonden metalen, reduceerbare metalen, organisch gebonden metaal, en een residuele speciatie. Een overzicht van de resultaten staat in Tabel 2-14 en Figuur 2-8 weergegeven.

TABEL 2-14 SPECIATIE VAN METALEN IN SLIB VAN DE 5 RWZI'S IN CAÏRO, EGYPTE (CHEN ET AL., 2002)

Speciation of metals in sludges from different Wastewater Treatment Plants

WWTPs	Heavy metals	pH	Summed total (mg/kg)	Exchangeable (mg/kg)	Carbonate (mg/kg)	Mn/Fe-oxide (mg/kg)	Organic (mg/kg)	Residual (mg/kg)
Helwan (A)	Cd	6.8	3.02	-	-	1.42 ± 0.07	0.4 ± 0.0014	1.2 ± 0.1
	Cu		197.70	10 ± 1	3.7 ± 0.48	9 ± 1.1	159 ± 0.38	16 ± 0.19
	Cr		107.43	-	0.83 ± 0.18	20.5 ± 0.63	63.5 ± 2	22.6 ± 0.38
	Fe		9029	210 ± 12	76.2 ± 0.37	1724.4 ± 28.4	2168 ± 109.6	4850 ± 188
	Mn		99.28	34.9 ± 0.09	9.94 ± 0.39	26.2 ± 0.31	13.24 ± 0.43	15 ± 0.48
	Ni		39	9.47 ± 0.45	6.084	6.0 ± 0.12	9.3 ± 0.3	8.15 ± 0.47
	Zn		1770.34	229.6 ± 0.85	451.9 ± 10.3	844 ± 76.4	224 ± 12.8	20.84 ± 0.27
El-Gabel El-Asfar (B)	Cd	6.8	2.56	-	0.325 ± 0.08	1.05 ± 0.05	0.58 ± 0.14	0.6 ± 0.05
	Cu		311.23	3.6 ± 0.15	5.93 ± 1.3	13.7 ± 1.1	262.5 ± 2.8	25.5 ± 2.3
	Cr		1120.42	0.32 ± 0.15	14.8 ± 1.1	41.7 ± 3.3	843 ± 49	220.6 ± 5.2
	Fe		7980	114.4 ± 6	183 ± 23.9	210 ± 36.3	2963 ± 60	4510 ± 60.6
	Mn		120.17	29.4 ± 0.1	28.84 ± 0.6	38 ± 1.3	10.7 ± 0.4	13.23 ± 0.93
	Ni		55.80	17.81 ± 0.4	5.21 ± 0.05	8.075 ± 0.6	16.8 ± 0.6	7.9 ± 0.3
	Zn		515.40	20 ± 0.91	53.2 ± 5.3	217.6 ± 1.7	199.6 ± 5.2	25 ± 0.9
6 of October (C)	Cd	6.3	3.42	0.725 ± 0.025	0.24 ± 0.1	0.75 ± 0.03	0.72 ± 0.12	1 ± 0.18
	Cu		1391.42	59.95 ± 59.95	65.91 ± 2.9	43.89 ± 3.8	1107.67 ± 143	114 ± 10.7
	Cr		234.34	-	0.208 ± 0.09	57.98 ± 1.5	137.4 ± 1.2	38.75 ± 3
	Fe		10,779	38.8 ± 4	18.88 ± 0.53	1800.2 ± 55	3157.92 ± 358	5762.92 ± 339
	Mn		111.25	39.15 ± 0.99	13.36 ± 1.3	35.29 ± 1.3	10.2 ± 0.91	13.25 ± 0.3
	Ni		291.53	78.74 ± 2.8	37.83 ± 2.5	108.88 ± 1	48.51 ± 0.75	17.57 ± 0.94
	Zn		3237.52	821.44 ± 71	817.43 ± 20	1450.83 ± 45	788.75 ± 57	94.2 ± 4.9
El-Berka (D)	Cd	6.8	3.56	-	0.325 ± 0.15	1.77 ± 0.2	0.57 ± 0.07	0.85 ± 0.13
	Cu		200.20	6.84 ± 0.86	5.58 ± 0.45	8.23 ± 0.45	142.25 ± 22	37.3 ± 1.4
	Cr		192.04	-	0.908 ± 0.1	14.94 ± 0.98	149.67 ± 22	26.52 ± 3.2
	Fe		11,643	264.4 ± 38	51.21 ± 1.4	1291.87 ± 119	4071.25 ± 146	5964.17 ± 355
	Mn		137.57	35.625 ± 5.8	21.44 ± 2	45.775 ± 3.2	11.825 ± 0.46	22.9 ± 2.3
	Ni		56.30	18.67 ± 2.7	5.69 ± 1.3	9.7 ± 0.5	12.71 ± 1.2	9.53 ± 0.95
	Zn		1181.62	121.24 ± 5.7	100 ± 8	658.79 ± 65	250.75 ± 6.4	50.84 ± 6.8
Balaqus (E)	Cd	7.4	2.16	-	0.58 ± 0.18	0.517 ± 0.06	0.3083 ± 0.058	0.75 ± 0.058
	Cu		184.88	16.96 ± 2.5	7.85 ± 1.3	5.475 ± 1.2	132.29 ± 3.1	22.3 ± 1
	Cr		361.44	1.192 ± 0.48	2.092 ± 0.51	29.33 ± 4.8	296.33 ± 8.5	32.5 ± 3.3
	Fe		7147	551.58 ± 78	119.13 ± 16	1713.37 ± 76.6	1871.5 ± 75	2891.25 ± 460
	Mn		77.89	24.88 ± 0.17	16.89 ± 0.54	19.69 ± 1.3	5.35 ± 1.2	11.083 ± 1.6
	Ni		36.79	13.61 ± 1.1	6.24 ± 2	5.28 ± 0.66	6.56 ± 0.38	5.1 ± 0.3
	Zn		684.95	135.76 ± 4.4	130.94 ± 20.7	249.7 ± 18.5	137.91 ± 2.6	30.64 ± 1.8

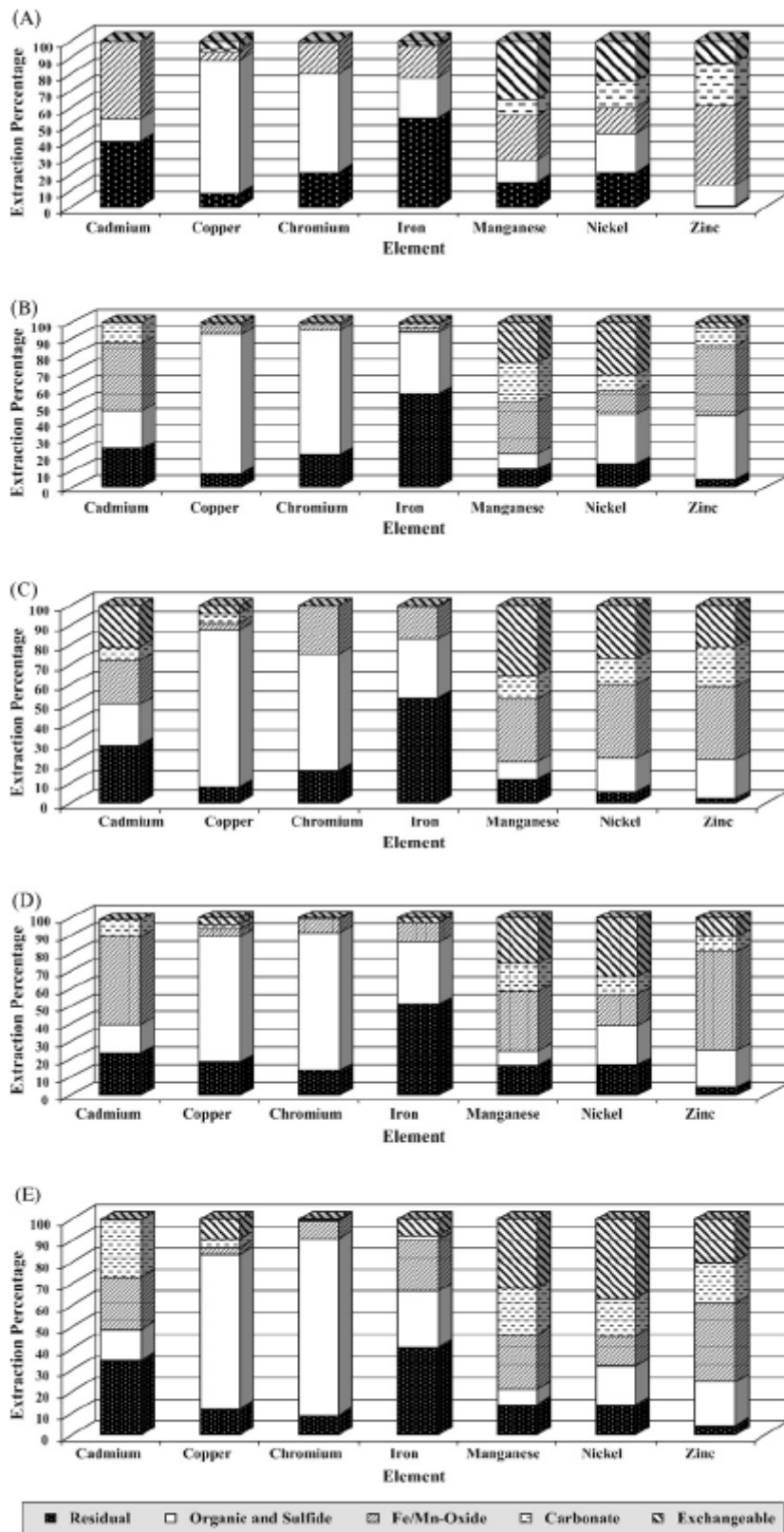


Fig. 1. Speciation of heavy metals in sludges from different Wastewater Treatment Plants.

FIGUUR 2-8 SPECIATIE ZWARE METALEN 5 RWZI'S IN CAÏRO, EGYPTE (CHEN ET AL., 2002).

Alvarez et al. (2002) heeft ook de verschillende speciaties van metalen in slib gemeten, waarbij de volgende methode is gehanteerd.

