

KWR 2018.019 | April 2018

Terugwinnen van metalen uit water, slib en vliegas

Monitoringsresultaten en potentie

Terugwinnen van metalen uit water, slib en vliegas

Monitoringsresultaten en potentie

KWR 2018.019 | April 2018

Opdrachtnummer

401507

Projectmanager

Luc Palmen

Opdrachtgever

TKI Watertechnologie

Kwaliteitsborgers

Frank Oesterholt, Emile Cornelissen

Auteurs

Kees Roest, Edwin de Buijzer, Luc Palmen

Verzonden aan

Contactpersonen bij de samenwerkingspartners:
Waterschapsbedrijf Limburg, Waterschap Vallei en
Veluwe, Waterschap Rijn en IJssel, Oasen, HVC, GMB,
Hoogheemraadschap van Delfland,
Hoogheemraadschap van Rijnland,
Hoogheemraadschap van Schieland en de
Krimpenerwaard, Waterschap Hollandse Delta,
Waterschap Rivierenland.

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

Jaar van publicatie
2018

Meer informatie

Dr. Ing. Kees Roest
T +31 (0)30 606 95 31
E kees.roest@kwrwater.nl

Postbus 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 Watercycle
Research
Institute

KWR 2018.019 | April 2018 © KWR

Alle rechten voorbehouden.
Niets uit deze uitgave mag worden veelevoudigd,
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.

Samenvatting

De circulaire economie is ook voor de waterketen en slib-eindverwerking steeds belangrijker. Uit eerder onderzoek van KWR 'Terugwinnen zware metalen en zeldzame aardmetalen uit afvalwater en slib-eindverwerking' (KWR 2016.021) is gebleken dat er kansen zijn voor het terugwinnen van (schaarse) zware metalen en aardmetalen. Verwijdering van metalen leidt bovendien tot verbetering van de kwaliteit van het water, slib en de asrest, en daarmee potentieel tot nieuwe afzetmogelijkheden voor die stromen.

Bij aanvang van dit onderzoek was nog veel onbekend over vracht en concentratie¹ in combinatie met speciatie (verschijningsvorm) van metalen in de water- en slibverwerkingsketen. De ontwikkelde methode van monstervoorbehandeling en meten op basis van inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) is gepubliceerd in het KWR-rapport 'Terugwinnen van metalen uit water, slib en vliegias: ICP-MS methodeontwikkeling' (KWR 2017.066).

In deze fase van het onderzoek is in twee meetrondes onderzocht in welke concentratie en speciatie (totaal, opgelost/colloïdaal, residu) 66 elementen - waaronder zware, maar ook zeldzame (aard)metalen - voorkomen in de volgende stromen in de water- en slibverwerkingsketen. De stromen zijn gerubriceerd naar de positie in de keten.

- Ruw voedingswater (de bron voor het drinkwater), permeaat (het product) en membraanconcentraat van de reversed osmose proefinstallatie voor de productie van drinkwater in Kamerik.
- (Voorbezonken) influent (al dan niet gefiltreerd), effluent (al dan niet gefiltreerd), (ingedikt) primair slib, (ingedikt) secundair slib, toevoer naar de slibgisting, afvoer van de slibgisting, ontwaterd slib, centraat van de slibontwatering en de hulpstoffen PE en ijzerchloride van de RWZI's Amersfoort, Kralingseveer, Nieuwgraaf en Venlo.
- Vliegias dat overblijft bij de verbranding van zuiverings-slib bij HVC en compost van GMB.

Met de meetmethode ontwikkeld in fase 1 van dit onderzoek (KWR 2017.066) is voor 66 elementen (vooral metalen) van in totaal 33 stromen uit de drink- en afvalwaterketen en slib-eindverwerking in twee meetrondes de concentratie betrouwbaar en reproduceerbaar bepaald. Voor veel van de stromen was nog geen data beschikbaar over de aanwezige concentratie, speciatie (totaal, opgelost, residu) en vrachten van deze metalen in de waterketen en - in mindere mate - vliegias van de slibverbranding. Door dit onderzoek zijn deze nu voorhanden voor nadere studies gericht op terugwinning of verwijdering. De data staan in hoofdstuk 3 van deze rapportage vermeld.

Het blijkt dat alle 66 onderzochte elementen (met name metalen) in een of meerdere van de stromen aantoonbaar aanwezig zijn, dat wil zeggen boven de detectielimiet en rapportagegrens.

De concentratie metalen gemeten in de testfaciliteit van de drinkwaterproductielocatie zijn laag (merendeels < rapportagegrens), waardoor het verwijderen en zeker het terugwinnen van metalen uit deze stromen weinig zinvol is in verband met de geringe vrachten. Het is

¹ anders dan van de 8 metalen cadmium (Cd), chroom (Cr), koper (Cu), kwik (Hg), nikkel (Ni), lood (Pb), zink (Zn) en arseen (As), in verband met wet- en regelgeving (Bgm/Ubm en daarvoor BOOM)

gebleken dat reversed osmose als onderdeel van de drinkwaterbereiding effectief is (93% of meer) voor het verwijderen van de (gemeten) metalen, behalve voor borium en zink.

De concentraties metalen verschilt over de vier bemonsterde RWZI's:

- In geen van de vier onderzochte RWZI influenten is een dusdanig hoge concentratie (ten opzichte van het gemiddelde) van een specifiek metaal aangetroffen, dat het terugwinnen hiervan op die locatie kansrijker zou zijn.
- De metalen gemeten in het influent van de vier RWZI's in opgeloste/colloïdale vorm, in het droge stof (het residu) van het influent en voor het influent totaal vertonen eenzelfde soort beeld. Dit geldt grotendeels ook voor het effluent. Dit duidt erop dat de verdeling van de metalen over de fracties opgelost/colloïdaal en niet opgelost (residu) grotendeels locatie onafhankelijk is.
- Voor een aantal van de gemeten metalen (bijvoorbeeld lithium, borium en lood) ligt de concentratie in de opgeloste/colloïdale vorm in het influent in eenzelfde orde van grootte als de concentratie gemeten in het effluent in de opgeloste/colloïdale vorm. Deze metalen in de opgeloste/colloïdale vorm aanwezig in het influent, worden niet of nauwelijks verwijderd in de rioolwaterzuiveringsinrichting. Tussen de vier onderzochte RWZI's zijn verschillen gevonden in het verwijderingsrendement per metaal in opgeloste/colloïdale vorm.

Secundair slib lijkt, op basis van het beperkte aantal monsters, gemiddeld hogere concentraties metalen (tot maximaal 6,5 keer meer) te bevatten dan primair slib. Voor de RWZI Kralingseveer geldt echter dat het primaire slib meer metalen lijkt te bevatten dan het secundaire slib.

Met de meetresultaten is het verwachte effect dat het toepassen van TDH technologie leidt tot een toename van het gehalte metalen in het uitgeste slib (of eventueel in het effluent) niet aangetoond.

Het gebruik van de hulpstoffen poly-elektrolyt en ijzerchloridesulfaat blijkt niet of nauwelijks van invloed te zijn op het gehalte metalen in het effluent of het af te voeren ontwaterde slib van de RWZI Amersfoort respectievelijk Venlo. Naar verwachting geldt dit ook voor het doseren van dergelijke hulpstoffen op andere RWZI's.

Zoals verwacht zijn de hoogste concentraties metalen in de slibachtige en vaste stromen van de slib-eindverwerking gemeten, ten gevolge van het concentreren.

Door combinatie van de vracht en de marktprijs van het metaal in metallische vorm² is een indicatie verkregen van de potentiële waarden van metalen in influent, effluent, afgevoerd (ontwaterd) slib van alle RWZI's in Nederland samen en van het vliegias van HVC. Hoewel gebaseerd op (sterk) fluctuerende prijzen voor metalen in metallische vorm kunnen de potentiële opbrengsten voor een specifiek metaal per stroom oplopen tot circa een miljoen US dollar per metaal, afhankelijk van de vorm waarin het metaal teruggewonnen kan worden. Van dit bruto bedrag moeten de kosten voor het terugwinnen, opwerken en andere 'downstream' processen nog worden afgetrokken.

² Er blijken soms best relevante prijsverschillen te bestaan voor de metalen. De prijsverschillen hangen af van o.a. plaats, tijd en zuiverheid. De uiteindelijke vorm van teruggewonnen metaal is afhankelijk van de verschijningsvorm in het medium en/of de toegepaste technologie bij het terugwinnen. Hierdoor kan de prijs voor gevormd metaal (sterk) afwijken van de gepresenteerde (metallische) prijzen, bijvoorbeeld als het metaal in mineraalvorm wordt teruggewonnen. Het wordt aanbevolen om de hier genoemde metaalprijzen vooralsnog alleen ter indicatie te gebruiken.

Door de metalen met de hoogste potentiële financiële opbrengst uit vliegias te selecteren ontstaat de volgende lijst: koper, zink, zilver, titanium, palladium, goud, wolfram, aluminium, ijzer, platinum, thallium, scandium.

Op basis van geologische schaarste (beperkte aanwezigheid van desbetreffend metaal in de aardkorst), de aanwezigheid afgezet tegen het (huidige en verwachte toekomstige) verbruik, leveringsrisico voor de (nabije) toekomst, financiële waarde, de beschikbare concentratie en vrucht in de onderzochte stromen is een "shortlist" opgesteld met metalen die potentieel het meest interessant zijn voor terugwinning. Op deze shortlist staan de metalen antimoon, indium, zilver, koper, tantalium, palladium, zink, goud, kobalt, gallium, wolfram, iridium, cerium en titanium.

De technologiekeuze voor het verwijderen en/of terugwinnen van metalen is metaal en speciatie-afhankelijk. De exacte speciatie van een metaal is complex. Een metaal kan aanwezig zijn in opgeloste vorm, in verschillende oxide vormen, met verschillende valenties, geadsorbeerd, in vaste vorm of in combinaties hiervan.

Nader onderzoek binnen dit project naar de verwijdering van metalen kan zich beter richten op het verwijderen van metalen uit het RWZI influent dan uit zuiveringsslib, vanwege de complexiteit en het feit dat het opschonen van zuiveringsslib en het terugwinnen van metalen (twee gecombineerde doelen) beter in het influent onderzocht kunnen worden. Vanwege de hoogste concentraties metalen is nader onderzoek naar de verwijdering van metalen uit vliegias eveneens interessant.

Door te selecteren op basis van schaarste van de metalen, de potentiële marktwaarde van de metalen, de aanwezigheid in stromen van de afvalwaterketen en slibeindverwerking en de meerwaarde van het opschonen van RWZI zuiveringsslib en/of effluentkwaliteit, ontstaat de volgende selectie van metalen die interessant zijn om binnen dit project nader te onderzoeken in fase 2: koper, zink, zilver, titanium, palladium, ijzer, goud en wolfram. Voor de waterlijn is onderzoek naar de verwijdering van lithium, magnesium en kobalt ook interessant.

De belangrijkste aanbeveling is om in fase 2 van het onderzoek aandacht te besteden aan verwijdering en mogelijke terugwinning van in ieder geval koper en zink. Dit is zowel interessant voor het opschonen van zuiveringsslib, als wel voor het terugwinnen van deze metalen uit vliegias. Het terugwinnen van titanium, palladium, zilver, wolfram, ijzer en goud is zeker ook het overwegen waard. Elektrochemie of ionenwisseling is hiervoor wellicht een interessante optie, precipitatie wellicht ook al is deze technologie minder selectief.

Inhoud

1	Inleiding	9
1.1	Aanleiding	9
1.2	Achtergrondinformatie metalen	10
1.3	Doel	12
1.4	Leeswijzer	12
2	Materialen en Methoden	15
2.1	Bemonsterde stromen	15
2.2	Voorbehandeling en detectiemethode	17
3	Onderzoeksresultaten en discussie	19
3.1	Inleiding	19
3.2	Drinkwaterproductie	19
3.3	RWZI influent	21
3.4	RWZI effluent	30
3.5	Vergelijking waterige stromen	35
3.6	Slibstromen op de RWZI	42
3.7	Stromen en vrachten op de RWZI	55
3.8	Slib-eindverwerking	57
3.9	Overige stromen	60
4	Terugwinpotentie	65
4.1	Inleiding	65
4.2	Vergelijking met mijnen	65
4.3	Marktprijs metalen	66
4.4	Shortlist voor terugwinnen metalen	68
4.5	Potentiële waarde van influent, effluent en af te voeren slib van RWZI's	68
4.6	Potentiële waarde (van vliegias HVC)	72
4.7	Technologie voor verwijdering en/of winning van metalen	75
4.8	Vervolgonderzoek	80
5	Conclusies en aanbevelingen	83
5.1	Conclusies metingen van metalen in water, slib, vliegias en enkele aanpalende stromen.	83
5.2	Conclusies ten behoeve van fase 2 van het onderzoek	85
5.3	Aanbevelingen	86
6	Referenties	87
	Bijlage I Meetwaarden (aanvullend)	89
	Legenda	89
	Drinkwaterproductielocatie Kamerik (Oasen)	91

Influent (totaal) van de RWZI's Amersfoort, Kralingseveer, Nieuwgraaf, Venlo	93
Opgeloste fractie van het influent van de RWZI's Amersfoort, Kralingseveer, Nieuwgraaf, Venlo	96
Effluent (totaal) van de RWZI's Amersfoort, Kralingseveer, Nieuwgraaf, Venlo	99
Opgeloste fractie van het effluent van de RWZI's Amersfoort, Kralingseveer, Nieuwgraaf, Venlo	102
Primair slib van de RWZI's Amersfoort, Kralingseveer, Nieuwgraaf	105
Uitgegist slib van de RWZI's Amersfoort, Kralingseveer, Nieuwgraaf, Venlo	109
Ontwaterd slib van de RWZI's Amersfoort, Kralingseveer, Nieuwgraaf, Venlo	112
Bijlage II Massabalans RWZI Amersfoort en Venlo voor koper en zink (indicatief)	117
Bijlage III Shortlist metalen	119
Bijlage IV Overige grafieken	121

1 Inleiding

1.1 Aanleiding

De circulaire economie is ook voor de waterzuivering steeds belangrijker. Het herwinnen van grondstoffen staat daarom in de belangstelling. Drinkwaterbedrijven, waterschappen en ook de slib-eindverwerkers en afvalenergiecentrales richten zich meer en meer op het terugwinnen en nuttig hergebruiken van reststoffen. Het verwijderen en mogelijk terugwinnen van metalen uit de water- en slibverwerkingsketen staat echter nog in de kinderschoenen.