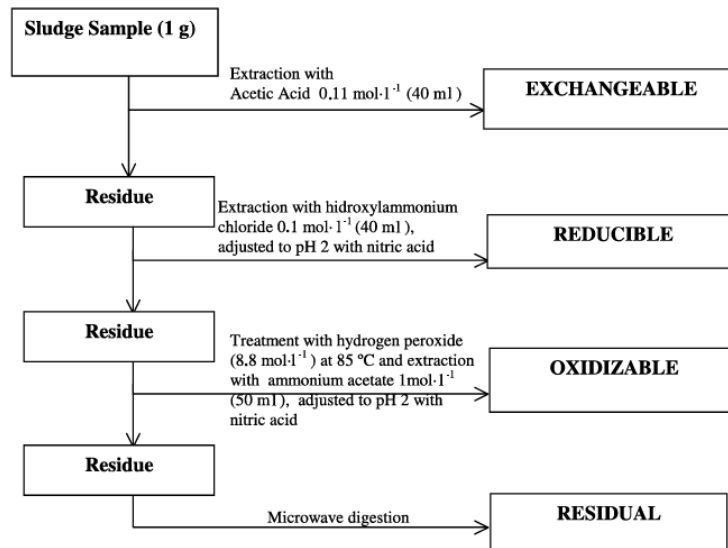


Fig. 2. Schematic diagram of the three-stage sequential extraction procedure proposed by the European Community Bureau of Reference (BCR).

FIGUUR 2-9 VERSCHIEDENE SPECIATIES MEETMETHODIEK ALVAREZ ET AL. (2002).

Hierbij is gekeken naar primair, secundair, vergist en ontwaterd slib en compost. De gemeten concentraties van de verschillende metalen zijn weergegeven in Tabel 2-. De speciatie van de metalen is als Figuur 2-10 opgenomen.

TABEL 2-15 CONCENTRATIES MG (KG.DS) METALEN PRIMAIR, SECONDAIR, ONTWERD EN VERGIST SLIB EN COMPOST ALVAREZ ET AL. (2002)

Total concentrations (mg kg ⁻¹ , dry weight) of Al and heavy metals in sludges				
	Primary sludge	Secondary sludge	Dewatered and digested sludge	Compost
Al	6442–11 002	4070–8683	8537–13 999	12 972–13 350
Cd	1.89–6.03	1.68–4.44	2.37–9.20	3.30–5.09
Co	1.99–5.49	1.37–3.16	3.54–7.08	3.71–5.21
Cu	131–256	145–278	204–326	298–406
Cr	36.1–239	23.2–245	54.4–439	161–351
Fe	4472–13 847	1851–10 666	6082–16 794	7362–8673
Mn	103–297	88.9–362	191–364	185–354
Hg	<DL	<DL	<DL	<DL
Mo	3.52–10.2	6.19–7.90	7.30–15.0	7.34–12.7
Ni	14.3–21.7	9.80–18.2	23.2–36.5	28.0–31.9
Pb	72.5–222	47.2–142	179–223	188–203
Ti	44.9–73.1	23.8–53.6	43.2–80.1	74.3–86.6
Zn	633–997	519–883	930–1636	1503–2469

DL: Detection limit.

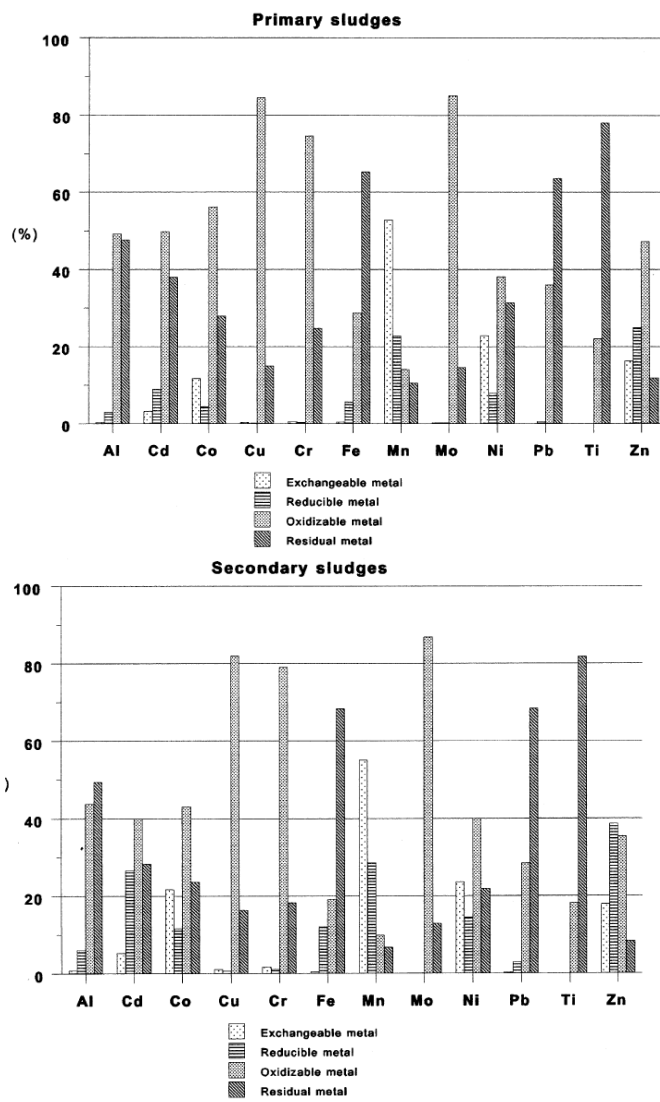


Fig. 3. Metal distribution in sludges determined by the BCR's sequential extraction scheme.

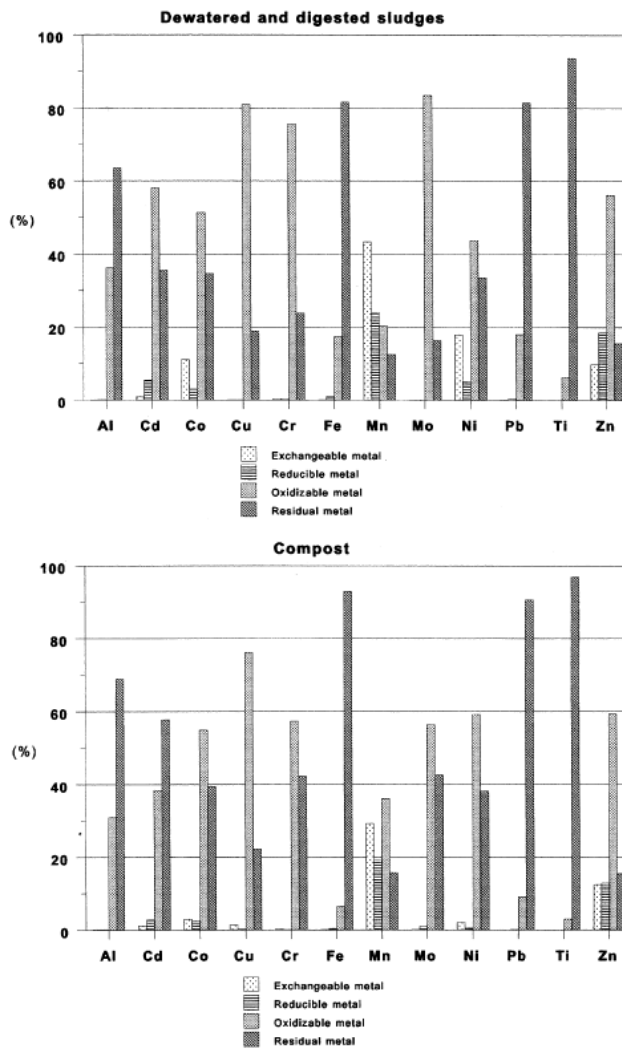


Fig. 4. Metal distribution in sludges determined by the BCR's sequential extraction scheme.

FIGUREN 2-10 SPECIATIES METALEN PRIMAIR, SECUNDAIR, ONTWATERD EN VERGIST SLIB EN COMPOST

Hieruit blijkt dat voor de meeste metalen geldt dat de speciaties waarin het metaal het minst toegankelijk is (oxidizable metal and residual metal) stijgen naarmate de waterzuivering en slibverwerking vordert.

In Japan is in 2001 grond, vlieg- en bodemas onderzocht op de aanwezigheid van zeldzame aardmetalen (Zhang et al., 2001). De resultaten van de studie zijn weergegeven in Tabel 2-.

TABEL 2-16 CONCENTRATIE ZELDZAME AARDMETALEN IN JAPANESE GROND, Vlieg- EN BODEMAS (ZHANG ET AL., 2001)

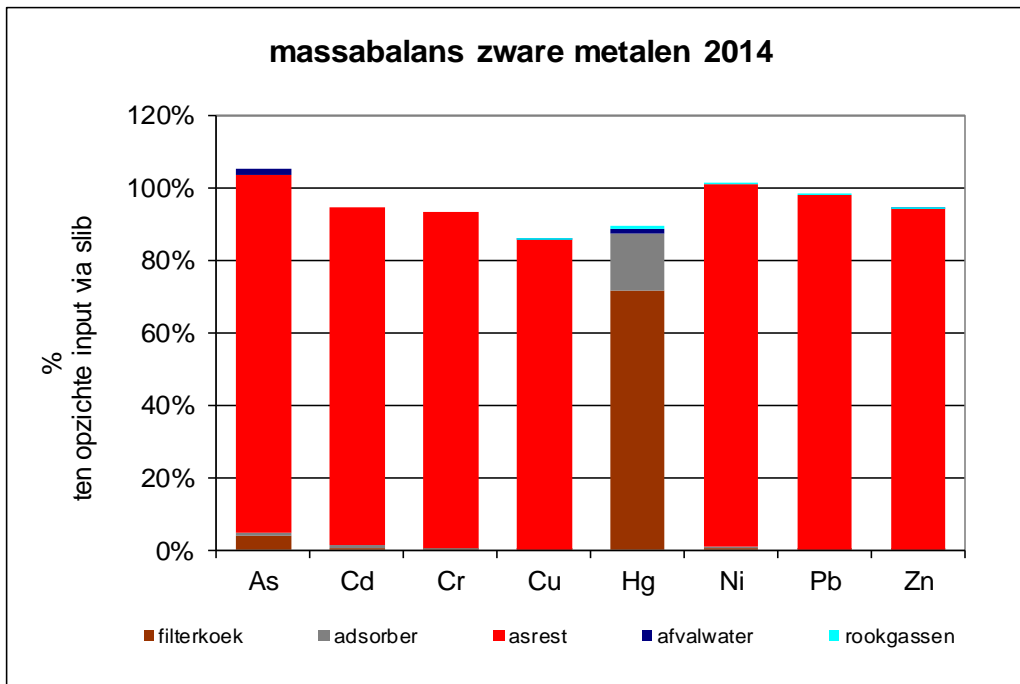
Table 2. Concentrations of REEs and other trace elements in 10 night soil sludges and 14 sewage sludges.

Mass number	Night soil sludge (mg kg ⁻¹)					Sewage sludge (mg kg ⁻¹)					Soil (mg kg ⁻¹)	Compost (mg kg ⁻¹)
	Mean	Median	Minimum	Maximum	CV [*] (%)	Mean	Median	Minimum	Maximum	CV [*] (%)		
Bc 9	0.18	0.12	0.07	0.42	65	0.39	0.39	0.08	0.76	50	1.75	0.33
As 75	6.52	5.38	2.36	13.4	52	13.1	10.1	2.65	39.8	73	18.0	14.8
Ag 107	9.95	9.03	4.07	17.0	44	21.5	17.1	2.85	61.0	77	0.43	0.13
Cd 111	2.77	3.26	0.77	4.24	42	2.10	2.03	0.82	3.41	35	0.41	0.99
Sb 121	1.13	0.79	0.55	3.11	67	1.91	1.80	0.87	3.77	46	0.78	0.40
Cs 133	0.46	0.35	0.13	1.26	77	0.93	0.75	0.22	1.89	50	4.15	0.15
La 139	3.36	2.95	1.89	5.50	37	6.70	6.17	2.70	13.6	47	17.4	2.15
Ce 140	6.98	5.74	3.99	13.0	44	14.1	12.5	4.64	37.9	58	35.3	3.76
Pr 141	0.92	0.70	0.52	1.50	38	1.48	1.47	0.62	3.23	46	4.95	0.52
Nd 143	3.18	2.80	2.03	5.35	34	6.00	5.86	2.52	13.4	47	22.0	2.20
Sm 147	0.53	0.44	0.31	0.80	36	1.02	1.01	0.40	1.86	40	4.20	0.46
Gd 157	0.53	0.44	0.33	0.83	34	1.18	1.05	0.54	2.47	45	4.70	0.49
Tb 159	0.07	0.05	0.04	0.13	45	0.16	0.16	0.08	0.27	36	0.64	0.07
Dy 163	0.39	0.27	0.20	0.77	53	0.93	0.87	0.48	1.48	33	3.90	0.42
Ho 165	0.07	0.06	0.04	0.16	54	0.19	0.18	0.11	0.30	32	0.79	0.10
Er 166	0.21	0.15	0.11	0.46	55	0.57	0.54	0.32	0.88	31	2.25	0.31
Tm 169	0.03	0.02	0.02	0.07	52	0.08	0.08	0.05	0.12	26	0.34	0.06
Yb 172	0.20	0.14	0.10	0.45	58	0.54	0.53	0.27	0.82	31	2.15	0.40
Lu 175	0.03	0.02	0.02	0.07	56	0.08	0.08	0.04	0.13	31	0.33	0.08
Bi 209	41.6	39.6	14.9	80.0	45	6.85	5.09	1.71	21.3	78	0.37	0.31
U 238	0.56	0.47	0.33	1.56	62	1.86	1.26	0.60	6.63	84	1.95	4.59

*CV: Coefficient of variation

Gezien de lage concentraties die gevonden worden in vlieg- en bodemas ten opzichte van de grond, wordt in deze studie geen accumulatie van zeldzame aardmetalen verwacht door bodemapplicatie van vlieg- en bodemas. Het gebruik van zeldzame aardmetalen is de afgelopen 15 jaar echter gestegen, waardoor deze aanname mogelijk niet meer klopt.

Volgens metingen van HVC komt 99,9 procent van de zware metalen uit slib in het vlieggas terecht na verbranding (Marvelde. HVC, 2016). Zeldzame aardmetalen zitten naar verwachting nauwelijks in het vlieggas, maar deze worden ook niet stelselmatig gemeten door HVC en SNB. Kwik wordt echter grotendeels verwijderd in de natte wassers en komt na behandeling van het waswater in de filterkoek terecht. Arseen is ook deels vluchtig en 5% van het arseen eindigt net als kwik in de filterkoek. Zie Figuur 2-11 voor een massabalans zware metalen van de slibverbranding HVC.



FIGUUR 2-11 MASSABALANS ZWARE METALEN 2014 HVC

Ustun (2009) heeft in Bursa (Turkije) metaalconcentraties gemeten van actief -slib - installaties (ASP) en afvalwaterstabilisatiebassins (wastewater stabilization ponds, WSP). Hierbij bleek er variatie te zijn in de metaalconcentraties tussen de metingen van 2002 en 2007, zoals in de volgende Tabel 2-5 is te zien.

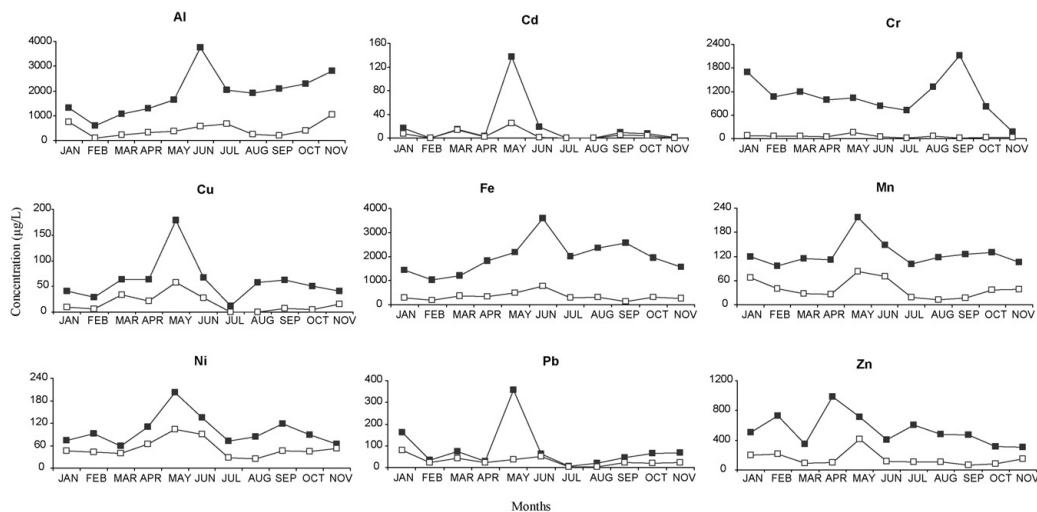
TABEL 2-5 BURSA, TURKIJE METAALCONCENTRATIES IN ACTIEFSLIB EN AFVALWATER VANUIT STABILISATIE BASSINS (USTUN 2009)

Range and mean values of metals in untreated wastewater ($\mu\text{g/L}$).

Metal	2002		2007	
	Range	Mean \pm SD	Range	Mean \pm SD
Al	849–1916	1302 \pm 338	603–3753	1891 \pm 872
Cd	0–10	2 \pm 3	0–137	19 \pm 40
Cr	742–1171	1009 \pm 339	174–2120	1086 \pm 509
Cu	9–400	64 \pm 108	12–179	60 \pm 43
Fe	994–2259	1499 \pm 406	1038–3580	1975 \pm 712
Mn	42–139	104 \pm 28	97–217	126 \pm 33
Ni	0–202	84 \pm 57	59–202	100 \pm 41
Pb	1–47	16 \pm 14	6–358	84 \pm 100
Zn	204–1036	387 \pm 240	303–982	533 \pm 209

SD: standard deviation.

Ook door het jaar heen is er variatie in metaalconcentraties van de genomen monsters (zie Figuur 2-12). Dit wordt verklaard door de variatie in lozing door de verschillende industrieën (textiel, leer, automotive, etc.) in de betreffende regio (Ustun 2009).



FIGUUR 2-12 VARIATIE MONSTERS METAALCONCENTRATIES IN AFVALWATER BURSA, TURKIJE, USTUN (2009).

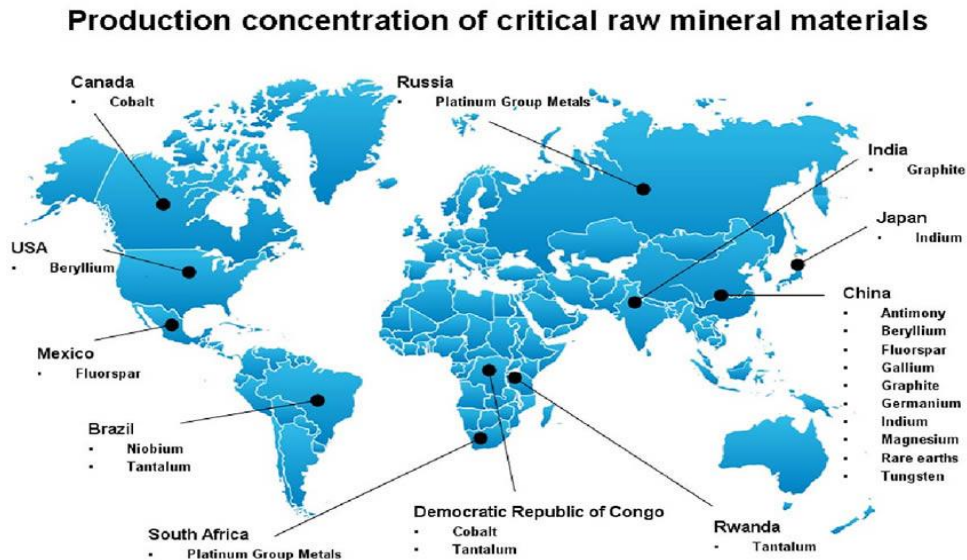
2.4 Potentieel metalen terugwinning markt en overige factoren

2.4.1 Afzetmarkt en overige factoren

De markt voor grondstoffen zoals zware metalen en zeldzame aardmetalen is grillig en sterk afhankelijk van vraag en aanbod. Vraag en aanbod kunnen aanzienlijk fluctueren in een korte tijdsperiode. Om een inschatting te kunnen maken van de prijsontwikkeling van metalen zijn een aantal factoren van belang:

- Economische ontwikkelingen
- Geografische belangen
- Schaarste
- Technisch/technologische ontwikkelingen
- Milieuwetgeving

Voor geografische belangen geldt vaak de politieke relatie van het land ten opzichte van de handelspartners waar een dergelijk metaal gedolven wordt voor de globale markt (zie Figuur 2-13). Een aantal van deze grondstoffen is slechts in een beperkt aantal landen op de wereld aanwezig in winbare hoeveelheden (met hoge concentraties in het erts). Zowel om sociaaleconomische, milieutechnische als om geopolitieke redenen is het voor Europa en Nederland niet altijd wenselijk om voor de levering van deze belangrijke grondstoffen aangewezen te zijn op die landen. Mijnbouw en raffinage van de ertsen is energie-intensief en heeft milieuvervuiling tot gevolg, soms met onder meer radioactieve bijproducten zoals thorium en uranium. De prijsontwikkeling kan (snel) beïnvloed worden door politieke en of sociale onrust in het land van winning, wat nadelig voor de export kan zijn. Ook de infrastructuur van het land en eventuele natuur en klimatologische invloeden die de delving van het metaal kunnen bemoeilijken zijn van invloed op de prijs.