Uit eerder onderzoek van KWR '*Terugwinnen zware metalen en zeldzame aardmetalen uit afvalwater en slib-eindverwerking*' (KWR 2016.021) naar 46 kritieke en waardevolle metalen is gebleken dat er kansen zijn voor het terugwinnen van (schaarse) zware metalen en aardmetalen. Verwijdering van metalen leidt bovendien tot verbetering van de kwaliteit van het water, slib en de asrest, en daarmee potentieel tot nieuwe afzetmogelijkheden voor die stromen.

Er is echter nog veel onbekend over concentraties (en daarmee ook vrachten) en speciatie (verschijningsvorm) van metalen in de water- en slibverwerkingsketen op basis waarvan de keuze voor een geschikte verwijdering- en/of terugwinningstechnologie kan worden gebaseerd. In fase 1 van dit project is daarom gestart met het ontwikkelen van een gestandaardiseerde en gevalideerde methode om tot betrouwbare vrachten van metalen voor diverse speciaties (verschijningsvormen) te komen. De methode die is ontwikkeld is gepubliceerd in KWR-rapport '*Terugwinnen van metalen uit water, slib en vliegias: ICP-MS methodeontwikkeling*' (KWR 2017.066). De ontwikkelde inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) meetmethode en monstervoorbehandeling is geschikt voor de analyse van metalen in diverse matrices, namelijk waterige fasen, zoals RO membraanconcentraat, influent en effluent van een rioolwaterzuiveringsinrichting en slibachtige fasen zoals zuiveringsslib en vliegias. Hierdoor zijn de resultaten van het meetprogramma voor de verschillende te onderzoeken stromen onderling vergelijkbaar en neemt de kwaliteit van de meetwaarden toe.

Met behulp van deze methode is onderzocht in welke concentratie en speciatie (opgelost, niet opgelost, deeltjes) de verschillende metalen voorkomen in verschillende stromen van de waterketen en slib-eindverwerking. Deze informatie is essentieel om de effectiviteit en daarmee de potentie van diverse - nieuwe en nieuw toegepaste - technologieën voor het verwijderen en/of terugwinnen van meta(a)l(en) uit deze stro(o)m(en) te kunnen voorspellen en daarop de technologiekeuze voor fase 2 te baseren.

In fase 2 van het project zal de effectiviteit van één of meerdere van deze technologieën op kleine schaal worden onderzocht en getest voor de verwijdering en/of terugwinning van de geselecteerd(e) meta(a)l(en) uit water ((bronnen voor) drinkwater, membraanconcentraat, influent en effluent van rioolwaterzuiveringsinrichtingen), afvalwaterzuiveringsslib en vliegias. Hierbij wordt ook aandacht besteed aan 1) de economische haalbaarheid, 2) het bepalen van potentiële alternatieve afzetroutes van communaal afvalwaterzuiveringsslib met een verlaagd gehalte aan zware metalen als koper en zink, 3) de afzetmogelijkheden van teruggewonnen (schaarse) zware metalen en (zeldzame) aardmetalen, en 4) de duurzaamheidsaspecten.

Deze rapportage beschrijft de monitoringsresultaten in de verschillende stromen van de waterketen en slibverwerking en een beschouwing van de terugwinpotentie van metalen uit die stromen en de daarop gebaseerde aanbevelingen voor fase 2 van het onderzoek.

1.2 Achtergrondinformatie metalen

Op rioolwaterzuiveringsinrichtingen (RWZI's) worden de (zware) metalen in het afvalwater voor gemiddeld circa 80% verwijderd door opname in het zuiveringsslib: de rest komt in het effluent terecht en wordt geloosd op oppervlaktewater (CBS, 2013 volgens KWR 2016.021). 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 wordt in de landbouw. Het BOOM richtte zich op arseen en de zware metalen cadmium, chroom, koper, kwik, nikkel, lood en zink. De gebruiksregels uit BOOM zijn per 1 januari 2008 opgenomen in het Besluit gebruik meststoffen (Bgm) en de criteria voor het gebruik van zuiveringsslib in de Nederlandse landbouw zijn opgenomen in het Uitvoeringsbesluit meststoffenwet (Ubm). BOOM is met ingang van deze datum ingetrokken.

TABEL 1 MAXIMALE WAARDEN VOOR ZWARE METALEN IN ZUIVERINGSSLIB ZOALS OPGENOMEN IN HET UITVOERINGSBESLUIT MESTSTOFFENWET EN DE GEMIDDELDE SAMENSTELLING VAN NEDERLANDS ZUIVERINGSSLIB*

Element	Norm Ubm (mg/kg droge stof)	Gemiddelde samenstelling communaal zuiveringsslib* (mg/kg droge stof)
Cd (cadmium)	1,25	1,1
Cr (chroom)	75	50
Cu (koper)	75	395
Hg (kwik)	0,75	0,6
Ni (nikkel)	30	29
Pb (lood)	100	99
Zn (zink)	300	988
As (arseen)	15	11

* bron: CBS statline, data 2015

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.

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

List of critical raw materials at EU level (in alphabetical order): antimony, beryllium, bismuth, cobalt, fluorspar, gallium, germanium, graphite, hafnium, indium, magnesium, niobium, PGMs (Platinum Group Metals)¹, Rare earths², tantalum, tungsten, vanadium

¹: The Platinum Group Metals (PGMs) regroups 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, erbium, thulium, ytterbium and lutetium)

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), platinum (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 moeilijk te vervangen en/of slecht terug te winnen.

1.2.1 Definite metalen

In Figuur 1 is het periodiek systeem der elementen opgenomen waarin een onderverdeling is gemaakt in metalen en niet-metalen. Onder de metalen wordt verstaan de alkalimetalen, aardalkalimetalen en overgangsmetalen inclusief lantaniden en actiniden. De overgang tussen metaal en niet-metalen is niet heel scherp. De elementen germanium (Ge) en antimoon (Sb) worden soms ook tot de niet-metalen gerekend.

H																	He																												
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne																												
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar																												
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr																												
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe																												
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn																												
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt																																					
<small>© 2018 AL JEVRIEDELTEL</small>																																													
<table border="1" style="width: 100%; text-align: center;"> <tbody> <tr> <td>Ce</td><td>Pr</td><td>Nd</td><td>Pm</td><td>Sm</td><td>Eu</td><td>Gd</td><td>Tb</td><td>Dy</td><td>Ho</td><td>Er</td><td>Tm</td><td>Yb</td><td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td><td>Pa</td><td>U</td><td>Np</td><td>Pu</td><td>Am</td><td>Cm</td><td>Bk</td><td>Cf</td><td>Es</td><td>Fm</td><td>Md</td><td>No</td><td>Lr</td> </tr> </tbody> </table>																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																
<table style="width: 100%; text-align: center;"> <tbody> <tr> <td style="width: 20px; height: 20px; background-color: #f4a460;"></td> <td>metaal atomen</td> <td style="width: 20px; height: 20px; background-color: #9999cc;"></td> <td>niet-metaal atomen</td> </tr> </tbody> </table>																			metaal atomen		niet-metaal atomen																								
	metaal atomen		niet-metaal atomen																																										

FIGUUR 1 HET PERIODIEK SYSTEEM DER ELEMENTEN, MET VERDELING IN METALEN EN NIET-METALEN

In dit onderzoek hanteren we daarom de term metalen, ook al zijn niet alle onderzochte elementen feitelijk metalen (bijvoorbeeld borium (B)).

1.2.2 Definitie selectielijsten metalen

In dit rapport worden diverse lijsten met metalen gepresenteerd die zijn samengesteld op basis van verschillende criteria. Omwille van het overzicht zijn de lijsten hier (in Tabel 2) gedefinieerd (d.w.z. naamgeving) en wordt verwezen naar de locatie in het rapport waar deze lijsten voor het eerst geïntroduceerd worden.

TABEL 2 NAAMGEVING DIVERSE LIJSTEN IN HET RAPPORT

Naam lijst	Samengesteld op basis van criteria	Introductie in dit rapport
Europese Unie	Schaarste (economische winning of leveringsrisico)	Paragraaf 1.2
Watson database	Beschikbare meetwaarden	Paragraaf 3.3
KWR lijst rapport 2016.021	Grote vrachten	Bijlage III
Westerhoff	Marktwaarde, concentratie en mogelijkheid tot accumulatie in RWZI	Bijlage III
BBC	Eindigheid grondstof	Bijlage III
Henckens	Geologische schaarste	Bijlage III
Shortlist	Een combinatie van bovenstaande criteria, vooral schaarste	Paragraaf 4.4
BOOM metalen lijst	Wetgeving	Paragraaf 1.2
Lijst Opbrengst as HVC	Opbrengsten (vracht x prijs) vlieg-as HVC	Paragraaf 0

1.3 Doel

Het doel van fase 1 van dit project is het verkrijgen van inzicht in de concentratie, enkele speciaties (opgelost, niet opgelost, deeltjes) en vracht van metalen in verschillende stromen van de waterketen en slib-eindverwerking.

Fase 1 is onderverdeeld in de volgende activiteiten:

1. Methodeontwikkeling voor de wijze van monstervoorbehandeling en analyse van metalen met de ICP-MS in verschillende speciaties (opgelost, niet opgelost en deeltjes) in monsters uit de waterketen en slib-eindverwerking. Dit om afwijkingen ten gevolge van de wijze van het nemen van de monsters, monstervoorbehandeling, gebruikte materialen en wijze van analyseren inzichtelijk te maken, te voorkomen of te beperken, dan wel er voor te kunnen corrigeren.
2. Verkennende metingen uitvoeren door toepassing van de ontwikkelde methode op praktijkmonsters. Dit om inzicht te krijgen in zowel de toepasbaarheid op monsters uit de praktijk, als de te verwachten concentraties in deze stromen en tegelijkertijd input te verkrijgen voor het meetprogramma ten behoeve van activiteit 3 (zie hieronder).
3. Het bepalen van de concentratie in combinatie met speciatie van metalen in vijf (hoofd)stromen uit de waterketen en slib-eindverwerking en enkele aanpalende stromen in een uitgebreid meetprogramma.

De 2 eerstgenoemde activiteiten zijn gepubliceerd in KWR-rapport 'Terugwinnen van metalen uit water, slib en vlieg-as: ICP-MS methodeontwikkeling' (KWR 2017.066). De bevindingen en uitkomsten behorend bij activiteit 3 staan in onderhavig rapport.

1.4 Leeswijzer

Deze rapportage beschrijft de monitoringsresultaten in de verschillende stromen van de waterketen en de slibverwerking, een beschouwing van de terugwinpotentie van metalen uit die stromen en de daarop gebaseerde aanbevelingen voor fase 2.

Hoofdstuk 2 begint met een beschrijving van de bemonsterde stromen in de water- en slibverweringsketen. Ook wordt kort de monstervoorbehandeling en analysemethode toegelicht.

In hoofdstuk 3 worden de onderzoeksresultaten gepresenteerd. Gemeten concentraties van metalen in (bronnen voor) drinkwater, membraanconcentraat, influent en effluent van rioolwaterzuiveringsinrichtingen, afvalwaterzuiveringsslib, compost en vliegias van verschillende bemonsteringsrondes worden gepresenteerd. In dit hoofdstuk worden de meetresultaten ook onderling en met literatuur waarden vergeleken.

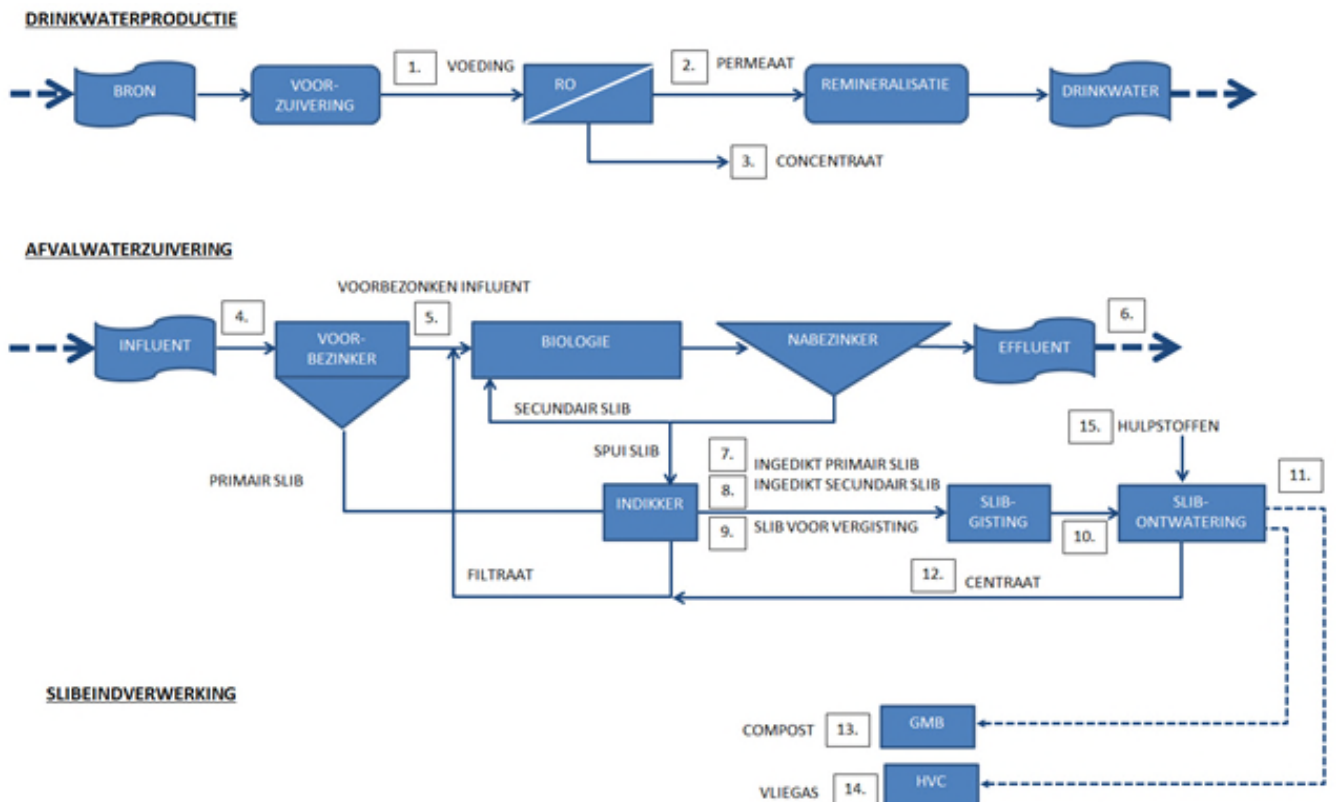
Hoofdstuk 4 start met een weerspiegeling over de mogelijke (financiële) waarde van metalen aanwezig in de onderzochte stromen van de waterketen en slibeindverwerking. In paragraaf 4.7 wordt aandacht besteed aan de ervaring opgedaan met verschillende technologieën die ingezet zouden kunnen worden voor het verwijderen en (terug)winnen van metalen uit deze stromen. Dit hoofdstuk wordt afgerond met een beschouwing over de terugwinpotentie en technologiekeuze welke mogelijk toegepast zouden kunnen worden in fase 2.