FIGUUR 2-13 LANDE MET PRODUCTIE GRONDSTOFFEN METALEN, ZELDZAME AARDMETALEN EN MINERALEN.

Omdat de winbare hoeveelheden van teruggewonnen metalen uit zuiveringsslib relatief klein zullen zijn, zijn belangen als schaarste, milieu- en gezondheidsissues en milieuwetgeving belangrijke drijfveren voor het daadwerkelijk winnen van specifieke metalen uit afvalwater en/of slib/as. Schaarste en leveringsrisico's hebben een prijsopdrijvend effect en daarbij kunnen technische ontwikkelingen een rol spelen in de vraag kant van een zeldzame metaal.

2.4.2 Prijsindicatie zware en zeldzame aardmetalen

Grondstofprijzen zijn erg variabel en worden van dag tot dag beïnvloed door allerlei belangen en marktontwikkelingen. Volgens het CBS schommelen de prijzen in de producentenprijzenindex met een gewogen gemiddelde van rond de 10% in het jaar 2010 t/m 2015 (CBS, statline 2010-2015). In

Tabel 2-6 is de prijsrange van een aantal metalen weergegeven in €/kg, over deze periode. De hoogste prijs van de range is vermenigvuldigd met de vrachten uit tabel 2.8 om een indicatie te geven van een potentiële waarde van het betreffende metaal in afvalwater, slib en vliegfracatie. Dit is een indicatieve Tabel en deze opbrengst zegt nog niets over de kosten die gemaakt moeten worden om het metaal terug te winnen.

Wat opvalt is dat er in zowel het vliegias, water en de ontwaterd slibfracatie interessante potentiële opbrengsten zijn van metalen. Palladium en goud brengen het meeste op, zo'n respectievelijk 3,5 en 6 miljoen euro zit er aan waarde in het vliegias. In 2015 is er een nanoparticles onderzoek geweest van Bauerlein et al. (2015) waar er voor zo'n 5,5 miljoen euro aan goudwaarde in het Nederlandse RWZI influent is gemeten.

TABEL 2-6 VERKOOPRANGES METAALPRIJZEN 2010-2015 IN €/KG EN POTENTIEELE WAARDE IN € UIT VRACHTEN

Metaal	Gemiddelde prijs 2010-2015 (€/kg)	Potentieel influent (€)	Potentieel effluent (€)	Potentieel ontwaterd surplus slib (€)	Potentieel vliegias (€)
<i>Zware metalen</i>					
Koper	4,50 - 9,90	1.165.325	135.253	1.030.072	608.820
Zilver	400 - 1.000				402.000
Zink	1,45 - 2,40	1.013.061	213.188	799.872	390.799
Goud	30.000 - 40.000				6.040.000
Tantalium	240 -575				575
<i>Zeldzame Aardmetalen</i>					
Palladium	14.000 -24.000				3.504.000
Terbium	450-3600				36.000

2.5 Conclusie

Wanneer de verschillende gegevens worden vergeleken is het eerste wat opvalt dat voornamelijk zware metalen worden gemeten (As, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, en Zn). Meestal gaat het dan ook om de gehalten in de slibfractie, aangezien slib wordt/werd toegepast in de landbouw en hierbij restricties voor de zware metalen gelden/golden. Dit is het geval bij de aangeleverde data, bij de gegevens van het CBS en uit literatuur. Daarentegen zijn bij de projectpartners geen gegevens voorhanden over de concentratie (of vracht) van metalen in primair of secundair slib, maar eigenlijk alleen over het afgevoerde ontwaterde en vaak vergiste surplusslib.

Uit de literatuur kan geconcludeerd worden dat er verschillen zijn in de concentraties van metalen, niet alleen vanwege de geografische ligging maar ook in de tijd. De meeste onderzoeken zijn gericht op zware metalen en niet op zeldzame aardmetalen. Hiervan worden ijzer, koper en zink in de hoogste concentraties gemeten. Het is echter van belang om te kijken naar de stroom waarin gemeten wordt en naar de speciatie van het metaal om het terugwinpotentieel in te kunnen schatten.

Deze twee metalen zijn ook door Westerhoff et al. (2015) genoemd als kansrijke metalen voor de terugwinning. Uit de berekening van het potentieel blijkt dat deze metalen ongeveer 1.8 miljoen € zouden kunnen opleveren als ze uit slib gewonnen worden en rond de 1

miljoen € uit het vliegass. De vrachten die hierbij genoemd worden door het CBS en die berekend zijn uit de geleverde concentraties komen redelijk overeen, zeker voor Zn. Vanwege dat het ook als een kansrijk metaal wordt aangestipt, is dit een interessant metaal om verder te onderzoeken. Ook goud en palladium zijn aangegeven als kansrijke metalen in de literatuur en de aangeleverde data om terug te winnen en blijken voor respectievelijk 6 en 3,5 miljoen euro in vliegass te zitten.

In Zweden zijn er bij verschillende afvalwaterzuiveringsinstallaties naast zware metalen ook zeldzame aardmetalen gemeten in het slib. De concentraties van metalen die aangeleverd zijn door de projectpartners komen overeen met de gemiddelde concentraties die in Zweden gemeten zijn. Aangezien het welvaartsniveau in Zweden een ongeveer dezelfde kwaliteit heeft als in Nederland, zouden de concentraties van zeldzame aardmetalen ook overeen kunnen komen.

Daarnaast komt naar voren dat de concentraties metalen in de waterfractie in het influent hoger zijn, dan de concentraties in de waterfractie in het effluent. Indien er dus een technologie gekozen wordt die zich op de waterfractie richt, is het interessant om het influent te behandelen in plaats van het effluent om een zo hoog mogelijk potentieel terugwinningsrendement te behalen. Daarbij is het een voordeel dat bij verwijdering van zware metalen uit het influent, het slib minder van deze zware metalen zal bevatten en daarmee dit slib potentieel in de landbouw afgezet zou kunnen worden.

Er zijn ook grote variaties in de concentraties metalen waargenomen. De onzekerheden van de monsternamen en analytische meetmethoden zijn niet genoemd, maar zullen niet de enige factoren zijn die tot deze variatie hebben geleid. De variatie zal ook in het influent van de RWZI's zelf zitten vanwege een variabele toevoer. Een terugwin technologie zal daarom ook met een variabele toevoer om moeten kunnen gaan.

3 Technologieën voor terugwinning metalen uit de waterketen en slib-eindverwerking

3.1 Invloed metalen en speciatie

De mogelijkheden van verwijdering en extractie van metalen hangt af van wat voor metaal het is en van de speciatie van het metaal. Een metaal kan zich bijvoorbeeld in een oplosbare vorm en/of een geabsorbeerde vorm bevinden. Dit is eventueel het geval bij chroom waarbij chroom (III) voornamelijk aanwezig is in deeltjesvorm en geabsorbeerd aan deeltjes, terwijl chroom (IV) in opgeloste vorm aanwezig is (Stumm & Morgan, 1996). Deze verdeling beïnvloedt de manier waarop je het metaal kunt verwijderen en terug kunt winnen, omdat voor een opgelost metaal andere technieken noodzakelijk zijn dan voor een geabsorbeerd metaal. Daarom is het van belang om naast de concentratie van een metaal (zie ook Hoofdstuk 2) ook te weten in welke vorm (speciatie) het voorkomt. Dit geeft een completer beeld van het potentieel dat teruggewonnen kan worden met een bepaalde technologie.

Er zijn verschillende speciaties gedefinieerd in de literatuur. Daarbij gaat het om een oplosbare, een reduceerbare, een oxideerbare en een residuele speciatie. Een andere verdeling die wordt gehanteerd is uitwisselbare speciatie, koolzuurhoudende speciatie, Fe/Mn oxide speciatie, organische/sulfide speciatie, en residuele speciatie. Mede afhankelijk van de speciaties zal het metaal zich vooral in de waterstroom of de slibstroom bevinden.

3.2 Stappen terugwinning metalen

Om de metalen terug te winnen tijdens de waterzuivering of slib-eindverwerking moeten er verschillende stappen worden uitgevoerd. Ten eerste zullen de metalen moeten worden verwijderd uit het water, slib of vliegias. Dit levert vaak een mengsel op van verschillende metalen of van metalen gebonden aan (an)organisch materiaal. Het metaal wordt dus vaak niet in pure vorm verkregen. Om het metaal in pure vorm te verkrijgen zal dus een tweede stap plaats moeten vinden, gericht op de extractie van het metaal.

Mogelijk dat de afvalwaterzuiveringsinrichtingen zich gaan ontwikkelen tot een zuiveringsproces waaraan een vierde verwijderingsstap is toegevoegd. Deze vierde trap, gericht op de verwijdering van micro-verontreinigingen, zal mogelijk bestaan uit actief kool filtratie, waaraan zich ook metalen kunnen binden. Dit geldt wel alleen voor de fractie metalen die niet al gebonden zijn in de afvalwaterzuivering en onderzoek zal moeten uitwijzen hoeveel en welke metalen zich zullen binden. Omdat de verwijderingsstap dan al uitgevoerd is, kan de focus op de extractie stap gericht zijn.

Daarnaast zal vliegias van de slibverbranding behandeld worden met zoutzuur om fosfaat terug te winnen middels het EcoPhos proces. Doordat zoutzuur wordt gebruikt, zullen ook metalen in oplossing gaan. Zowel bij gebruik van actief kool voor het effluent als ook bij het oplossen van vliegias in zoutzuur vindt de verwijderingsstap van metalen al (deels) plaats en kan gericht gewerkt worden aan het terugwinnen van metalen.