Het rapport wordt afgesloten in hoofdstuk 5 met de conclusies en de daarop gebaseerde aanbevelingen voor fase 2 van het onderzoek.

2 Materialen en Methoden

2.1 Bemonsterde stromen

Voor het onderzoek naar het mogelijk verwijderen en terugwinnen van metalen uit de water- en slibverwerkingsketen zijn monsters verzameld uit de volgende stromen: (bronnen voor) drinkwater, membraanconcentraat, influent en effluent van rioolwaterzuiveringsinrichtingen, afvalwaterzuiverings-slib, compost en vliegias. Deze stromen zijn schematisch weergegeven in onderstaande figuur.



FIGUUR 2 SCHEMATISCHE WEERGAVE VAN DE WATERKETEN (DRINKWATERPRODUCTIE EN AFVALWATERZUIVERING) EN SLIB-EINDVERWERKING, MET NUMMERING VAN BEMONSTERDE STROMEN

Er is bemonsterd in drie opeenvolgende weken in het najaar van 2016 (november/december) en voor een aantal stromen nog eens aan het eind van de lente 2017 (mei/juni). Waar mogelijk is gebruikt gemaakt van debiet- of tijd proportionele monsternames; anders zijn steekmonsters genomen. Een overzicht van de bemonsterde stromen staat in Tabel 3.

TABEL 3 OVERZICHT VAN BEMONSTERDE STROMEN VOOR HET ONDERZOEK

Organisatie	Locatie	Stroom	Nummer in Figuur 2
Oasen	Kamerik	Ruw voedingswater	1
		Permeaat	2
		Concentraat	3
Waterschap Vallei & Veluwe	RWZI Amersfoort	influent	4
		Effluent	6
		Ingedikt primair slib	7
		Slib voor gisting	9
		Slib na gisting	10
		Ingedikt ontwaterd slib	11
		Centraat slibontwatering	12
		PE	15
Hoogheemraadschap van Schieland en de Krimpenerwaard	RWZI Kralingseveer	Voorbezonken influent	5
		Effluent	6
		Ingedikt primair slib	7
		Ingedikt secundair slib	8
		Slib na gisting	10
		Centraat slibontwatering	12
Waterschap Rijn en IJssel	RWZI Nieuwgraaf	Influent	4
		Effluent	6
		Ingedikt primair slib	7
		Ingedikt secundair slib	8
		Slib na gisting ³	10
		Ingedikt ontwaterd slib	11
		Centraat slibontwatering	12
Waterschapsbedrijf Limburg	RWZI Venlo	Influent	4
		Effluent	6
		Slib voor gisting	9
		Slib na gisting	10
		Ingedikt ontwaterd slib	11
		Centraat slibontwatering	12
		IJzerchloride	15
GMB	Zutphen	Compost	13
HVC	Dordrecht	Vliegias	14

Er is voor de RWZI's Amersfoort, Nieuwgraaf en Kralingseveer gekozen omdat deze behoren tot de zogenaamde monitor-RWZI's (STOWA 2007-W10) en in beheer zijn bij een projectpartner. Voor het bepalen van de emissies van alle E-PRTR (European Pollutant Release Transfer Register) plichtige RWZI's in Nederland zijn een 6 tal RWZI's representatief gesteld. Dat zijn de zogenaamde monitor RWZI's. Naast bovengenoemde drie RWZI's zijn dit de RWZI Bath, Asten en Eindhoven. Bij de keuze van de monitor RWZI's is rekening gehouden met het aandeel industrieel afvalwater dat op de RWZI wordt verwerkt. Als vierde bemonsterlocatie is de RWZI Venlo toegevoegd.

³ De slibgisting op de RWZI Nieuwgraaf stond tijdelijk stil tot 22 november 2016. Hierop is het monsterprogramma voor de RWZI Nieuwgraaf aangepast.

TABEL 4 KENMERKEN VAN DE 3 GESELECTEERDE MONITOR RWZI'S (STOWA 2007-W10) EN DE RWZI VENLO.

Kenmerk RWZI→	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo ¹
Ontwerpcapaciteit in IE (à 136 g TZV/dag)	335.000	360.000	436.000	339.500
Belasting in IE (à 136 g TZV/dag)	300.000	355.801	260.264	348.388 (2015)
IPPC-inrichting? ²	Ja	Nee	Nee	Ja
Schatting aandeel industrieel afvalwater in het influent	25%	10%	30%	25%
Typering aangevoerd industrieel afvalwater	levensmiddelenindustrie, metaalbewerking, percolaat stortplaats, looierij	kleine bedrijven, ziekenhuizen	Divers	Compostering, ziekenhuis, grote en kleine bedrijven, champignonverwerker
Verwerking van per as aangevoerde afvalwaterstoffen?	Ja, 5000 m ³ /j	Ja ²	500 m ³ /j	Ja

¹ opgave Waterschapsbedrijf Limburg

² opgave hoogheemraadschap van Schieland en de Krimpenerwaard

2.2 Voorbehandeling en detectiemethode

Voor het praktijkonderzoek – waarbij verwacht wordt lage concentraties metalen te vinden – is gekozen voor plastic monsterflessen gemaakt van polyethyleen (PE). Voor de waterige monsters zijn 1 liter monsterflessen van HDPE (Kautex Texton) gebruikt en voor de slibachtige monsters 1 liter HDPE flessen met een PP dop (Identipack). Het vliegias is verzameld in (vierkante) potten van HDPE met een HDPE dop met foam inlaag met een inhoud van 1 liter (Identipack).

Om zo betrouwbaar mogelijk lage concentraties metalen te meten in de monsters uit de waterketen en slib-eindverwerking is gebruik gemaakt van het volgende meetprotocol (zie rapport KWR 2017.066):

Voor waterige monsters:

1. Homogeniseren (door omkeren).
2. Filtreren met een grof (cellulose/papieren) filter met een poriegrootte van 12 – 25 µm, als de opgeloste/colloïdale, niet opgeloste en/of residu fractie gemeten moet worden.
3. Ontsluiten met standaard salpeterzuur.
4. Destrueren met behulp van microgolven⁵.

⁴ Een IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control)-installatie is een installatie waarin een of meer van de activiteiten uit bijlage I van de Richtlijn Industriële Emissies plaatsvinden.

⁵ Door microgolven wordt de druk en temperatuur verhoogd, waardoor de metalen in oplossing gaan.

Voor slibachtige en vaste monsters:

1. Bij 105°C drogen tot 100% droge stof (alleen relevant voor de slibmonsters en mogelijk compost; vliegias is al droog).
2. Ontsluiten met koningswater, gemaakt met standaard zoutzuur en standaard salpeterzuur.
3. Destrueren met behulp van microgolven.

Er is gebruikt gemaakt van Whatman 589/1 rondfilter Ø 110 mm ashless zwartband, standaard salpeterzuur (Suprapur, 65% (Merck)) en standaard zoutzuur (Suprapur, 30% (Merck)) en van een gesloten destructiesysteem, de Multiwave Eco (Anton Paar) volgens LAM-059. KWR-huisvoorschrift LAM-059 betreft de monstervoorbewerking van watermonsters door destructie met behulp van microgolven.

Vervolgens zijn er verdunningsreeksen gemaakt van de monsters. De concentraties van de elementen zijn bepaald volgens LAM-076. KWR-huisvoorschrift LAM-076 is de bepaling van 65 elementen in drinkwater en gedestruerd water met behulp van inductief gekoppeld plasma en massaspectrometrie (ICP-MS). Door gebruik te maken van ICP-MS kan in één monster semi-kwantitatief de gehele range aan kritieke en waardevolle metalen bepaald worden, zowel in hoge als ook in hele lage concentraties. Hierbij zijn de volgende uitgangspunten gehanteerd (KWR 2017.066):

- Gebruik filter met een poriegrootte van 0,45 µm ten behoeve van injectie in ICP-MS.
- Voorzorgsmaatregelen en kwaliteitscontroles: Er wordt voldoende (lang) gespoeld en er worden voldoende blanco bepalingen gedaan om meetafwijkingen ten gevolge van carry-over te voorkomen. Ook na spoelen worden soms meerdere blanco's meebepaald om het verloop te kunnen volgen.
- Voor schoonmaak, spoelen, verdunnen e.d. wordt standaard water gebruikt. Standaard water is ultrapuur water, 18,2 MΩ*cm, geproduceerd bij KWR met een waterzuiveringssysteem van Veolia Water Technologies.
- Voor de standaarden die gebruikt worden voor het maken van de ijklijn, wordt standaard water gebruikt.
- De interne standaard additie oplossing wordt aangemaakt met ultrapuur water (ACS reagent, for ultratrace analysis (Sigma Aldrich)), in afwijking op LAM-076.
- Optioneel kunnen de monsters gemeten worden zowel met als zonder inzet van de Collision Cell. De standaard is zonder inzet van de Collision Cell.
- Gerapporteerde waarden zijn gecorrigeerd voor de mate van verdunning, de blanco en gerelateerd aan het monster met de minste verdunning, welke - zo mogelijk - boven de detectie- en rapportagegrens is gemeten.

Goud en kwik zijn apart gemeten. Goud door een separate ICP-MS analyse en kwik conform NEN 6445 met atomaire absorptiespectrometrie (AAS).

3 Onderzoeksresultaten en discussie

3.1 Inleiding

Er zijn monsters genomen van de in Tabel 3 genoemde stromen uit de water- en slibverwerkingsketen in drie opeenvolgende weken in het najaar van 2016 (november/december) en voor een aantal stromen nog eens aan het eind van de lente 2017 (mei/juni).

In dit hoofdstuk staan de belangrijkste analyseresultaten van de verschillende stromen in de water- en slibverwerkingsketen. Een compleet overzicht van de analyseresultaten is opgenomen als Bijlage I.

3.2 Drinkwaterproductie

In Kamerik heeft Oasen een testfaciliteit voor drinkwateronderzoek. Hier worden onder andere testen gedaan met membraanfiltratie voor drinkwaterproductie. Vanuit de testinstallatie met reversed osmose (RO) membranen zijn in de periode eind november-begin december 2016 monsters genomen van permeaat (product) en membraanconcentraat. Ook zijn er monsters van het ruw voedingswater, dus de bron voor het drinkwater, genomen. In meetronde 2 is alleen membraanconcentraat van 15 juni 2017 bemonsterd en geanalyseerd.

De hoeveelheden water op de meetdagen zijn vermeld in Tabel 5; de gemeten concentraties metalen staan in Tabel 6. De gemeten waarden per meetdag zijn opgenomen in Bijlage I.

TABEL 5 HOEVEELHEID VAN DE VERSCHILLENDE STROMEN (IN M3/UUR) OP DRINKWATERPRODUCTIELOCATIE KAMERIK

	Voeding (ruw)	Permeaat (product)	(membraan)Concentraat
Meetronde 1	9	6,2	2,8
Meetronde 2	-	-	1,3

In een enkel geval - bijvoorbeeld bij vanadium (V) - is kleiner dan de rapportagegrens gerapporteerd en in de andere meetronde een meetwaarde (in casu een getal). Om de gemiddelde waarde te kunnen bepalen is gerekend met de helft van de opgegeven rapportagegrens.

Rekenvoorbeeld:

gemeten concentraties: <1 en 2,5. Gemiddelde = $(50\% \times 1 + 2,5) / 2 = 1,5$

Omdat het membraanconcentraat in zowel meetronde 1 als in ronde 2 is gemeten, zijn beide resultaten opgenomen in Tabel 6. Tevens is het gemiddelde gehalte van de metalen in het membraanconcentraat opgenomen.