In de gevonden literatuur (Bijlage II) wordt vaak alleen de verwijderingsstap behandeld. Dit is de eerste stap en heeft wellicht te maken met de wetgeving voor zware metalen in het actief

slib, waarbij hergebruik als compost niet mogelijk is bij hoge concentraties zware metalen. Hierdoor ligt de focus op de verwijdering van zware metalen uit slib en niet op de terugwinning. Het komt dan ook voor dat de genoemde verwijderingstechnieken het extraheren van het metaal ingewikkeld of zelfs onmogelijk maken. Dit kan bijvoorbeeld zo zijn bij het gebruik van biosorptie, waar verbindingen gemaakt worden met het metaal, die niet meer goed verbroken kunnen worden. Hierdoor kan het metaal niet geëxtraheerd worden en kan het niet hergebruikt worden.

3.3 Vergelijking technologieën en fractie/speciatie metalen

Zoals eerder genoemd is het van belang om te weten in welke speciatie het metaal zit om het te kunnen terugwinnen. Hier zal de technologiekeuze op aangepast moeten worden. Om inzicht te krijgen in welke technologieën dan mogelijk toegepast kunnen worden, is onderscheid gemaakt in 3 verschillende speciaties: 1) opgelost als kation of als oxide, 2) verbonden aan organisch materiaal, en 3) verbonden aan anorganisch materiaal.

TABEL 3-1 TECHNOLOGIEËN GESELECTEERD OP BASIS VAN BRON EN SPECIATIE

	Waterstroom	Slibstroom	Vliegasstroom
Kation/Oxide	Chemische precipitatie Bioelectrochemische technologie Electrokinetische technologie Electrodialyse Ion wisseling Membraan technologie Adsorptie Biosorptie Membraan electrolyse Fotokatalyse	Ion wisseling	Ion wisseling
Organisch materiaal	Electrokinetische technologie	Chemische coagulatie Flotatie Electrokinetische technologie Bioleaching Superkritische extractie	Chemische coagulatie Flotatie Pyro- of hydrometallurgical Bioleaching Superkritische extractie
Anorganisch materiaal	Electrokinetische technologie	Electrokinetische technologie Bioleaching Superkritische extractie	Pyro- of hydrometallurgical Bioleaching Superkritische extractie

Zoals blijkt uit Tabel 3-1 zijn de technologieën die toepasbaar zijn op het als kation opgelost metaal niet hetzelfde als de verbonden aan organische of anorganisch materiaal metalen. Electrokinetische technologie kan worden toegepast op de alle drie genoemde verschillende speciaties en stromen. Het onderscheid kan dan gemaakt worden door het aan te leggen elektrische potentiaal. Daarnaast kan ionenwisseling toegepast kunnen worden om opgeloste metalen in de verschillende stromen te verwijderen en/of terug te winnen. Meer voor- en nadelen van de verschillende technologieën staan vermeld in Bijlage II.

3.4 Expert Judgement Mark van Loosdrecht

Om een goede terugwin technologie te selecteren, is het van belang om te weten in welke stroom en in welke speciatie de metalen zich bevinden. Voor terugwinning van metalen die zich in het effluent bevinden, stelt Mark van Loosdrecht ionenwisseling voor. Een specifieke adsorptie of precipitatie techniek zou kunnen werken bij metalen die zich in verbrandingsassen bevinden. Biosorptie heeft niet zijn voorkeur omdat het al vaak onderzocht is, maar toch niet succesvol wordt toegepast. Precipitatie zou kunnen met sulfides, maar dit zal wel in een reactor moeten worden toegepast waar geen slib kan neerslaan met de sulfides, omdat het dan nog steeds heel lastig is om de metaalsulfides af te scheiden.

3.5 Expert Judgement Geert Jan Witkamp

Net als Mark van Loosdrecht is ook Geert Jan Witkamp van mening dat het van belang is om te weten in welke stroom en welke speciatie de metalen zich bevinden alvorens een technologie te selecteren. Naast de onderzochte technologieën (bijlage II) heeft Geert Jan Witkamp andere kanshebbers genoemd:

1. Superkritische (kooldioxide) extractie uit sludges (o.a. vliegas, havenslib) bewezen op pilot schaal (15 L), met isobare stripping (Kersch, 2003).
2. Extractie van metalen uit slurries met dwars aangestroomde modules (opgebouwd uit staatvormige ionenwisselaars of uit holle-vezel-gedragen vloeibare membranen) bewezen op pilotschaal o.a. voor winning van Cd, Zn en lanthaniden uit gipsslurrie (gipsfase en fosforzuur) in geconcentreerd zuur (Koopman, 2001; Berends, 2001).
3. Selectief oplossen van slecht oplosbare metaalzouten uit een mengsel van zouten in een slurrie, met behulp van vloeibare membraan-extractie (Breembroek, 1997).

Volgens Geert Jan Witkamp is ionenwisseling ook toepasbaar op slurries zoals getest is door Koopman (2001). Daardoor zou ionenwisseling ook op de slibstroom en de vliegasstroom na oplossen in zoutzuur (fosfaatterugwinning) kunnen worden gebruikt. Er is veel ervaring en expertise op het gebied van ionenwisseling dit zou een goede selectie zijn. Door gebruik te maken van verschillende dragers, kunnen verschillende metalen teruggewonnen worden. Deze technologie richt zich wel alleen op de opgeloste metalen en de metalen die door rekristallisatie vrijkomen (ook de gipsfase werd gereinigd door simultane rekristallisatie) waardoor de gebonden metalen waarschijnlijk gemist gaan worden. RWZI effluent en in zoutzuur opgelost as bevat in ieder geval naar verwachting veel opgeloste metalen. Een techniek voor de niet opgeloste metalen kan gericht zijn op andere fysische technieken. Daarnaast zou het Inashco proces wat nu toegepast wordt op bodemas, een mogelijkheid zijn voor de behandeling van vliegas.

4 Conclusie

4.1 Metalen in Nederland

Uit deze studie naar het terugwinpotentieel van metalen uit de afvalwaterketen blijkt dat er in Nederland en wereldwijd weinig gegevens zijn. De acht Bgm metalen zijn in zekere mate bekend als gevolg van een meetverplichting uit het verleden. Voor zeldzame aardmetalen zijn er niet tot nauwelijks gegevens voorhanden. Er is onder de aangeleverde data één uitgevoerde analyse van vlieggas beschikbaar met gehalten (en vrachten) van zeldzame aardmetalen en andere interessante *niet* Bgm metalen. De meetgegevens die wel beschikbaar zijn, geven een indicatie over het gehalte en de vracht van metalen in het in- en effluent van RWZI's, ontwaterd en vergist surplusslib en vlieggas. Deze data geven geen indicatie over de speciatie waarin het metaal zich bevindt. De zogenoemde speciatie van het metaal waar de verwijdering en extractie van metalen vanaf hangt, is in grote mate nog onbekend. Dit geldt voor alle onderzochte stromen.

De gevonden vrachten metalen in verschillende bronnen (literatuur) komen veelal overeen met de data die door projectpartners zijn aangeleverd, vooral voor Cu en Zn. In Nederland potentieel beschikbare vrachten boven de 1000 kg, zijn gemeten voor koper, cerium, chroom, lanthanum, lood, nikkel, gallium, tin, wolfram en zink.

Omdat veel zeldzame aardmetalen niet zijn gemeten in het effluent, is het potentieel van deze metalen in de waterfractie niet bekend. Er zijn wel waardes gevonden in de literatuur waarbij zeldzame aardmetalen aanwezig waren in de waterfractie en daarom kan geconcludeerd worden dat er een potentiële economische waarde is.

4.2 Terugwinpotentieel van metalen

Het terugwinpotentieel van metalen kan worden gebaseerd op de prijs die het metaal opbrengt en de hoeveelheid die teruggewonnen kan worden. De metaalprijs hangt af van de afzetmarkt en bijkomende factoren die een metaal schaars en/of gewild maken. Voorbeelden van deze factoren zijn geologie, politiek, schaarste en techniek. De hoeveelheid die teruggewonnen kan worden hangt af van de speciatie van het metaal en de technologie die gebruikt wordt om het metaal terug te winnen.

Uit de literatuur blijkt dat koper, gallium, palladium, zilver en goud grote potentie hebben door de marktprijs. Dit wordt bevestigd door verscheidene analyses die zijn uit gevoerd over de hele wereld. Vanuit de prijsindicatie weergegeven in tabel 2-18 kan vastgesteld worden dat goud en palladium een grote potentiële terugwinwaarde uit het vlieggas hebben. De bedragen liggen tussen de 3,5 en 6 miljoen euro. Deze waardebepalingen zijn echter alleen de potentiële opbrengsten en dus nog zonder terugwinkosten en waarbij de totale gehalten terug gewonnen kunnen worden. Dus zonder rekening houdend met verschillende speciaties van goud en palladium.

Vanuit verscheidende literatuur bronnen kan geconcludeerd worden dat de gemeten concentraties van metalen sterk kunnen variëren en worden beïnvloed door bijvoorbeeld de locatie, door seizoensinvloeden en door veranderingen in het gebruik in de loop der jaren. De meeste literatuurstudies zijn gericht op zware metalen en hiervan is zink het meeste geanalyseerd. Om het terugwinpotentieel goed in te kunnen schatten, is het van belang te weten in welke stroom het metaal zich bevindt en in welke speciatie. Aangezien het

terugwinpotentieel voor zware/aard metalen sterk afhankelijk is van verschillende factoren, kan een uitgebreid meetprogramma meer informatie over het potentieel geven.

4.3 Technologie voor metaalterugwinning

Er zijn verscheidene technieken op de markt beschikbaar die het verwijderen van metalen mogelijk maken. De meeste onderzoeken zijn echter gericht op het verwijderen van metalen en niet op het terugwinnen hiervan. Uit de vergelijking van technologieën in Hoofdstuk 3 (weergegeven in Tabel 3-1) blijkt dat er een grote hoeveelheid technologieën toepasbaar is op verscheidende speciaties (opgelost als kation, verbonden aan organisch materiaal en verbonden aan anorganisch materiaal). Uit Tabel 3-1 blijkt ook dat de technologieën die geschikt zijn voor het terugwinnen van metalen uit de waterfractie, niet (altijd) toepasbaar zijn voor de slib- en vliegfracatie. Hetzelfde geldt voor de speciatie van de metalen, de potentie van technologie hangt hier sterk vanaf.

Uit de technologieën analyse is gebleken dat er enkele technologieën zijn die potentie hebben om toe te passen voor verwijdering en terugwinning van metalen, onder andere omdat ze kunnen worden toegepast op verschillende stromen (water-, slib- en vliegfracatie). Elektrokinetische technologie kan worden toegepast op verschillende stromen en verschillende speciaties van metalen. Ook ionenwisseling kan toegepast worden in de verschillende stromen, maar alleen op de opgeloste speciatie. Uit eerder onderzoek is gebleken dat ionenwisseling om kan gaan met slurries, zodat het waarschijnlijk kan worden gebruikt bij slib en in zoutzuur opgelost vlieggas voor verwijdering en/of terugwinning van metalen. Ionenwisseling wordt derhalve gezien als potentieel breed toepasbare technologie wat betreft de opgeloste speciatie van metalen. Doordat er verschillende ionenwisselaars gekozen kunnen worden, kunnen verschillende metalen teruggewonnen worden. Voor de gebonden metalen zal een andere technologie gekozen moeten worden, welke gericht kan zijn op (andere) fysische technologieën, of op de bestaande technologie van bijvoorbeeld Inashco of Elemetal.

5 Aanbevelingen

Om duidelijker in kaart te brengen wat het terugwinpotentieel is van de verschillende metalen in de aanwezige stromen, is het nodig om metingen te verrichten. Wanneer er meer inzicht is in de speciatie van de metalen en in welke stroom deze zich bevindt, kan een realistischer beeld gecreëerd worden van de maximale concentraties die teruggewonnen kunnen worden. Het wordt daarom aanbevolen om een meetprogramma uit te voeren op de verschillende stromen (water, slib en as) om de concentraties en speciaties van aanwezige metalen te meten.

Wanneer er gekozen wordt om de metalen in de waterfractie terug te winnen, valt het grootste potentieel te halen in de influent stroom omdat hier hogere concentraties in zitten dan in het effluent. Zelfs de effluent van de primaire bezinker heeft lagere concentraties van metalen in de waterstroom dan het ruwe influent. Hierbij is het van belang om te weten in welke speciatie het metaal zich bevindt. Hierbij moet wel rekening gehouden worden met slib of andere deeltjes die de verwijdering kunnen beïnvloeden.

De technologie ionenwisseling wordt het meest kansrijk geacht naar aanleiding van het literatuuronderzoek en de expert judgement. Hierbij kunnen de water-, slib- en vliegastroom behandeld worden. Omdat dit alleen de fractie metalen betreft die opgelost is, zal een andere technologie voor de verbonden metalen onderzocht moeten worden. Wanneer de speciatie van het metaal tijdens de behandeling met ionenwisseling of een andere technologie ook onderzocht wordt, kan meer inzicht verkregen worden in de manier waarop het metaal zich in de stroom bevindt en wat voor effect de technologie heeft.

Mochten de waterschappen actief koolfiltratie overwegen als vierde zuiveringsstap toe te gaan passen op de RWZI, dan kan de metaalverwijdering separaat door metingen worden vastgesteld. Dit om de mogelijkheden van terugwinning te onderzoeken. Er moet hierbij wel rekening gehouden worden dat alleen het opgeloste metaal zich zou kunnen binden aan het actief kool. Daarnaast moet actief kool wel beschouwd worden als een tussenstap voor metalen terugwinning omdat er nog een extractie stap moet volgen.

In 2018 gaat er fosfaat teruggewonnen worden door EcoPhos uit de vliegast van de slibverbranding van SNB en HVC. In dit proces wordt vliegast opgelost in zoutzuur. Hierdoor zullen ook de metalen aanwezig in het vliegast naar de zoutzuuroplossing gaan. Aangezien dit een geconcentreerde stroom met metalen oplevert, is het van belang dit mee te nemen in de technologiekeuze. Een eerste verwijderingsstap heeft dan immers al plaatsgevonden; er hoeft alleen een extractiestap te volgen. Ionenwisseling is een potentieel geschikte technologie voor extractie van metalen uit deze stroom. Ook moet in acht worden genomen dat veel zeldzame aardmetalen niet of nauwelijks in de vliegastroute voorkomen maar zich vermoedelijk in de water- en slibfractie bevinden. Waarom bepaalde metalen niet in vliegast maar wel in het ontwaterd slib worden gemeten is nog onbekend. Daarom is nader onderzoek naar alle stromen van belang, waarmee dan een massabalans van metalen in de afvalwaterzuivering en slib-eindverwerking kan worden opgesteld. Gedeeltelijke verwijdering en terugwinning van metalen (m.n. Cu en Zn) uit vergist en ontwaterd surplusslib, kan ervoor zorgen dat deze bron van nutriënten en organische stof weer geschikt wordt voor een landbouwkundige toepassing.

Kort samengevat:

- Onderzoek door middel van een meetprogramma de speciatie van metalen in de water-, slib-, en de asstroom van de slibverbranding, gericht op in ieder geval de metalen koper, goud, palladium en zink;
- Onderzoek het gehalte van in ieder geval koper, goud, palladium en zink; metalen die aanwezig zijn in de zoutzuuroplossing die ontstaat bij de fosfaatterugwinning uit vliegass;
- Verricht meer metingen in de water-, slib- en asstroom naar zeldzame aardmetalen voor betere data die inzicht geeft in locatie, tijd en stroom (massabalansen);
- Onderzoek via laboratoriumexperimenten de mogelijkheden van ionenwisselaars voor de verwijdering van metalen uit de drie stromen;
- Onderzoek of het proces van bijvoorbeeld Inashco of Elemetal ook op vliegass toegepast kan worden;
- Onderzoek de potentie voor metaalverwijdering indien waterschappen besluiten tot toepassing van actief-kool-filtratie als vierde zuiveringstrap voor verwijdering van medicijnresten.

Referenties

Websites

http://ec.europa.eu/enterprise/policies/raw-materials/files/docs/report-b_en.pdf

<http://www.emissieregistratie.nl/erpubliek/erpub/wsn/default.aspx>

<http://www.imagroep.nl/PDF/KK.pdf>

<http://www.infomil.nl/onderwerpen/integrale/activiteitenbesluit/branches-0/rubber/overslaan-bulk/bodemvoorschriften/inert-inert-0/>

http://wetten.overheid.nl/BWBR0022762/volledig/geldigheidsdatum_04-02-2016#Hoofdstuk3_Afdeling30

<http://zinkprijs.net/>

<http://statline.cbs.nl/Statweb/publication/?DM=SLNL&PA=81974NED&D1=0-1&D2=0-3&D3=8-9,288,309&D4=77,90,103,116,129,I&VW=T>

<http://statline.cbs.nl/Statweb/publication/?DM=SLNL&PA=71476ned&D1=37-49&D2=a&D3=l&VW=T>

<http://statline.cbs.nl/Statweb/publication/?DM=SLNL&PA=71476ned&D1=37-49,58-82&D2=a&D3=a&HDR=T&STB=G1,G2&VW=T>

<http://nl.investing.com/commodities/real-time-futures-noteringen>

<https://www.goudstandaard.com/koersgrafiek>

<http://charts.kitco.com/KitcoCharts/index.jsp?Symbol=COPPER&Currency=USD&multiCurrency=false&langId=EN&period=786240000>

<http://www.kennislink.nl/publicaties/zeldzame-aardelementen>

Literatuur

Álvarez, E.A., Mochón, M.C., Jiménez Sánchez, J.C., Ternero Rodríguez, M. (2002) Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants. *Chemosphere*, 47, 765-775.

Berends, A.M. (2001) Development of supported liquid membrane extraction processes for slurry treatment. PhD thesis, Technische Universiteit Delft.

Breembroek, G.R.M. (1997) Emulsion and supported liquid membrane extraction of copper and cadmium. PhD thesis, Technische Universiteit Delft.

Chanpiwata, P., Sthiannopkaob, S., Kim, K.-W. (2010) Metal content variation in wastewater and biosludge from Bangkok's central wastewater treatment plants. *Microchemical Journal*, 326-332.

Chen, M., Li, X.-m., Yang, O., Zeng, G.-m., Zhang, Y., Liao, D.-x., Liu, J.-j., Hu, J.-m., Guo, L. (2008) Total concentrations and speciation of heavy metals in municipal sludge from Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in middle-south region of China. *Journal of Hazardous Materials*, 160, 324-329.

Eriksson, J. (2001) Concentrations of 61 trace elements in sewage sludge, farmyard manure, mineral fertiliser, precipitation and in oil end crops (page 25-26), Uppsala Sweden.

Karvelas, M., Katsoyiannis, A., Samara, C. (2003) Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process. *Chemosphere*, 53, 1201-1210.

Kersch, C. (2003) *Supercritical Fluid Extraction of Metals from Contaminated Solid Matrices*. Technische Universiteit Delft

Kim, S.-O., Moon, S.-H., Kim, K.-W., Yun, S.-T. (2002) Pilot scale study on the ex situ electrokinetic removal of heavy metals from municipal wastewater sludges. *Water Research*, 36, 4765-4774.

Koopman, C. (2001) Purification of gypsum from phosphoric acid production by recrystallization with simultaneous extraction. PhD thesis, Technische Universiteit Delft.

Lasheen, M.R., Ammar, N.S. (2009) Assessment of metals speciation in sewage sludge and stabilized sludge from different Wastewater Treatment Plants, Greater Cairo, Egypt. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 740-749.

Stumm, W., Morgan, J.J. (1996) *Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters*. John Wiley & Sons, 3rd Edition, New York, NY, the United States of America.

Üstün, G.E. (2009) Occurrence and removal of metals in urban wastewater treatment plants. *Journal of Hazardous Materials*, 172, 833-838.

Westerhoff, P., Lee, S., Yang, Y., Gordon, G.W., Hristovski, K., Halden, R.U., Herckes, P. (2015) Characterization, recovery opportunities, and valuation of metals in municipal sludges from U.S. wastewater treatment plants nationwide, *Environmental Science & Technology*, 49, 9479-9488.

Zhang, F.-S., Yamasaki, S., Kimura, K. (2001) Rare earth element content in various waste ashes and the potential risk to Japanese soils. *Environment International*, 27, 393-398.