TABEL 6 CONCENTRATIES METALEN (IN PPB) OP DRINKWATERPRODUCTIELOCATIE KAMERIK

Element	Voeding	Permeaat	Concentraat eind 2016	Concentraat 15-06-2017	Concentraat gemiddeld
Li	5,2	< 0,20	11	19	15
Be	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
B	44	65	260	76	168
Na	60255	4440	116975	185395	151185
Mg	16985	< 200	32660	62460	47560
Al	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
K	6090	315	12165	19080	15623
Ca	80840	1260	161100	298140	229620
Sc	1,3	< 1,0	3	12	8
Ti	2,5	< 1,0	4,8	14	9,4
V	< 1,0	< 1,0	< 1,0	2,5	1,5
Cr	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Mn	355	1,4	715	1745	1230
Fe	5295	< 200	10585	10940	10763
Co	0,26	< 0,20	0,48	1,5	0,99
Ni	2,3	< 1,0	3,7	17	10,4
Cu	< 10	< 10	< 10	28	17
Zn	28	42	32	165	99
Ga	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Ge	0,42	< 0,20	0,9	1,4	1,2
As	< 1,0	< 1,0	2	4,2	3,1
Se	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10
Rb	1,8	< 0,20	3,5	6,7	5,1
Sr	460	1,7	945	1800	1373
Y	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Zr	2,4	< 1,0	2,5	6	4,3
Nb	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Mo	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Ru	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Pd	< 0,20	< 0,20	0,46	2,5	1,48
Ag	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Cd	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
In	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Sn	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40
Sb	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40
Te	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Cs	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Ba	93	1,4	185	320	253

Element	Voeding	Permeaat	Concentraat eind 2016	Concentraat 15-06-2017	Concentraat gemiddeld
La	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Ce	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Pr	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Nd	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Sm	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Eu	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Gd	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Tb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Dy	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Ho	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Er	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Tm	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Yb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Lu	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Hf	1,1	< 1,0	< 1,0	5,6	3,1
Ta	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40
W	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40
Re	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Os	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Ir	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Pt	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Tl	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Pb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	1,5	0,8
Bi	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Th	< 0,20	0,8	< 0,20	< 0,20	< 0,20
U	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Au	<2,0	<2,0	<2,0	-	<2,0
Hg	< 0,12	< 0,12	< 0,12	-	< 0,12

Ondanks dat met de gehanteerde verbeterde meetmethode (KWR 2017.066) lage detectielimieten gerealiseerd worden, is voor veel (40 van de 66) van de geanalyseerde metalen een concentratie '< rapportagegrens' vermeld. Dit geldt voor het permeaat en in mindere mate ook voor het membraanconcentraat en het voedingswater. Voor deze metalen kan betreffende stroom dan ook aangeduid worden als 'schoon'.

Tevens blijkt dat de RO membranen effectief zijn bij het tegenhouden van metalen (verwijdering 93 tot 100 %). Alleen van borium (B) en zink (Zn) bevat het permeaat hogere gehalten dan de voedingsbron en het (gemiddelde) membraanconcentraat.

3.3 RWZI influent

Zoals beschreven in paragraaf 2.1 is van vier verschillende RWZI's een monsters genomen van het influent (al dan niet voorbezonden). Door bij de voorbehandeling van de monsters te filtreren (zie ook paragraaf 2.2) is filtraat⁶ en residu van het influent verkregen.

⁶ In deze rapportage wordt naar het filtraat gerefereerd als opgeloste stoffen. In feite betreft het opgeloste stoffen en niet opgeloste deeltjes < 12-25 µm.

De hoeveelheid influent per RWZI op de meetdagen en het gemiddelde debiet is weergegeven in Tabel 7.

TABEL 7 INFLUENT HOEVEELHEID (M3/DAG) PER MEETDAG EN RWZI

	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo
<u>Meetronde 1</u>				
meetdag 1	44.700	90.187	38.200	64.556
meetdag 2	31.433	63.570	38.800	45.520
meetdag 3	313.44	59.970	40.900	48.778
<u>Meetronde 2</u>				
meetdag 1	30.164	57.477	32.300	55.390
<i>Daggemiddelde</i>	34.410	67.801	37.550	53.561

Van de influent monsters zijn de totale concentraties van de 66 elementen gemeten en opgenomen in Tabel 8. De concentraties metalen in het filtraat en residu zijn weergegeven in respectievelijk Tabel 10 en Tabel 12. Op deze manier wordt duidelijk hoeveel van een bepaald metaal in opgeloste/colloïdale vorm aanwezig is.

Om de gemiddelde concentratie in het influent van een RWZI te bepalen zijn de meetwaarden (Bijlage I) uit ronde 1 en 2 (indien bepaald) gemiddeld. Hierbij is gebruik gemaakt van de Volkert-Bakker methode, indien voor een metaal naast meetwaarden voor 1 of meer meetdagen ook de rapportagegrens is gerapporteerd. Hierbij is gerekend met de helft van de rapportagegrens.

Het verschil in concentratie is bepaald door per metaal en RWZI het verschil te bepalen tussen de gemeten waarde in meetronde 2 en de gemiddelde concentratie gemeten in meetronde 1 en te vergelijken met de gemiddelde concentratie in meetronde 1. Door deze - als absolute waarde - te middelen over de 4 RWZI's, is het procentuele overall verschil berekend. Het verschil geeft een beeld van de variatie in de concentratie per metaal in de tijd over de RWZI's.

Rekenvoorbeeld:

Gemeten concentraties voor een RWZI in meetronde 1: 3, <1 en 4 en in meetronde 2: <1 (niet opgenomen in Tabel 8)

Gemiddelde concentratie: $(3 + 50\% \times 1 + 4 + 50\% \times 1) / 4 = 2$ (zie Tabel 8)

Vershil per RWZI is (gemiddelde) concentratie in meetronde 2 - gemiddelde meetronde 1 / gemiddelde meetronde 1: Voorbeeld voor bovengenoemde getallen: $[(50\% \times 1) - (3 + 50\% \times 1 + 4)/3] / [(3 + 50\% \times 1 + 4)/3] \times 100\% = -80\%$ (niet opgenomen in Tabel 8)

Overall verschil: $[\text{abs}(-80\%) (\text{voorbeeld RWZI 1}) + \text{abs}(\text{RWZI 2}) + \text{abs}(\text{RWZI 3}) + \text{abs}(\text{RWZI 4})] / 4 = X\%$ (opgenomen in Tabel 8)

TABEL 8 GEMIDDELDE CONCENTRATIES VAN METALEN (TOTAAL, IN PPB) BEPAALD IN 2 MEETRONDES, VAN RWZI INFLUENT, HET OVERALL GEMIDDELDE EN PERCENTAGE VERSCHIL TUSSEN MEETRONDE 1 EN 2

Element	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	Gemiddelde	Overall verschil
Li	9,7	13,4	5,9	19	12	24%
Be	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
B	294	122	58	151	156	31%
Na	92869	86999	119559	97524	99238	15%
Mg	7360	13523	8051	12453	10347	16%
Al	935	385	983	1855	1039	31%
K	31840	28293	27410	67840	38846	21%
Ca	43690	74040	82760	55880	64093	13%
Sc	3,7	3	4,3	3,5	3,6	89%
Ti	55	67	45	93	65	17%
V	1,8	2,8	2	3,7	2,6	38%
Cr	< 10	< 10	< 10	56	18	1%
Mn	121	370	230	161	221	17%
Fe	1880	2328	1589	3874	2418	23%
Co	1,41	0,85	1,03	2,95	1,56	26%
Ni	12,8	8,6	7,7	84,5	28,4	41%
Cu	92	59	52	166	92	23%
Zn	251	134	126	348	215	24%
Ga	< 0,20	< 0,20	0,16	0,39	0,19	16%
Ge	0,23	0,2	0,24	0,54	0,3	10%
As	2,1	2,5	3	1,9	2,4	21%
Se	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	0%
Rb	23	19	24	31	24	21%
Sr	174	349	206	285	253	14%

Element	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	Gemiddelde	Overall verschil
Y	0,31	0,14	0,3	0,87	0,4	19%
Zr	2,1	0,7	3	1,9	1,9	125%
Nb	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	0%
Mo	0,8	< 1,0	< 1,0	3,4	1,3	44%
Ru	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Pd	< 0,20	0,24	< 0,20	0,24	0,17	5%
Ag	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	0%
Cd	0,42	< 0,20	0,16	0,3	0,24	41%
In	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Sn	3,2	< 0,40	2	7	3,1	60%
Sb	< 0,40	< 0,40	5,3	< 0,40	1,5	17%
Te	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	0%
Cs	0,18	< 0,20	0,43	0,16	0,22	10%
Ba	51	227	53	64	99	125%
La	1	0,52	0,86	1,78	1,04	33%
Ce	1,05	0,6	0,98	2,13	1,19	31%
Pr	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0,22	0,13	13%
Nd	0,5	0,24	0,39	1,05	0,54	18%
Sm	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0,2	0,1	0%
Eu	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Gd	0,49	0,21	0,38	0,4	0,37	14%
Tb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Dy	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Ho	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Er	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Tm	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Yb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Lu	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Hf	0,7	< 1,0	2,4	0,7	1,1	0%
Ta	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	0%
W	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	0%
Re	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Os	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Ir	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Pt	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Tl	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Pb	14,8	6,6	11,8	18,8	13	27%
Bi	4,5	< 1,0	2,1	2,7	2,5	23%
Th	< 0,20	< 0,20	0,26	< 0,20	0,14	0%
U	< 0,20	0,26	0,29	0,15	0,2	0%
Au	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	-
Hg	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	-

Veel metalen zitten in een relatief lage concentratie in het RWZI influent, met concentraties onder de rapportagegrens. Dit geldt voor 36 van de 66 gemeten elementen. Voor meer dan de helft van de gemeten metalen zijn echter concentraties gevonden boven de rapportagegrens. Voor veel van deze metalen is het de eerste keer dat de concentratie in Nederlands RWZI influent is gemeten. De verschillende meetrondes laten zien dat er wat variatie zit in de concentraties van de metalen door de tijd. Dit geldt natuurlijk voor veel componenten in afvalwater, dus variaties tot 100% zijn niet ongevoel. Veelal is de spreiding tussen de verschillende meetdagen uit meetronde 1 kleiner dan het verschil tussen de (1-daagse) meetwaarde uit meetronde 2 en het gemiddelde over meetronde 1. Dit kan een seizoensinvloed zijn.

Er zijn ook een aantal verschillen tussen de bemonsterde zuiveringsinstallaties. Er is geen consistent beeld met betrekking tot de concentratie van metalen over de verschillende zuiveringen. Het ene metaal lijkt in wat hogere concentratie aanwezig in een bepaalde zuivering, terwijl een ander metaal weer in wat hogere concentratie aanwezig lijkt in een andere zuivering. Overall lijkt het influent van de RWZI Venlo wat hogere concentraties metalen te bevatten dan de overige 3 bemonsterde RWZI's. Het is op basis van deze eerste scan naar concentraties metalen in RWZI influent niet te achterhalen waar deze verschillen vandaan komen. Het type industriële lozers op de RWZI Venlo is mogelijk anders dan op de andere RWZI's. Als er heel specifiek een bepaald metaal teruggewonnen zou moeten worden, dan is het aan te bevelen om wel specifiek naar verschillen tussen de afvalwaterzuiveringen te gaan kijken. In ieder geval is er niet één bepaald metaal dat in extreem hoge concentratie aanwezig is in het influent van een bepaalde zuivering.

Vergelijking met literatuurgegevens

Monitoringdata van microverontreinigingen in influent en effluent van Nederlandse rioolwaterzuiveringsinstallaties (RWZI's) afkomstig van metingen tot en met 2015 zijn verzameld in de Watson-database⁷ (Watson-database, 2018). Omdat alleen voor lithium in het influent van de RWZI Amersfoort een waarde is opgenomen in de Watson-database is een goede vergelijking met de meetwaarden uit deze studie niet mogelijk. De concentratie van 12 µg/L in de Watson-database ligt in eenzelfde orde grootte als de gemeten 9,7 µg/L uit Tabel 8.

Van andere Nederlandse RWZI's is van veel meer metalen het gehalte opgenomen in de Watson-database. Hieruit blijkt dat de gemiddelde concentraties uit Tabel 8 meestal binnen de minimale en maximale waarden in de Watson-database liggen. Alleen de waarde uit Tabel 8 voor koper is duidelijk hoger en dat geldt in mindere mate ook voor nikkel en lood. Het gehalte antimoon en ook molybdeen is daarentegen laag in vergelijking met de Watson-database. De waarden in Tabel 8 zijn daarmee (redelijk) representatief te noemen.

De in dit onderzoek gemeten concentratie in influentstromen (Tabel 8) kan ook vergeleken worden met de database van het Compendium voor de Leefomgeving⁸ (CLO, 2018) voor de BOOM-metalen. Vanuit deze database zijn de gemiddelde waarden voor de Nederlandse situatie gepresenteerd voor het jaar 2015. Uit deze vergelijking blijkt dat de waarden gemeten in dit onderzoek en de waarden uit het Compendium in dezelfde orde van grootte zijn. De waarden voor nikkel en chroom zijn relatief hoog in deze studie, veroorzaakt door de naar verhouding hoge concentraties nikkel en chroom in het influent van de RWZI Venlo.

⁷ <http://www.emissieregistratie.nl/erpubliek/erpub/wsn/default.aspx>

⁸ <http://www.clo.nl/indicatoren/nl0153-zuivering-van-stedelijk-afvalwater-zware-metalen>

TABEL 9 VERGELIJKING MEETDATA UIT DIT ONDERZOEK (GEMIDDELDE INFLUENT VAN 4 RWZI'S IN 2 MEETRONDES) MET INFLUENT DATA VAN CLO OVER 2015 VOOR ALLE RWZI'S IN NEDERLAND

Parameter	Gemiddelde influent ($\mu\text{g/L}$), op basis van meetdata uit dit onderzoek	Data influent Nederland' ($\mu\text{g/L}$), op basis van CLO data
Koper	92	74
Chroom	18 *	9
Zink	215	217
Lood	13	18
Cadmium	0,24	0,3
Nikkel	28 *	10
Kwik	< 0,12	0,1
Arseen	2,4	3,7

*) RWZI Venlo heeft relatief hoge concentraties aan Chroom en Nikkel in het influent, waardoor de gemiddelde influentconcentratie gemeten in deze studie hoger is dan de gemiddelde waarde in het Compendium (CLO data 2015).