Overig

Bauerlein, et. al. (2015) Nanoparticles – update on particle measurements and monitoring. Interne presentatie KWR, Nieuwegein 15 februari 2016.

Marvelde, te. J. (2016) Memo voor KWR over zeldzame metalen, HVC.

Watson et.al (2014) Database 1990-2014 Metalen in effluent van rwzi's in Nederland,
Exceldatabase

Bijlage I Concentratie metalen in de diversie stromen

Bijlage II Overview technologies for metal recovery

The research on metals present in wastewater has mainly been focused on heavy metals as these prohibited the re-use of digested sludge in agriculture. Heavy metal uptake by sludge particulates is a physical-chemical process that is not significantly affected by biological activity. However, it is significantly affected by pH and dissolved organic matter (DOM) (Wang et al., 1995). The influence of DOM can be considered a result from a competition for metal ions between DOM and sludge solids. Results show that copper(II) uptake is more affected by the presence of DOM than is nickel(II) and that copper(II) is more favorably taken up than nickel(II).

The removal and/or recovery and/or extraction of metals depends on their speciation. One speciation of a metal can be soluble while the other speciation is insoluble, for example chromium (III) is mostly present in particular form and adsorbed to particles while chromium (VI) occurs in dissolved form (Stumm & Morgan, 1996). Therefore, additional fractions of the metal are measured in some articles as the total concentrations cannot always be recovered using the same technique. These different fractions can be soluble/exchangeable, reducible, oxidizable and residual fraction. Additionally, the fractions can also be divided over exchangeable fraction; carbonated fraction; Fe/Mn oxide fraction; organic/sulfide fraction; and residual fraction. This division enhances the estimation of recovery potential as not all fractions can be recovered easily.

In order to recover metals, two different steps should be undertaken. Firstly, the metals should be non-selective concentrated and then removed from the wastewater and/or activated sludge. Secondly, the removed metals should be concentrated in preferably a pure form. Ideally, these steps would be performed at the same time. However, most technologies focus on the removal step. The most common methods of metal recovery are mentioned in the following table:

TABLE 1 OVERVIEW OF COMMON METHODS FOR METAL RECOVERY (WANG & REN, 2014).

Category	Methods
Physical	Membrane filtration (ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF), reverse osmosis (RO) and electrodialysis (ED)); Ion exchange; Ion flotation; Adsorption;
Chemical	Precipitation; Cementation; Electroextraction (EE); Electrocoagulation (EC); Photocatalysis; Membrane electrolysis (ME);
Biological	Biosorption; Bioremediation

Advantages of physico-chemical treatment technologies are: the capability to deal with variable input loads and flows; as well as low space requirement and installation costs. However, disadvantages are high operational costs due to the chemicals used, high-energy consumption and handling costs for sludge disposal. If the chemical costs can be reduced by utilizing low-cost adsorbents and a feasible sludge disposal can be maintained, the physico-chemical treatment has been found to be the most suitable treatment for inorganic effluents (Barakat, 2011). An overview of different physico-chemical treatment technologies with their advantages and disadvantages is given in Table 2.

TABLE 2 OVERVIEW OF PHYSICO-CHEMICAL TREATMENT TECHNOLOGIES WITH ADVANTAGES AND DISADVANTAGES (BARAKAT, 2011).

#	Treatment method	Advantages	Disadvantages	References
1	Chemical precipitation	Low capital cost, simple operation	Sludge generation, extra operational cost for sludge disposal	Kurniawan et al. (2006)
2	Adsorption with new adsorbents	Low-cost, easy operating conditions, having wide pH range, high metal-binding capacities	Low selectivity, production of waste products	Babel and Kurniawan (2003); Aklil et al. (2004)
3	Membrane filtration	Small space requirement, low pressure, high separation selectivity	High operational cost due to membrane fouling	Kurniawan et al. (2006)
4	Electrodialysis	High separation selectivity	High operational cost due to membrane fouling and energy consumption	Mohammadi et al. (2005)
5	Photocatalysis	Removal of metals and organic pollutant simultaneously, less harmful by-products	Long duration time, limited applications	Barakat et al. (2004); Kajitvichyanukula et al. (2005)

The technologies found in literature that recover/remove metals from wastewater or sludge are mentioned in Table 3. The advantages and disadvantages mentioned in the articles are also stated in the table. This overview is by all means not complete. Most likely there are technologies developed that are not mentioned in the table, as well as advantages and disadvantages of the technologies.

TABLE 3 OVERVIEW OF TECHNOLOGIES FOR METAL RECOVERY/REMOVAL FROM WASTEWATER OR SLUDGE.

Technology	Description	Advantage	Disadvantage	Example	More research
Chemical precipitation	After pH adjustment to the basic conditions (pH 11), the dissolved metal ions are converted to the insoluble solid phase via a chemical reaction with a precipitant agent such as lime	simplicity of the process, inexpensive equipment requirement, and convenient and safe operations,	Need for large quantities of chemical additives. Excessive sludge production the increasing cost of sludge disposal, slow metal precipitation, poor settling, aggregation of metal precipitates, the long-term environmental impacts of sludge disposal (Kurniawan, 2006)	Lime precipitation for Zn(II), Cd(II), Mn(II) (Kurniawan, 2006)	
Chemical coagulation	Principally, the coagulation process destabilizes colloidal particles by adding a coagulant and results. In sedimentation. To increase the particle size, coagulation is followed by the flocculation of the unstable particles into bulky flocules. The general approach for this technique includes pH adjustment and involves the addition of ferric/alum salts as the coagulant to overcome the repulsive forces between particles. (Kurniawan, 2006)	Improved sludge settling, dewatering characteristics, bacterial inactivation capability, sludge stability are reported to be the major advantages of lime-based coagulation	high operational cost due to large quantities of chemicals increased sludge production <i>(for electro- coagulation: further purification is impossible as metallic hydroxides are formed)</i> (Kurniawan, 2006)		
Flotation (Kurniawan, 2006)	Flotation is employed to separate solids or dispersed liquids from a	Can be used to treat concentration of less		Low cost materials such as zeolite and chabazite have	

<p>Bioelectrochemical technology (Wang & Ren, 2014)</p>	<p>liquid phase using bubble attachment. The attached particles are separated from the suspension of heavy metal by the bubble rise. (Kurniawan, 2006)</p> <p>Bioelectrochemical system (BES) is a platform technology that employs microorganisms to convert the chemical energy stored in biodegradable materials to electric current and chemicals.</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Direct reduction of metals on an abiotic cathode which is thermodynamically favorable 2. Requires an external power supply to force the electrons travel from the anode to the abiotic cathode, so metals with lower redox potentials than the anode potentials can be reduced 3. associated with microbial reduction of metal oxides on a cathode 4. microbially assisted metal reduction with a poised potential (combination of 2 and 3) 	<p>than 50 mg/L. better removal of small particles, shorter hydraulic retention times and low cost</p> <p>flexible platform for both oxidation and reduction reaction oriented processes</p> <p>low energy</p>		<p>been found to be effective collectors with removal efficiency of higher than 95% for an initial metal concentration ranging from 60 to 500 mg/L</p>	<p>Application to real wastewater and large scale.</p> <p>Selectivity should be applied</p> <p>Metal recovery yield should be increased</p> <p>Low catholyte pH is used.</p> <p>Actual recovery from electrode not often done.</p>
---	--	--	--	--	--

<p>Electrokinetic technique (Kim et al., 2002)</p>	<p>The electrokinetic technique needs a low-level direct current of the order of mA/cm² between electrodes to remove contaminants. A low-level direct current results in physicochemical changes in the applied media, leading to species transport by coupled mechanisms, such as, electromigration, electroosmosis, electrophoresis and electrolysis of water. The electrolysis of water produces hydrogen ions in the anode compartment, which causes an acid front to migrate through the porous media. This, in turn, causes contaminants to be desorbed and/or dissociated, and results in an initiation of electromigration, i.e., the transport of ions and polar molecules under the influence of the applied electric field. The applied electrical potential gradient also leads to the process known as electroosmosis, i.e., the flow of an ionic liquid under the action of an applied electric field</p>	<p>High efficiency Time effectiveness Low operational costs Applicable to wide range of contaminant types</p>		<p>Cd, Cr, Cu and Pb recoveries from anaerobically digested sludges before and after the dewatering process.</p>	
--	--	---	--	--	--

<p>Electrodialysis (Kurniawan, 2006)</p>	<p>relative to a charged surface. Electromigration and electroosmosis are the most important mechanisms in the electrokinetic removal of contaminants from sludges and soils. The movement of charged particles to the oppositely charged electrode is also known as electrophoresis.</p> <p>Electrodialysis is a membrane separation in which ionized species in the solution are passed through an ion exchange membrane by applying an electric potential. When a solution containing ionic species passes through the cell compartments, the anions migrate toward the anode and the cations toward the cathode, crossing the anionexchange and cation-exchange membranes</p>	<p>ability to produce a highly concentrated stream for recovery and the rejection of undesirable impurities from water</p>	<p>The literature review above indicates that ED cannot effectively treat inorganic effluent with a metal concentration higher than 1000 mg/L, thus suggesting that ED is more suitable for a metal concentration of less than 20 mg/L. requires clean feed, careful operation, periodic maintenance to prevent any damages to the stack</p>		
<p>Membrane electrolysis (Kurniawan, 2006)</p>	<p>Membrane electrolysis, a chemical process driven by an electrolytic potential, can also be applied to remove metallic impurities from metal finishing wastewater.</p>	<p>Unlike ED, ME can be employed to treat plating wastewater with a metal concentration of higher than 2000 mg/L or less than 10 mg/L.</p>	<p>The major drawback of ME is its high energy consumption.</p>		
<p>Electrochemical</p>	<p>electrical potential has been</p>	<p>can work at either acidic</p>	<p>inorganic effluent with a metal</p>		

<p>precipitation (Kurniawan, 2006)</p>	<p>utilized to modify the conventional chemical precipitation</p>	<p>or in basic conditions</p>	<p>concentration higher than 2000 mg/L</p>		
<p>Ion exchange (Kurniawan, 2006)</p>	<p>In ion exchange, a reversible interchange of ions between the solid and liquid phases occurs, where an insoluble substance (resin) removes ions from an electrolytic solution and releases other ions of like charge in a chemically equivalent amount without any structural change of the resin. After separating the loaded resin, the metal is recovered in a more concentrated form by elution with suitable reagents.</p>	<p>Does not present any sludge disposal problem, compared to chemical precipitation. Its convenience for fieldwork since the required equipment is portable, the speciation results are reliable and the experiments can be done quickly. Resins also have certain ligands that can selectively bond with certain metal cations, making ion exchange easy to use and less time-consuming</p>	<p>Appropriate pretreatment systems for secondary effluent such as the removal of suspended solids from wastewater are required. According to Geert-Jan Witkamp, there are ion exchangers available that are capable of dealing with suspended solids. In addition, suitable ion exchanger resins are not available for all heavy metals, the capital and operational cost is high</p>	<p>In general, ion exchange is effective to treat inorganic effluent with a metal concentration of less than 10 mg/L, or in the range of 10–100 mg/L, or even higher than 100 mg/L. Depending on the characteristics of the ion exchanger, heavy metal removal by ion exchange works effectively in acidic conditions with pH ranging from 2 to 6. Among the ion-exchangers, low-cost material such as clinoptilolite can give a comparable metal removal (90%) to commercial resins such as IRN77 and SKN1 (100%) for the same Cr(III) concentration of 100 mg/L</p>	<p>Development of more effective binding of the molecules</p>
<p>Membrane technology (Kurniawan, 2006)</p>	<p>Depending on the membrane, different metals can be removed</p>	<p>UF: lower driving force and a smaller space requirement due to its high packing density RO: The other advantages of using RO include a high water</p>	<p>High energy usage Fouling RO: Any cations such as Cd(II) and Cu(II) present in the contaminated wastewater promote membrane fouling, which might be irreversible and</p>	<p>Depending on the membrane characteristics, UF can achieve more than 90% of removal efficiency with a metal concentration ranging from 10 to 112 mg/L at pH ranging from 5 to 9.5 and at</p>	<p>NF is less researched than UF and RO It is important to note that the selection of the appropriate membrane depends on a number of</p>

<p>Liquid membrane technology (Breembroek, 1997)</p>		<p>flux rate, high salt rejection, resistance to biological attack, mechanical strength, chemical stability and the ability to withstand high temperatures</p> <p>high driving force, so very low levels achievable</p>	<p>need to be stabilized. High energy consumption, the scaling of CaCO₃ or CaSO₄ and the need for experienced personnel to run the process</p> <p>Needs to be stabilized</p>	<p>2-5 bar of pressure. In general, NF membrane can treat inorganic effluent with a metal concentration of 2000 mg/L. Depending on the membrane characteristics, NF can effectively remove metal at a wide pH range of 3-8 and at pressure of 3-4 bar. In general, compared to UF and NF, RO is more effective for heavy metal removal from inorganic solution, as indicated by the rejection percentage of over 97% with a metal concentration ranging from 21 to 200 mg/L. Depending on the characteristics of the membrane such as the porosity, material, hydrophilicity, thickness, roughness and charge of the membrane, RO works effectively at a wide pH range of 3-11 and at 4.5-15 bar of pressure</p> <p>Extraction of Zn, Cd from water</p>	<p>factors such as the characteristics of the wastewater, the nature and concentration of materials present in the wastewater, pH and temperature. In addition, the membranes should be compatible with the feeding solution and cleaning agents to minimize surface fouling</p> <p>Development of very robust membranes and optimization of carrier</p>
--	--	---	--	---	--

<p>Adsorption</p> <p>Biosorption Dodson et al., 2015</p> <p>Gadd 2008</p>	<p>Adsorption is a mass transfer process by which a substance is transferred from the liquid phase to the surface of a solid, and becomes bound by physical and/or chemical interactions</p> <p>Removal or binding of substances from solution by non-living bio-derived materials.</p> <p>Metal recovery and biosorbent recovery through acid washing.</p>	<p>Applicable for dilute solutions</p>	<p>Not selective</p> <p>Biosorptive processes have been regarded simply as pseudo-ion-exchange processes where the metal/radionuclide species is exchanged for a counterion attached to the biomass.</p> <p>Biosorption, in contrast, may involve more than one functional group on the biomass, and is often non-selective meaning that application to metal mixtures (a common occurrence in waste streams) would be problematic. As ion-exchange resins can be synthesized to have only one metalbinding functional group of high affinity, they are much more predictable for a given</p>	<p>With simulated ww:</p> <ul style="list-style-type: none"> • Silk sericin for selective Au adsorption • Chitosan for selective Pd adsorption 	<p>modules</p> <p>Into nature of metals present in the streams and the structure of the metal on the surface of the biosorbents</p>
---	---	--	---	--	---

Barakat (2011)	In general, there are three main steps involved in pollutant sorption onto solid sorbent: (i) the transport of the pollutant from the bulk solution to the sorbent surface; (ii) adsorption on the particle surface; and (iii) transport within the sorbent particle.		metal ion, and are more suitable for selective recovery of target substances. The lack of specificity and lower robustness of biomass-based systems compared with ion exchange resins are often cited as major reasons limiting biosorption commercialization.	Among the most frequently studied natural zeolites, clinoptilolite was shown to have high selectivity for certain heavy metal ions such as Pb(II), Cd(II), Zn(II), and Cu(II). Industrial by-products such as fly ash, waste iron, iron slags, hydrous titanium oxide, can be chemically modified to enhance its removal performance for metal removal from wastewater. Removal of heavy metals from industrial effluent has been focused on the use of agricultural by-products as adsorbents.	
----------------	---	--	--	---	--

<p>Cleanwater/Milwaukee, 2011</p> <p>Pyro- or hydrometallurgical</p>	<p>Metal extraction from the ash of combusted biomass</p>		<p>Hydro: inhibited by the presence of organic compounds and a pre-treatment step, to remove or destroy organics, is generally required.</p> <p>Pyro: suffers from lack of controllability, demanding</p>	<p>Biopolymers are industrially attractive because they are, capable of lowering transition metal ion concentrations to sub-part per billion concentrations, widely available, and environmentally safe. Another attractive feature of biopolymers is that they possess a number of different functional groups, such as hydroxyls and amines, which increase the efficiency of metal ion uptake and the maximum chemical loading possibility.</p> <p>het verwijderen van zware metalen in ionische vorm uit afvalwater door adsorptie aan een adsorbens gemaakt van zeewier.</p>	
--	---	--	---	---	--

<p>Bioleaching Krebs et al., 1997</p>	<p>Based on ability of microorganisms to transform solid compounds resulting in soluble and extractable elements which can be recovered. Applying bioleaching processes, it is possible to obtain metals from natural ores and industrial residues which cannot be handled with conventional techniques.</p>	<p>Low cost and low energy level compared with conventional thermal solid waste treatment techniques. ^ leaching agents are produced in situ (no need for transportation) ^ formation of a micro-climate around particles with elevated concentrations of leaching agents ^ microbial selectivity depending on strain used and leaching conditions ^ increase in leaching efficiency ^ excretion of surfactants ^ low energy demand ^ no emission of gaseous pollutants</p>	<p>extremely high temperatures Long reaction times Depends on climate Heavy metal toxicity to microorganisms Potential of acid leaks</p>	<p>Sewage sludge – heavy metals- Thiobacili</p>	
<p>Photocatalysis (Barakat, 2011)</p>	<p>This photocatalytic process was achieved for rapid and efficient destruction of environmental pollutants. Upon illumination of semiconductor- electrolyte</p>			<p>Results revealed that free copper (102 M) was completely removed in 3 h. The co-existence of Cu(II) and CN enhanced the removal</p>	

<p>Supercritical fluid extraction (Kersch, 2003)</p>	<p>interface with light energy greater than the semiconductor band gap, electron-hole pairs ($e/h+$) are formed in the conduction and the valence band of the semiconductor, respectively</p> <p>Separation of one component from the other by using a supercritical fluid as the extracting solvent. The selection of the ligand is a key parameter in determining the effectiveness of the extraction process. The ligand forms a complex with the metal in order to achieve an electrically neutral complex.</p>	<p>CO_2 is a benign and cheap solvent. No expensive drying is needed. Easily controllable by density via pressure and temperature. Ligand chosen can be selective for specific metals.</p>		<p>efficiency of both CN and copper; the removal (%) increased with increase of Cu:CN molar ratio reaching a complete removal for both copper and cyanide at a ratio of 10:1</p> <p>Applied to fly ash and sand. Zn^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+} and Cr^{3+} are recovered.</p>	
--	--	---	--	---	--

Barakat, M.A. (2011) New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arabian Journal of Chemistry*, 4, 361-377.

Breembroek, G.R.M. (1997) Emulsion and supported liquid membrane extraction of copper and cadmium. PhD thesis, Technische Universiteit Delft.

Dodson, J.R., Parker, H.L., García, A.M., Hicken, A., Asemave, K., Farmer, T.J., He, H., Clark, J.H., Hunt, A.J. (2015) Bio-derived materials as a green route for precious & critical metal recovery and re-use. *Green Chemistry*, 15, 1951-1965.

Gadd, G.M. (2008) Biosorption: critical review of scientific rationale, environmental importance and significance for pollution treatment. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 84, 13-28.

Kersch, C. (2003) Supercritical Fluid Extraction of metals from contaminated solid matrices, PhD Thesis, Technical University of Delft, the Netherlands.

Kim, S.-O., Moon, S.-H., Kim, K.-W., Yun, S.-T. (2002) Pilot scale study on the ex situ electrokinetic removal of heavy metals from municipal wastewater sludges. *Water Research*, 36, 4765-4774.

Krebs, W., Brombacher, C., Bosshard, P.P., Bachofen, R., Brandl, H. (1997) Microbial recovery of metals from solids. *FEMS Microbiology Reviews*, 20, 605-617.

Kurniawan, T.A., Chan, G.Y.S., Lo, W.-H., Babel, S. (2006) Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals. *Chemical Engineering Journal*, 118, 83-98.

Stumm, W., Morgan, J.J. (1996) Aquatic chemistry, chemical equilibria and rates in natural waters. John Wiley & Sons, 3rd Edition, New York, NY, the United States of America.

Wang, J., Huang, C.P., Allen, H.E., Poesponegoro, I., Poesponegoro, H., Takiyama, L.R. (1995) Effects of dissolved organic matter and pH on heavy metal uptake by sludge particulates exemplified by copper(II) and nickel(II): Three-variable model. *Water Environment Research*, 71 (2) 139-147.

Wang, H., Ren, Z.J. (2014) Bioelectrochemical metal recovery from wastewater: A review. *Water Research*, 66, 219-232.