3.3.1 Opgeloste fractie metalen in RWZI influent

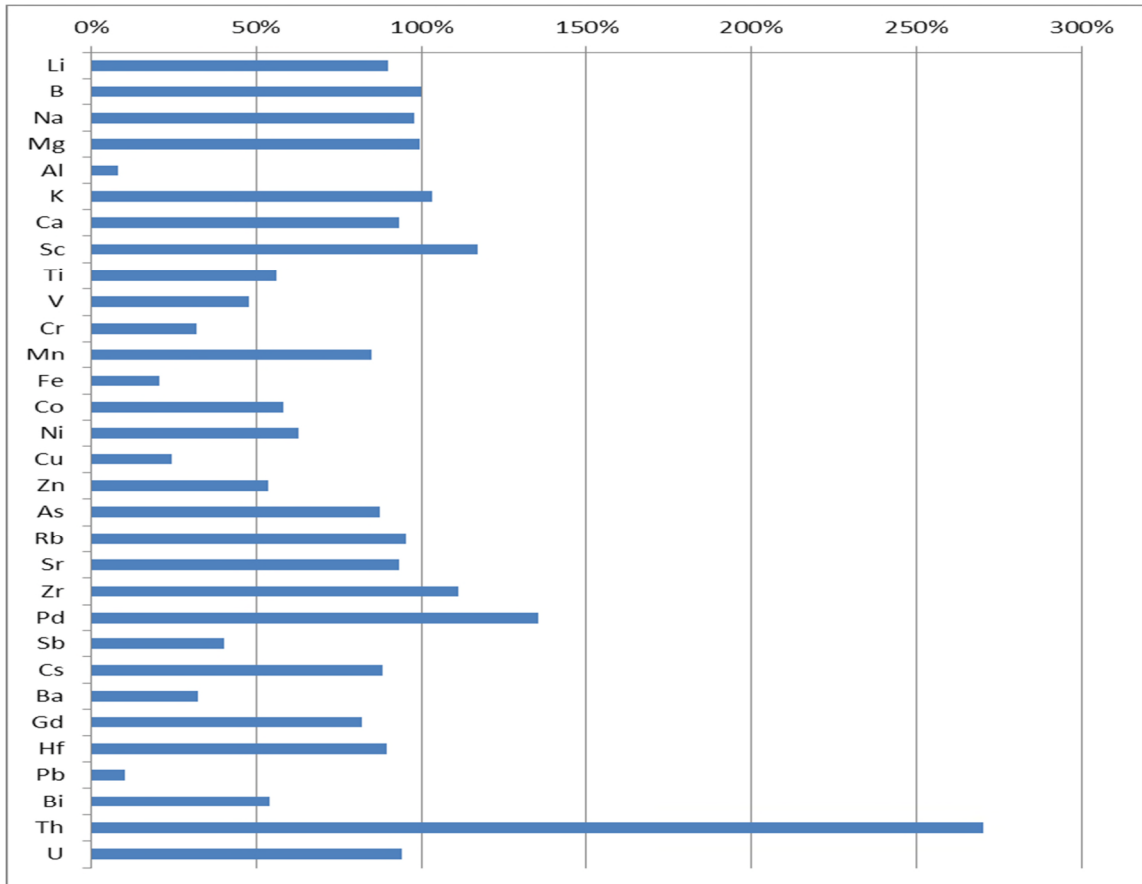
De meetresultaten voor de metalen aanwezig in het filtraat van het influent van de 4 RWZI's (Tabel 10) vertoont eenzelfde patroon als voor het influent totaal (Tabel 8).

TABEL 10 GEMIDDELDE CONCENTRATIES VAN METALEN (IN PPB) IN OPGELOSTE/COLLOÏDALE VORM IN RWZI INFLUENT, BEPAALD IN 2 MEETRONDES, HET OVERALL GEMIDDELDE EN PERCENTAGE VERSCHIL TUSSEN MEETRONDE 1 EN 2

Element	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	Gemiddelde	Overall verschil
Li	8,5	12,7	4,7	17,3	10,8	48%
Be	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
B	294	132	62	136	156	21%
Na	91479	84974	116554	94714	96930	17%
Mg	7503	13396	8080	12178	10289	17%
Al	110	78	74	60	81	65%
K	34195	28446	28595	69290	40132	30%
Ca	38583	70613	78523	51048	59691	12%
Sc	4,6	3,9	4,5	4	4,2	91%
Ti	35	34	26	50	36	7%
V	0,9	0,7	< 1,0	0,9	0,7	32%
Cr	< 10	< 10	< 10	15	7	12%
Mn	97	334	200	118	187	18%
Fe	656	385	404	556	500	43%
Co	0,79	0,49	0,5	1,25	0,76	80%
Ni	9,9	6,4	5,3	49,5	17,8	31%
Cu	34,5	10,3	13,8	26,5	21	29%
Zn	114	75	108	135	108	52%
Ga	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Ge	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
As	1,3	0,9	2,3	0,8	1,3	49%
Se	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	0%
Rb	22	18	23	29	23	23%

Element	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	Gemiddelde	Overall verschil
Sr	165	333	196	253	237	13%
Y	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Zr	1,8	0,8	2,1	0,8	1,4	393%
Nb	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	0%
Mo	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	0%
Ru	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Pd	0,23	0,39	0,28	0,36	0,24	72%
Ag	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	0%
Cd	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
In	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Sn	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	0%
Sb	< 0,40	< 0,40	1,7	< 0,40	0,6	23%
Te	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	0%
Cs	0,17	< 0,20	0,31	< 0,20	0,17	30%
Ba	26	42	36	23	32	19%
La	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Ce	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Pr	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Nd	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Sm	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Eu	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Gd	0,32	< 0,20	0,22	0,17	0,2	46%
Tb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Dy	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Ho	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Er	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Tm	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Yb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Lu	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Hf	1,1	< 1,0	2	< 1,0	1	135%
Ta	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	0%
W	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	0%
Re	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Os	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Ir	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Pt	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Tl	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Pb	1,7	0,6	1	1,3	1,2	77%
Bi	1,2	< 1,0	0,8	< 1,0	0,7	27%
Th	< 0,20	< 0,20	0,58	< 0,20	0,22	22%
U	< 0,20	< 0,20	0,15	< 0,20	0,11	9%
Au	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	-
Hg	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	-

In Figuur 3 is een vergelijking gemaakt tussen het (gemiddelde) gehalte metalen in opgeloste/colloïdale vorm (Tabel 10) ten opzichte van het (gemiddelde) gehalte in het influent totaal (Tabel 8).



FIGUUR 3 AANDEEL VAN METALEN IN OPGELOSTE/COLLOÏDALE VORM IN INFLUENT (IN THEORIE IS DAT MAXIMAAL 100%)

De uitschieters boven de 100%, met name thorium (Th), kunnen verklaard worden doordat slechts een enkele meetwaarde is bepaald en/of de berekeningswijze bij opgave van de rapportagegrens.

3.3.2 Deeltjes gebonden fractie metalen in RWZI influent

Om de concentratie metalen te kunnen bepalen in het residu (Tabel 12) is een liter influent in behandeling genomen. Hiervan is de droogrest bepaald door te centrifugeren en het 'bezinksel' te drogen bij 105 °C. De hoeveelheid residu per RWZI is weergegeven in Tabel 11. De lage droogrest van de RWZI Kralingseveer kan verklaard worden doordat het als enige van de influent stromen voorbezonden influent is.

TABEL 11 RESIDU (IN MG/L) IN HET RWZI INFLUENT

	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	gemiddelde
Droogrest	164,4	34,5	144,6	334,7	169,6

TABEL 12 CONCENTRATIES VAN METALEN (IN MG/KG DROGE STOF) IN HET RESIDU VAN RWZI INFLUENT EN GEMIDDELDE OVER DE 4 RWZI'S

Element	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	Gemiddelde
Li	2,9	4,2	115	5,1	31,8
Be	0,11	0,13	0,13	0,41	0,2
B	31	19	20	25	24
Na	6490	15160	7600	3990	8310
Mg	1695	4015	1795	2655	2540
Al	4605	4690	5575	7760	5658
K	2835	6015	2870	4330	4013
Ca	25380	33645	30990	16085	26525
Sc	1,2	2,3	1,4	2,1	1,8
Ti	88	89	92	195	116
V	6	7,1	5,8	14	8,2
Cr	16	< 0,72	18	125	40
Mn	125	545	185	175	258
Fe	5795	32260	7475	19705	16309
Co	2,1	3,8	2,4	6,6	3,7
Ni	13	20	12	110	38,8
Cu	220	585	220	400	356
Zn	1265	1940	1010	1605	1455
Ga	0,87	0,93	1,1	1,5	1,1
Ge	< 0,003	< 0,014	< 0,003	0,72	0,18
As	2,2	16	5	4,1	6,8
Se	2,3	2,9	2,4	2,2	2,5
Rb	4	6,8	4,7	6,5	5,5
Sr	63	195	69	110	109
Y	1,5	2,1	1,7	4	2,3
Zr	1,4	7,2	1,1	0,89	2,6
Nb	0,19	< 0,072	0,017	0,26	0,13
Mo	7,6	19	14	14	13,7
Ru	< 0,003	< 0,014	0,003	0,004	0,004
Pd	< 0,003	< 0,014	< 0,003	0,34	0,09
Ag	1,1	1,6	1,9	1,8	1,6
Cd	1,1	1,1	0,81	1,2	1,05
In	0,012	< 0,014	0,017	0,084	0,03
Sn	18	19	17	24	20
Sb	3,9	4,8	35	3,8	11,88
Te	0,033	0,072	0,14	0,012	0,06
Cs	0,24	0,42	0,35	0,55	0,39
Ba	120	795	130	205	313
La	5,2	7,6	5,3	7,7	6,5
Ce	5,2	8,6	6,1	10	7,5
Pr	0,57	0,93	0,61	1,2	0,83

Element	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	Gemiddelde
Nd	2,3	3,5	2,4	4,7	3,2
Sm	0,36	0,62	0,44	0,93	0,59
Eu	0,12	0,28	0,12	0,24	0,19
Gd	0,45	0,7	0,5	1	0,66
Tb	0,052	0,087	0,059	0,13	0,08
Dy	0,26	0,41	0,3	0,69	0,42
Ho	0,049	0,072	0,059	0,14	0,08
Er	0,14	0,22	0,16	0,39	0,23
Tm	0,018	0,029	0,017	0,051	0,029
Yb	0,11	0,17	0,13	0,32	0,18
Lu	0,015	0,029	0,017	0,048	0,027
Hf	0,9	8,8	0,3	0,091	2,5
Ta	0,93	< 0,029	0,57	0,057	0,39
W	1,6	2,9	2,4	2,3	2,3
Re	0,003	0,029	0,003	0,003	0,01
Os	< 0,003	0,014	< 0,003	< 0,001	0,004
Ir	0,009	0,087	0,01	0,016	0,03
Pt	0,049	0,19	0,08	0,043	0,09
Tl	< 0,003	< 0,014	< 0,003	0,13	0,04
Pb	71	160	68	105	101
Bi	19	29	26	21	24
Th	0,34	4	0,052	0,16	1,14
U	0,39	3	0,87	0,85	1,28
Au	0,52	3,7	<0,35	1,4	1,4
Hg	0,33	0,29	0,35	0,3	0,32

De meetresultaten van de residuen vertonen eenzelfde beeld als de voorgaande influent reeksen (totaal en opgelost). In het droge stof (het residu) uit het influent zijn van vrijwel alle metalen de concentraties te bepalen boven de rapportagegrens.

3.4 RWZI effluent

Er zijn effluent monsters genomen op de vier verschillende RWZI's, RWZI Amersfoort (waterschap Vallei en Veluwe), RWZI Kralingseveer (hoogheemraadschap van Schieland en de Krimpenerwaard), RWZI Nieuwgraaf (waterschap Rijn en IJssel) en RWZI Venlo (Waterschapsbedrijf Limburg) die voor dit project zijn bemonsterd.

Van de effluentmonsters zijn de totale concentraties van de 66 elementen gemeten (Tabel 13) in meetronde 1 en 2 (zie ook Bijlage I). In meetronde 1 is tevens de concentratie in het filtraat (Tabel 15) bepaald, om te bepalen hoeveel van een bepaald metaal in opgeloste vorm aanwezig is. Er zijn geen concentraties gemeten in het residu na filtratie, omdat in het effluent een beperkte hoeveelheid deeltjes zitten.

TABEL 13 GEMIDDELDE CONCENTRATIES (TOTAAL, IN PPB) VAN METALEN IN RWZI EFFLUENT, GEMIDDELDE EN OVERALL PERCENTAGE VERSCHIL TUSSEN MEETRONDE 1 EN 2

Element	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	Gemiddelde	Overall verschil
Li	8,4	13,5	5,6	17	11,1	24%
Be	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
B	208	104	26	94	108	40%
Na	83683,8	88088,8	110543,8	86268,8	92146,3	19%
Mg	6730	11856	5776	9266	8407	32%
Al	245	33	49	68	99	66%
K	27268	21579	20674	52765	30571	31%
Ca	37213	72018	73978	46308	57379	17%
Sc	4,3	3,9	4,6	3,7	4,1	87%
Ti	5,1	5,7	5,6	6,3	5,7	47%
V	0,7	0,9	0,8	1,3	0,9	39%
Cr	< 10	< 10	< 10	7	6	0%
Mn	103	331	161	86	170	37%
Fe	558	380	303	374	403	30%
Co	1,07	0,67	0,69	2,2	1,16	21%
Ni	7,4	6,4	4,9	44,3	15,7	19%
Cu	7	< 10	< 10	< 10	5,6	0%
Zn	25	11	36	35	26	39%
Ga	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Ge	0,13	0,15	< 0,20	0,17	0,14	17%
As	0,6	1,6	2,9	0,8	1,5	83%
Se	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	0%
Rb	21	17	22	25	21	17%
Sr	119	325	175	196	204	14%
Y	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Zr	0,9	< 1,0	0,8	< 1,0	0,7	24%
Nb	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	0%
Mo	< 1,0	< 1,0	< 1,0	0,9	0,6	0%
Ru	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Pd	< 0,20	0,14	< 0,20	0,13	0,12	70%
Ag	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	0%
Cd	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
In	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Sn	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	0%
Sb	< 0,40	< 0,40	4,6	< 0,40	1,3	24%
Te	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	0%
Cs	< 0,20	< 0,20	0,32	< 0,20	0,2	19%
Ba	6,7	28,5	16,3	10	15,4	37%
La	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Ce	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Pr	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%

Element	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	Gemiddelde	Overall verschil
Nd	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Sm	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Eu	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Gd	0,31	0,13	0,21	< 0,20	0,19	46%
Tb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Dy	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Ho	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Er	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Tm	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Yb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Lu	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Hf	< 1,0	< 1,0	1,4	< 1,0	0,7	18%
Ta	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	0%
W	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	0%
Re	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Os	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Ir	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Pt	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Tl	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Pb	0,27	0,17	0,4	0,37	0,3	131%
Bi	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	0%
Th	< 0,20	< 0,20	0,23	< 0,20	0,13	16%
U	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0%
Au	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	-
Hg	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	-

Vergelijking met literatuurgegevens

In de Watson-database (Watson, 2018) zijn van het effluent van de vier onderzochte RWZI's voor meer metalen concentraties opgenomen dan van het influent.

- Voor de RWZI Amersfoort geldt dat van de metalen opgenomen in de Watson-database de meesten goed overeen komen met de in dit onderzoek gemeten concentraties. Voor een aantal metalen waaronder koper, kobalt, magnesium, nikkel en vanadium geldt dat de gemeten waarden (wat) hoger zijn dan opgenomen in de database, maar wel in dezelfde orde grootte liggen, terwijl voor bijvoorbeeld lithium wat lager gemeten is.
- Ten opzicht van de concentraties opgenomen in de Watson-database bevat het effluent (Tabel 13) van de RWZI Kralingseveer (veel) meer aluminium en ijzer en wat minder molybdeen en zink. Vooral het verschil met aluminium is groot. In de Watson-database wordt een concentratie van 0 in µg/L opgegeven, terwijl uit de metingen blijkt dat aluminium in een gemiddelde concentratie van 33 in µg/L (range: 22 – 54) aanwezig is in het effluent. Gezien het aantal uitgevoerde analyses en de range waarin de concentraties aluminium gemeten is, lijken de uitgevoerde analyses een betrouwbaarder beeld te geven.
- Het effluent van RWZI Nieuwgraaf bevat volgens de Watson-database veel meer antimoon (Sb) dan blijkt uit de uitgevoerde metingen (16 µg/L versus gemiddeld 4,6 µg/L).

Ditzelfde geldt ook, maar in veel mindere mate, voor arseen, nikkel en barium. Voor molybdeen en lood zijn juist wat lagere waarden gemeten in dit onderzoek.

- In de Watson-database is voor het effluent van de RWZI Venlo alleen voor borium (B) een waarde opgenomen (van 0 µg/L). In dit onderzoek zijn concentraties gemeten tussen de 21 en 120 µg/L, met een gemiddelde concentratie van 94 µg/L.
- Als de gemiddelde concentratie uit Tabel 13 wordt vergeleken met de Watson-database voor deze zelfde vier RWZI's dan valt op dat met name borium, chroom en nikkel in hogere concentraties gemeten zijn in de effluënten. Voor de overige metalen ligt de gemiddelde meetwaarde in dezelfde orde grootte en meestal (ruim) binnen de minimale en maximale concentratie opgenomen in de database.

De in dit onderzoek gemeten concentraties in RWZI-effluent (Tabel 13) zijn, voor de BOOM metalen, ook vergeleken met de database van het Compendium voor de Leefomgeving (CLO, 2018). Uit deze vergelijking blijkt dat de waarden gemeten in deze studie en de waarden in het Compendium in dezelfde orde van grootte liggen. De waarden voor nikkel en chroom zijn aan de hoge kant in deze studie, veroorzaakt door de relatief hoge concentraties in het effluent van de RWZI Venlo.

TABEL 14 VERGELIJKING MEETDATA UIT DIT ONDERZOEK (GEMIDDELDE EFFLUENT VAN 4 RWZI'S IN 2 MEETRONDES) MET EFFLUENT DATA VAN CLO OVER 2015 VOOR ALLE RWZI'S IN NEDERLAND

Parameter	Gemiddelde effluent (µg/L), op basis van meetdata uit dit onderzoek	Data effluent Nederland (µg/L), op basis van CLO data
Koper	5,6	4,6
Chroom	6 *	1,1
Zink	26	41
Lood	0,3	1,1
Cadmium	< 0,2	0,1
Nikkel	16 *	3,9
Kwik	< 0,12	0,0
Arseen	1,5	1,7

*) RWZI Venlo heeft relatief hoge concentraties aan Chroom en Nikkel in het effluent, waardoor de gemiddelde gemeten effluentconcentratie in deze studie hoger is dan de gemiddelde waarde in het Compendium (CLO data 2015).

3.4.1 Opgeloste fractie metalen in RWZI effluent in vergelijking met influent

In Tabel 15 zijn de gemeten concentraties van opgeloste/colloïdale metalen in het effluent van de vier RWZI's weergegeven.

Omdat het interessant is om te bezien of de opgeloste metalen uit het influent van de RWZI (Tabel 8) door de zuivering heen naar het effluent gaan, zijn in Tabel 15 van beide stromen de (gemiddelde) concentraties van de opgeloste metalen naast elkaar weergegeven. Voor de gemiddelde concentratie opgeloste metalen in het influent wordt verwezen naar Tabel 10.

Element	Influent				Effluent				Gem. effluent
	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	
Ce	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Pr	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Nd	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Sm	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Eu	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Gd	0,32	< 0,20	0,22	0,17	0,33	< 0,20	0,26	< 0,20	0,2
Tb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Dy	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Ho	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Er	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Tm	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Yb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Lu	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Hf	1,1	< 1,0	2	< 1,0	< 1,0	< 1,0	1,8	< 1,0	0,8
Ta	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40
W	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40
Re	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Os	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Ir	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Pt	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Tl	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Pb	1,7	0,6	1	1,3	0,16	< 0,20	0,91	0,21	0,34
Bi	1,2	< 1,0	0,8	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Th	< 0,20	< 0,20	0,58	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0,6	< 0,20	0,2
U	< 0,20	< 0,20	0,15	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Au	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0
Hg	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12

Uit Tabel 15 blijkt dat voor een aantal van de gemeten metalen (onder andere lithium, borium en lood) de concentratie metaal in de opgeloste vorm in het influent in eenzelfde orde van grootte ligt als de concentratie in opgeloste vorm in het effluent.

Ook blijkt uit Tabel 15 dat het verwijderingsrendement voor enkele metalen sterk verschilt per RWZI. Zo wordt bijvoorbeeld zink in opgeloste vorm goed verwijderd, behalve in de RWZI Kralingseveer. Voor lood geldt bijvoorbeeld dat de RWZI Nieuwgraaf deze goed verwijderd, terwijl voor de andere drie RWZI's geen grote afname in concentratie is gemeten.

3.5 Vergelijking waterige stromen

3.5.1 Vergelijking stromen drinkwaterproductie en influent RWZI's

Voor de meetwaarden van het drinkwaterproces (paragraaf 3.2) en van de RWZI's (paragraaf 3.3) is een vergelijking gemaakt voor een selectie van metalen, waaronder de metalen van de Shortlist (zie paragraaf 4.4) en de BOOM metalen (zie paragraaf 1.2).

RWZI influent versus waterstromen Oasen (drinkwater, membraanconcentraat, permeaat) voor de Shortlist metalen:

- Li: concentratie in het concentraat is in dezelfde orde grootte als RWZI influent.
- Ti: de concentratie in membraanconcentraat is een orde grootte lager dan in het RWZI influent.
- Co: de concentratie in het concentraat ligt in dezelfde orde grootte als het RWZI influent.
- Cu: vrijwel afwezig in de waterstromen van Oasen.
- Zn: het concentraat bevat een factor 2 - 10 minder zink dan het RWZI influent.
- Ga, Sb en Ce: niet aangetoond in de waterstromen van Oasen.
- Pd: wel aanwezig in het concentraat, in tegenstelling tot het RWZI influent waar Pd niet of nauwelijks aangetoond is. De vracht Pd in het concentraat is gering, mede gezien de lage volumestroom concentraat.
- Au, Ag, In, Ta, W en Ir: Deze metalen zijn niet aangetoond (< rapportagegrens), zowel in het concentraat als in het RWZI influent.

Drinkwater (permeaat) versus RWZI influent voor de (overige) BOOM metalen:

- Cd: niet aangetoond (< rapportagegrens) in het drinkwater en het concentraat. In het RWZI influent is Cd regelmatig boven de rapportagegrens gemeten.
- Cr en Hg: niet aangetoond (< rapportagegrens) in drinkwater, concentraat en RWZI influent (behalve het influent RWZI Venlo).
- Ni: niet aangetoond (< rapportagegrens) in het permeaat, maar wel gemeten in het voedingswater en concentraat. De concentraties in het concentraat zijn vergelijkbaar of lager dan de concentraties in het RWZI influent.
- Pb: niet aangetoond (< rapportagegrens) in drinkwater, het voedingswater en het concentraat. De concentratie in het RWZI influent is ruim boven de rapportagegrens.
- As: niet aangetoond (< rapportagegrens) in drinkwater en voedingswater, maar in het concentraat in dezelfde orde grootte aanwezig als het RWZI influent.

Drinkwaterproces versus RWZI influent voor enkele andere metalen van de "Lijst Opbrengst as HVC" (zie paragraaf 0):

- Sc: de concentratie in het concentraat en het RWZI influent hebben dezelfde orde grootte.
- Rb: de concentratie in het drinkwaterproces is een orde grootte lager dan in RWZI influent.
- Sr: de concentratie in het membraanconcentraat is een factor vijf hoger dan in het RWZI Influent.
- Cs, Pt, en Th: de concentratie van deze metalen is laag of de metalen zijn niet aangetoond in het membraanconcentraat.

Hoewel de concentraties in het membraanconcentraat in de tweede meetronde wat hoger zijn dan in die in de eerste meetronde, is er geen directe aanleiding om terugwinning van bepaalde metalen verder te onderzoeken op de locatie Kamerik. Dit gezien het feit dat de concentraties in het membraanconcentraat in de meeste gevallen lager zijn dan de concentraties in het influent van de RWZI's. Bovendien is het debiet van de concentraat stroom van de membranen veel kleiner, waardoor de potentieel terug te winnen vrachten gering zijn.

3.5.2 Vergelijking influent en effluent RWZI's

Voor een aantal van de gemeten metalen (bijvoorbeeld lithium, borium en lood) is de concentratie metaal in de opgeloste vorm in het influent in eenzelfde orde van grootte als de concentratie in opgeloste vorm in het effluent (zie Tabel 15). Omdat het in- en effluent debiet aan elkaar gelijk gesteld kunnen worden, geldt voor deze metalen dat het gedeelte aanwezig in de opgeloste vorm niet of nauwelijks verwijderd wordt in de zuiveringsinstallatie.

Door per onderzocht metaal nader in detail naar de mate van verwijdering te kijken en te combineren met de vorm waarin het metaal in het influent en effluent aanwezig is (opgelost/colloïdaal versus (grotere) deeltjes), volgt onderstaande indeling in zes groepen metalen. Het op deze wijze indelen van de verkregen meetwaarden per metaal resulteert in Tabel 16.

- A. goed opgelost en goed verwijderd.
- B. deels opgelost en goed verwijderd.
- C. niet opgelost en goed verwijderd.
- D. goed opgelost en beperkt verwijderd.
- E. deels opgelost en beperkt verwijderd.
- F. niet opgelost en beperkt verwijderd.

Bij deze indeling is gehanteerd:

- Verwijdering is bepaald op basis van totale concentraties in influent en effluent:

$$\text{Verwijdering} = (C_{\text{INFLUENT, TOT}} - C_{\text{EFFLUENT, TOT}}) / C_{\text{INFLUENT, TOT}} \times 100\%.$$
 Ten behoeve van deze analyse is niet gekeken of de verwijderde metalen in het slib terecht komen.
 Er is geen scherpe grens gesteld om te oordelen of sprake is van goede of beperkte verwijdering. De classificatie 'beperkte verwijdering' is gehanteerd wanneer voor de meeste RWZI's een verwijdering van maximaal 25% is gevonden, wellicht met één of twee hogere conversies van maximaal 40%. De classificatie 'goede verwijdering' is gehanteerd wanneer voor de meeste RWZI's een verwijdering van minimaal 70% is gevonden (vaak nog hoger), wellicht met één of twee lagere conversies van minimaal 60%.
- Voor de vorm van het metaal is onderscheid gemaakt tussen 'opgelost' en 'vast'. Hierbij is aangehouden dat de aangetroffen waarden na filtratie over 12 - 25 µm als 'opgelost' worden aangeduid. In feite betreft dit de opgeloste stoffen plus de niet opgeloste deeltjes met een afmeting kleiner dan 12-25 µm. Metalen gebonden aan deeltjes groter dan 12-25 µm of anderszins in vaste vorm aanwezig worden aangeduid als "vast", "deeltjesgebonden" of "niet opgelost". In dit project is geen onderzoek uitgevoerd naar een verdere opdeling om onderscheid te kunnen maken tussen daadwerkelijk opgeloste metalen en metalen die als kleine deeltjes aanwezig zijn. Doordat er tijdens monstervoorbehandeling middels filtratie een koeklaag kan ontstaan, is het mogelijk dat de effectieve poriëgrootte kleiner wordt dan 12 µm. In dit project is niet onderzocht in hoeverre dat effect optreedt. Details over de verdeling tussen opgelost en vast is gepresenteerd in de tabellen in dit hoofdstuk, en tevens weergegeven in onderstaande tabel en in Figuur 3.
 Er is geen scherpe grens gesteld om te oordelen in welke mate sprake is van opgelost of deeltjesgebonden. De classificatie 'opgelost' is gehanteerd wanneer voor de meeste RWZI's geldt dat minimaal 80% is opgelost, wellicht met één of twee hogere conversies van maximaal 40%. De classificatie 'niet opgelost' is gehanteerd wanneer voor de meeste RWZI's geldt dat maximaal 25% is opgelost, wellicht met één of twee metalen waarvan een groter deel is opgelost. Voor de tussenvorm 'deels

opgelost' is het beeld niet eenduidig, deze classificatie bevindt zich tussen de andere twee classificaties.

- De metalen van de Shortlist (zie paragraaf 4.3) zijn in Tabel 16 **geel** gemarkeerd.

TABEL 16 INDELING METALEN IN GROEPEN OP BASIS VAN COMBINATIE VORM IN INFLUENT EN VERWIJDERING IN DE RWZI

Vorm metaal → Verwijdering	Goed opgelost (of kleine deeltjes ($< 12-25 \mu\text{m}$))	Deels opgelost, deels deeltjesgebonden/vast	Niet opgelost, deeltjesgebonden (s)
Goede verwijdering	Groep A RWZI's nagenoeg gelijk patroon: - Wat variatie in Δ : Mg ($\Delta 3x$), Mn	Groep B RWZI's nagenoeg gelijk patroon: Ti, Cu, Zn , Ba, Bi Cr(*), Zr(*), U(*) Wat variatie in Δ : Co , Ni, As, Gd	Groep C RWZI's nagenoeg gelijk patroon: Al, Fe, Y, La, Ce , Nd, Pb Ga (*), Ge(*), Mo(*), Cd (*), Sn (*), Dy(*) Wat variatie in Δ : B
Beperkte verwijdering	Groep D RWZI's nagenoeg gelijk patroon: Li , Na, K, Ca, Sc, Rb, Sr Cs(*), Th(*) Wat variatie in Δ : B, Mg, Mn, Hf(*)	Groep E RWZI's nagenoeg gelijk patroon: - Wat variatie in Δ : Co , Ni, As, Gd	Groep F RWZI's nagenoeg gelijk patroon: Sb (*) Wat variatie in Δ : -

Voor verschillende metalen is de analyse gebaseerd op een beperkt aantal beschikbare meetdata, vanwege de lage concentraties in influent en effluent (deels $<$ de rapportagegrens). Deze metalen zijn gemarkeerd met (*). De indicatie "Wat variatie in Δ " is gehanteerd indien geen eenduidig beeld is gevonden voor de mate van verwijdering. Om te voorkomen dat het aantal groepen in de tabel te groot wordt, is gekozen om hiervoor geen extra categorie toe te voegen. Tenslotte is onderscheid gemaakt tussen metalen die bij alle vier de onderzochte RWZI's een eenduidig beeld tonen en metalen waarbij dat beeld verschilt per RWZI.

Hierna volgt een nadere toelichting per groep:

Groep "0". Van deze metalen is geen tot weinig relevante informatie beschikbaar, omdat de concentraties in influent en andere stromen (influent gefiltreerd en effluent) veelvuldig of structureel beneden de rapportagegrens zijn. Dit geldt voor de volgende metalen: Be, In, Ag, Nb, Ru, Te, Pr, Sm, Eu, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Ta, W, Re, Os, Ir, Pt, Tl, Se, Au, Hg.

Groep A (goed opgelost en goed verwijderd). Dit zijn metalen die grotendeels in opgeloste vorm (of deeltjes $< 12 - 25 \mu\text{m}$) in het influent aanwezig zijn. Het verwijderingsrendement in de RWZI is (desondanks) goed:

- Metalen met een nagenoeg gelijk patroon voor de onderzochte RWZI's:
 - Er zijn geen metalen die in deze groep vallen.

- Metalen die geen eenduidige lijn tonen voor de onderzochte RWZI's:
 - Mg: in drie gevallen vindt beperkte verwijdering plaats (40%) ondanks dat magnesium nagenoeg geheel in opgeloste vorm aanwezig is.
 - Mn: het grootste deel is in opgeloste vorm aanwezig, met meestal lage conversies tot gevolg, maar in enkele gevallen toch een verlaging tot 40-60%.

Groep B (deels opgelost en goed verwijderd). Dit betreft metalen die deels in opgeloste vorm in het Influent (of deeltjes < 12 - 25 µm) aanwezig zijn, en een goede verwijdering op de RWZI's laten zien:

- Metalen met een nagenoeg gelijk patroon voor de onderzochte RWZI's: Ti, Ba, Zn, Cu, Bi.
- Metalen gemarkeerd met (*) en met een nagenoeg gelijk patroon voor de onderzochte RWZI's:
 - Zr (het merendeel is opgelost (>50%), de verwijdering is goed)
 - U (veel data beneden de rapportagegrens, deels in opgeloste vorm, en de verwijdering is redelijk goed)
 - Cr (op basis van een beperkt aantal data: deels in opgeloste vorm, en de verwijdering redelijk goed)
- Metalen die geen eenduidige lijn tonen over verschillende RWZI's:
 - Co: in enkele gevallen vindt wat verwijdering plaats (40%), er is gemiddeld 60% opgelost.
 - Ni: het grootste deel is opgelost, meestal is sprake van een lage verwijdering.
 - As: bevindt zich grotendeels in opgeloste vorm (>40%, meestal >60%), en de verwijdering is meestal matig (1 x hoog met 70%).
 - Gd: bevindt zich deels in opgeloste vorm, het opgeloste deel wordt niet verwijderd. In twee gevallen is sprake van een matige verwijdering van 40%.

Groep C (niet opgelost en goed verwijderd). Dit betreft metalen die in deeltjesgebonden vorm in het influent aanwezig zijn en waarbij sprake is van een goede verwijdering :

- Metalen met een nagenoeg gelijk patroon voor de onderzochte RWZI's: Al, Fe, La, Ce, Nd, Pb. Voor ijzer en aluminium, en wellicht ook magnesium, kan het beeld vertroebeld zijn doordat deze metalen in de waterlijn en/of sliblijn gedoseerd worden ten behoeve van de verwijdering van fosfaat en de verbetering van de ontwaterbaarheid, dan wel de vorming van struviet.
- Metalen gemarkeerd met (*) en met een nagenoeg gelijk patroon voor de onderzochte RWZI's:
 - Ga, Ge, Mo, Cd, Sn (op basis van summier data)
 - Y (mede op basis van meetdata < rapportagegrens)
 - Dy (slechts 1 maal aangetoond)
 - Pd: data zijn niet verklaarbaar omdat in enkele gevallen sprake is van een concentratie die na filtratie hoger is dan totaal. In het effluent zijn de waarden in alle gevallen beneden de rapportagegrens. Daarom is aangenomen dat de verwijdering goed is.

- Metalen die geen eenduidige lijn tonen over verschillende RWZI's:
 - B. In de gevallen dat borium als deeltjesgebonden vorm in het influent aanwezig is, dan is sprake van redelijke verwijdering. Als borium in opgeloste vorm aanwezig is, dan is geen sprake van verwijdering.

Groep D (goed opgelost en beperkt verwijderd). Metalen die in opgeloste vorm (of deeltjes < 12 – 25 µm) aanwezig zijn in het influent en waarvan de verwijdering laag of beperkt is:

- Metalen met nagenoeg gelijk patroon voor de onderzochte RWZI's: Li, Na, K, Ca, Sc, Rb, Sr.
- Metalen gemarkeerd met (*) en met een nagenoeg gelijk patroon voor de onderzochte RWZI's:
 - Cs (op basis van summier data: veelal in opgeloste vorm aanwezig in het influent, nauwelijks sprake van verwijdering).
 - Th (op basis van 1x datareeks: in opgeloste vorm aanwezig in het influent, nauwelijks sprake van verwijdering).
- Metalen die geen eenduidige lijn tonen over de onderzochte RWZI's:
 - B. Indien als deeltjesgebonden metaal in het influent, dan is er sprake van redelijke verwijdering. Als borium aanwezig is in opgeloste vorm, dan is geen sprake van verwijdering.
 - Mg: in drie gevallen is sprake van enige verwijdering (40%), ondanks dat het metaal nagenoeg geheel in opgeloste vorm aanwezig is.
 - Mn: het grootste deel is in opgeloste vorm aanwezig in het influent, meestal is sprake van een lage verwijdering. In enkele gevallen bedraagt de verwijdering toch 40-60%.
 - Hf (*), op basis van een beperkt aantal data: veelal is sprake van de opgeloste vorm, is de verwijdering beperkt.

Groep E (deels opgelost en beperkt verwijderd). Metalen die deels in opgeloste vorm (of deeltjes < 12 – 25 µm), in het influent aanwezig zijn en waarvan de verwijdering laag of beperkt is:

- Metalen met nagenoeg gelijk patroon voor de onderzochte RWZI's: niet van toepassing.
- Metalen gemarkeerd met (*) en met een nagenoeg gelijk patroon voor de onderzochte RWZI's: niet van toepassing
- Metalen die geen eenduidige lijn tonen over de onderzochte RWZI's:
 - Co: in de meeste gevallen is nauwelijks sprake van verwijdering, in enkele gevallen is sprake van enige verwijdering (40%). Gemiddeld is 60% in opgeloste vorm aanwezig.
 - Ni: het grootste deel is in opgeloste vorm aanwezig, meestal is sprake van een lage verwijdering.
 - As: grotendeels is dit metaal in opgeloste vorm aanwezig (>40%, meestal >60%). De verwijdering is meestal matig (1 maal hoog met 70%).
 - Gd: dit metaal is deels in opgeloste vorm aanwezig in het influent, en het opgeloste deel wordt niet verwijderd. In twee gevallen is sprake van een matige verwijdering van 40%.

Groep F (niet opgelost en beperkt verwijderd). Metalen die aanwezig zijn in deeltjesgebonden of niet-opgeloste vorm in het influent en waarbij de verwijdering laag is of beperkt:

- Metalen gemarkeerd met (*) en met een nagenoeg gelijk patroon voor alle RWZI's: Op basis van summier beschikbare data blijkt dat antimoon vooral deeltjesgebonden is maar nauwelijks verwijderd wordt in de onderzochte RWZI's.
- Metalen gemarkeerd met nagenoeg gelijk patroon voor de onderzochte RWZI's: niet van toepassing.
- Metalen die geen eenduidige lijn tonen over de verschillende RWZI's: niet van toepassing.

Samenvatting metalen en groepen

Voor de metalen in de groepen C en D zijn bovenstaande bevindingen conform de verwachting, wanneer verondersteld wordt dat opgeloste componenten beperkt verwijderd worden en deeltjesgebonden of niet-opgeloste componenten goed verwijderd worden in de RWZI. Groep D (opgelost en beperkt verwijderd) wordt gevormd door de alkalimetalen lithium, natrium, kalium, cesium, rubidium, de aardalkalimetalen calcium en strontium, en thorium en scandium. Groep C (niet opgelost en goed verwijderd) wordt gevormd door aluminium, ijzer, yttrium, lanthanum, cerium, neodymium, lood, galium, germanium, molybdeen, cadmium, tin en dysprosium. Afwijkingen hierop worden gevormd door antimoon, mangaan en magnesium.

Daarnaast is er een tussencategorie (deels opgelost, deels deeltjesgebonden) die gevormd wordt door de Groepen B en E, en waarvoor twee observaties gelden: 1) de verwijdering is goed ongeacht de vorm waarin het metaal zich bevindt, voor de metalen titanium, koper, zink, barium, bismut, chroom, zirkonium en uranium; 2) de verwijdering is afhankelijk van de RWZI voor de metalen kobalt, nikkel, arseen en gadolinium, waarvoor geldt:

- Voor kobalt is in enkele gevallen gedeeltelijke verwijdering gemeten (40%), en gemiddeld is 60% in opgeloste vorm aanwezig.
- Voor nikkel geldt dat het grootste deel in opgeloste vorm aanwezig is en dat meestal sprake is van een lage verwijdering.
- Arseen is grotendeels opgelost (>40%, meestal >60%), en de verwijdering meestal matig (1 maal hoog met 70%).
- Gadolinium is deels opgelost, het opgeloste deel wordt niet verwijderd. In twee gevallen is sprake van matige verwijdering van 40%.

Voor de volgende metalen is een niet eenduidig of afwijkend beeld geobserveerd:

- Als borium in het influent aan deeltjes gebonden is, dan vindt er tamelijk wat verwijdering plaats. Als borium in opgeloste vorm aanwezig is, dan vindt geen verwijdering plaats.
- Voor magnesium geldt dat in drie gevallen beperkte verwijdering is geconstateerd (40%) ondanks dat magnesium nagenoeg geheel in opgeloste vorm aanwezig is.
- Voor mangaan geldt dat het grootste deel in opgeloste vorm aanwezig is, met veelal een lage verwijdering tot gevolg. Echter, in enkele gevallen is 40-60% verwijderd van de opgeloste fractie uit het influent.
- Voor hafnium geldt (op basis van een beperkt aantal data) dat het veelal in opgeloste vorm aanwezig is, maar dat de verwijdering meestal beperkt is.

Voor de Shortlist metalen (paragraaf 4.4) plus lithium zijn bovenstaande gegevens voor elke RWZI gepresenteerd in figuren (indien data beschikbaar) in Bijlage IV.

3.6 Slibstromen op de RWZI

Naast influent en effluent zijn ook verschillende slibstromen bemonsterd (zie voor individuele meetwaarden ook Bijlage I), zoals primair en secundair slib en slibstromen rondom de vergisting (in- en uitgaande stroom en centraat).

3.6.1 Primair slib

Primair slib verlaat de RWZI meestal niet als zodanig, maar wordt (mee)vergist, al dan niet in combinatie met secundair slib (surplus). Het is niet bekend of de samenstelling van primair en secundair slib, voor wat betreft metalen en de andere gemeten elementen, verschilt.

Van primair slib is in beide meetrondes op één meetdag een steekmonster genomen en geanalyseerd (zie Tabel 18). Omdat de RWZI Venlo geen voorbezinking heeft, is hiervan ook geen primair slibmonster beschikbaar. De hoeveelheid (nat) primair slib per RWZI op de meetdagen en het gemiddelde debiet is weergegeven in Tabel 17.

TABEL 17 HOEVEELHEID PRIMAIR SLIB (M3/DAG) EN DROGE STOF (IN %) PER MEETDAG EN RWZI

	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	gemiddelde
<u>Meetdag ronde 1</u>					
Hoeveelheid	230	287	227	n.v.t.	248
Droge stof	5,7 %	4,9 %	3,7 %		4,8 %
<u>Meetdag ronde 2</u>					
Hoeveelheid	311	185	186	n.v.t.	227
Droge stof	4,45 %	3,90 %	3,61 %		4,0
<i>Daggemiddelde</i>	<i>5,1 %</i>	<i>4,4 %</i>	<i>3,7 %</i>		

TABEL 18 GEMIDDELDE CONCENTRATIES (IN MG/KG DROGE STOF) VAN METALEN IN PRIMAIR SLIB VAN DE 3 RWZI'S, GEMIDDELDE CONCENTRATIES IN PRIMAIR SLIB GEMIDDELD OVER DE 3 RWZI'S EN OVERALL PERCENTAGE VERSCHIL TUSSEN MEETRONDE 1 EN 2

Element	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Gemiddelde	Overall verschil
Li	0,7	3,2	2,1	2	116%
Be	0,036	0,2	0,103	0,113	108%
B	6	20	7	11	63%
Na	695	1905	2825	1808	73%
Mg	690	2180	1135	1335	29%
Al	2495	4938	7625	5019	52%
K	833	1700	1700	1411	38%
Ca	6458	18973	12963	12798	28%
Sc	0,4	1,5	1,1	1	63%
Ti	37	100	59	65	35%
V	1,5	10	3,4	5	53%
Cr	5,4	23,5	10,6	13,2	40%
Mn	70	388	134	197	54%
Fe	3500	17450	3760	8237	29%

Element	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Gemiddelde	Overall verschil
Co	0,8	2,5	1,5	1,6	28%
Ni	5,1	21	6,5	10,9	32%
Cu	78	400	84	187	33%
Zn	343	888	405	545	31%
Ga	0,4	1,1	1,4	1	48%
Ge	0,12	0,83	0,18	0,37	72%
As	0,7	7,3	2,9	3,6	38%
Se	0,7	2	1,1	1,3	34%
Rb	1	4	4	3	58%
Sr	38	153	44	78	30%
Y	0,55	2	1,16	1,24	64%
Zr	0,6	0,8	1	0,8	119%
Nb	0,13	0,41	0,25	0,26	222%
Mo	1,6	8,9	3,8	4,7	50%
Ru	< 0,001	0,003	< 0,001	0,001	17%
Pd	0,06	0,2	0,04	0,1	43%
Ag	0,5	2,3	1,7	1,5	64%
Cd	0,37	0,8	0,51	0,56	39%
In	0,048	0,062	0,076	0,062	38%
Sn	7	20	12	13	55%
Sb	1,2	2,2	3,6	2,3	63%
Te	0,008	0,021	< 0,005	0,01	72%
Cs	0,08	0,46	0,33	0,29	79%
Ba	57	798	82	312	51%
La	1,8	7,2	4,6	4,5	56%
Ce	1,8	8,9	5,2	5,3	71%
Pr	0,21	0,95	0,51	0,55	83%
Nd	0,9	3,5	1,9	2,1	81%
Sm	0,14	0,61	0,35	0,37	85%
Eu	0,04	0,31	0,1	0,15	107%
Gd	0,15	0,67	0,38	0,4	85%
Tb	0,02	0,09	0,05	0,05	98%
Dy	0,1	0,42	0,24	0,25	95%
Ho	0,02	0,08	0,05	0,05	105%
Er	0,05	0,22	0,13	0,14	98%
Tm	0,01	0,03	0,02	0,02	106%
Yb	0,04	0,2	0,11	0,12	104%
Lu	0,01	0,03	0,02	0,02	106%
Hf	0,62	0,06	0,07	0,25	1107%
Ta	1,92	1,1	1,35	1,45	10291%
W	0,5	1,8	2,25	1,52	81%
Re	< 0,001	0,004	< 0,001	0,002	50%
Os	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	0%

Element	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Gemiddelde	Overall verschil
Ir	0,006	0,005	0,002	0,004	317%
Pt	0,018	0,036	0,027	0,027	102%
Tl	0,01	0,16	0,09	0,09	60%
Pb	32	109	55	65	79%
Bi	7,4	31,5	15	18	74%
Th	0,15	0,15	0,05	0,12	749%
U	0,12	1,7	0,33	0,71	70%
Au	0,7	0,82	0,52	0,68	-
Hg	0,19	0,36	0,39	0,31	-

Uit bovenstaande tabel en de analysegegevens voor primair slib (Bijlage I) blijkt dat de concentratie metalen in het primaire slib van meetronde 1 (sterk) verschilt met meetronde 2. Het gemiddelde gehalte metalen in het primaire slib verschilt per RWZI, maar de concentraties liggen wel redelijk in dezelfde orde grootte. Wat opvalt is dat het primaire slib van de RWZI Kralingseveer meestal de hoogste concentratie metalen bevat en het primaire slib van de RWZI Amersfoort de laagste concentratie metalen.

3.6.2 Secundair slib

Net als primair slib is secundair slib een interne stroom binnen een RWZI die - zeker voor grotere RWZI's - niet als zodanig het terrein verlaat. Secundair slib wordt vaak - al dan niet gemengd met (ingedikt) primair slib - ingedikt, vergist en/of ontwaterd alvorens transport naar de slib-eindverwerking plaats vindt.

Van secundair slib is in meetronde 2 een steekmonster genomen. De hoeveelheid secundair slib is in Tabel 19 weergegeven en de meetresultaten zijn opgenomen in Tabel 20.

TABEL 19 HOEVEELHEID SECUNDAIR SLIB (M3/DAG) EN DROGE STOF (IN %) PER MEETDAG EN RWZI

Meetdag ronde 2	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	gemiddelde
Hoeveelheid	242	162	214	3334	1119
Droge stof	3,74 %	9,21 %	6,19 %	3,13 %	5,57 %

TABEL 20 CONCENTRATIES (IN MG/KG DROGE STOF) VAN METALEN IN SECUNDAIR SLIB

Element	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	Gemiddelde
Li	1	0,8	2,3	4,1	2
Be	0,08	0,06	0,16	0,4	0,18
B	24	7	26	26	21
Na	2060	270	1620	2110	1515
Mg	8445	3985	7320	7235	6746
Al	7220	1430	3675	6055	4595
K	11975	4540	11345	8895	9189
Ca	11215	4775	9050	13970	9753
Sc	0,62	0,4	1,2	1,9	1
Ti	165	55	165	240	156
V	3,3	1,5	4,6	7,3	4,2

Element	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	Gemiddelde
Cr	8,7	4,9	12	130	38,9
Mn	160	105	120	230	154
Fe	33495	6260	11780	21760	18324
Co	1,8	0,7	1,9	5,1	2,4
Ni	10	7,1	17	92	31,5
Cu	225	165	285	340	254
Zn	610	285	730	1180	701
Ga	1,3	0,3	0,93	1,3	1
Ge	1,7	0,31	0,72	1,3	1,01
As	3,5	2,5	4,1	4,8	3,7
Se	1,7	1,1	2,7	2,5	2
Rb	5	2	7,1	6,6	5
Sr	130	63	71	165	107
Y	0,98	0,73	1,9	4	1,9
Zr	2,1	0,45	1,7	0,94	1,3
Nb	0,1	0,1	0,27	0,5	0,24
Mo	6	3	9	10	7,1
Ru	0,005	< 0,001	0,005	0,004	0,004
Pd	0,13	0,02	0,095	0,3	0,14
Ag	1,3	0,9	2,4	3,1	1,9
Cd	0,93	0,33	1	1,2	0,87
In	0,037	0,002	0,14	0,089	0,07
Sn	18	8	22	33	20
Sb	1,1	0,4	5,8	2,3	2,4
Te	0,013	< 0,005	0,006	0,024	0,011
Cs	0,13	0,15	0,49	0,52	0,32
Ba	140	565	200	225	283
La	3,9	2,7	6,3	11	6
Ce	4,1	3,2	9,3	13	7,4
Pr	0,49	0,37	0,85	1,6	0,83
Nd	1,9	1,3	3,3	5,8	3,1
Sm	0,3	0,24	0,61	1,2	0,59
Eu	0,11	0,18	0,19	0,3	0,2
Gd	0,36	0,27	0,67	1,2	0,63
Tb	0,05	0,03	0,085	0,17	0,08
Dy	0,21	0,16	0,44	0,89	0,43
Ho	0,04	0,03	0,086	0,18	0,09
Er	0,11	0,08	0,23	0,48	0,23
Tm	0,01	0,01	0,03	0,063	0,03
Yb	0,09	0,08	0,2	0,41	0,2
Lu	0,013	0,011	0,029	0,063	0,029
Hf	0,064	0,057	0,046	< 0,005	0,056
Ta	1,2	1,8	1,2	1	1,3

Element	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	Gemiddelde
W	2	0,8	4,1	3,9	2,7
Re	0,003	0,003	0,007	0,003	0,004
Os	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Ir	0,037	0,026	0,046	0,031	0,035
Pt	0,057	0,033	0,11	0,052	0,063
Tl	0,03	0,07	0,094	0,18	0,09
Pb	66	45	83	125	80
Bi	45	17	50	33	36
Th	< 0,001	< 0,001	0,08	0,18	0,07
U	0,54	1,1	2,5	1,1	1,3
Au	-	-	-	-	-
Hg	-	-	-	-	-

Uit de meetresultaten (Tabel 20) blijkt dat er geen eenduidig beeld is van welke van de vier onderzochte RWZI's het secundaire slib de hoogste concentratie metalen bevat. Dat verschilt per metaal. Voor barium en tantalium bevat het secundaire slib afkomstig van de RWZI Kralingseveer de hoogste concentratie. Voor de overige metalen bevat dit slib het laagste gehalte (of eenzelfde lage waarde).

Secundair slib is eenmalig bemonsterd in meetronde 2. Het gemiddelde is daarmee gebaseerd op slechts een viertal steekmonsters. Om de invloed van lokale verschillen, steekmonsters en (eenmalige) monsternamen te beperken kan voor een vergelijking tussen primair en secundair slib het beste gekeken worden naar de gemiddelde samenstelling over de vier RWZI's.

Door de (gemiddelde) meetresultaten uit Tabel 18 en Tabel 20 te vergelijken, blijkt dat de samenstelling van primair slib en secundair slib verschilt. Secundair slib lijkt veelal hogere concentraties metalen (tot maximaal 6,5 keer meer) te bevatten dan primair slib. Ook is voor secundair slib minder vaak '< rapportagegrens' gerapporteerd. Voor 10 van de 63 geanalyseerde metalen (natrium aluminium, calcium, vanadium, mangaan, niobium, barium, hafnium, tantalium en thorium) bevat secundair slib gemiddeld lagere concentraties metalen dan het gemiddelde primaire slib. Dit wordt ten dele veroorzaakt door het rekenen met rapportagegrenzen, maar ook omdat primair slib in beide meetrondes is geanalyseerd voor drie RWZI's, terwijl secundair slib voor alle vier RWZI's is bemonsterd in meetronde 2. Hierdoor zijn de resultaten niet een op een te vergelijken.

Door nader in te zoomen op de drie RWZI's waarvan zowel primair als secundair slib geanalyseerd is, blijkt dat voor de RWZI Amersfoort en Nieuwgraaf het secundaire slib meestal de hoogste concentraties metalen bevat, terwijl voor het primaire slib van de RWZI Kralingseveer geldt dat dit veelal de hoogste concentratie metalen bevat.

3.6.3 Toevoer gisting en vergist slib

De vier onderzochte RWZI's beschikken allen over slibgisting, waarin de onderstaande slibstromen behandeld worden:

- Op de RWZI Amersfoort wordt ingedikt primair slib samen met (ingedikt) surplus slib vergist. De toevoerstroam van de vergisters bevat ook (ingedikt) primair slib en (ingedikt) surplus slib van de RWZI's Nijkerk, Woudenberg en Soest.

- De toevoer naar de vergisting van de RWZI Kralingseveer betreft 'eigen' (ingedikt) primair slib en (ingedikt) surplusslib. Hier kunnen extern slib uit de secundaire indikker en eventuele organische reststoffen vanuit de slibopslagtank aan toegevoegd zijn.
- In de slibvergisting van de RWZI Nieuwgraaf wordt alleen het primaire en secundair slib van de eigen installatie vergist.
 - *Opmerking:* De slibgisting op de RWZI Nieuwgraaf stond tijdelijk stil tot 22 november 2016. Hierdoor was representatieve monsternamen niet mogelijk en is het monsterprogramma aangepast.
- Omdat op de RWZI Venlo geen voorbezinking wordt toegepast en extern slib gedoseerd wordt op de waterlijn, bestaat de toevoer naar de slibgisting alleen uit surplus slib afkomstig van de eigen installatie.

Zowel de toevoer naar de gisting als de afvoer in de vorm van uitgegist slib zijn op de vier RWZI's bemonsterd in meetronde 1. In Tabel 22 en Tabel 23 zijn de meetresultaten opgenomen.

TABEL 21 HOEVEELHEID TOEVOER SLIB NAAR GISTING (M3/DAG) EN DROGE STOF (IN %) PER MEETDAG EN RWZI

Meetdag ronde 1	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	gemiddelde
Hoeveelheid	274	659	409 *	105	362
Droge stof	11,0 %	8,4 %	4,8% *	6,5 %	7,7%

* Berekend op basis van ingedikt primair en ingedikt secundair slib

TABEL 22 CONCENTRATIES (IN MG/KG DROGE STOF) VAN METALEN IN TOEVOER GISTING

Element	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	Gemiddelde
Li	1,2	1,6	1,9	3,2	2
Be	0,096	0,14	0,12	0,41	0,19
B	20	31	32	26	27
Na	640	940	2000	665	1061
Mg	2415	10440	6635	5325	6204
Al	11145	3355	4330	6095	6231
K	3170	12585	11365	6320	8360
Ca	8895	13580	9745	10320	10635
Sc	0,76	0,98	1,1	1,6	1,1
Ti	81	145	130	210	142
V	4,1	5,9	5	7,6	5,7
Cr	14	16	13	130	43,3
Mn	120	350	130	235	209
Fe	11005	18540	7860	20335	14435
Co	1,6	2	1,9	5,3	2,7
Ni	9,8	18	12	100	35
Cu	275	395	195	385	313
Zn	700	830	570	1370	868
Ga	1,7	0,83	1,1	1,5	1,3
Ge	0,55	0,75	0,36	0,96	0,66
As	2,8	8	4	4,7	4,9
Se	1,4	2,3	2,5	2,4	2,2
Rb	3	6,3	8,6	6,1	6

Element	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	Gemiddelde
Sr	82	165	64	165	119
Y	1,3	1,6	1,6	4,1	2,15
Zr	1,5	0,97	1,1	0,49	1
Nb	0,16	0,33	0,2	0,36	0,26
Mo	3,8	6,6	6,9	11	7,1
Ru	0,002	0,003	< 0,001	0,004	0,002
Pd	0,036	0,12	0,029	0,24	0,11
Ag	2,1	1,9	1,9	2,4	2,1
Cd	0,79	0,77	2,6	1,2	1,3
In	0,065	0,045	0,093	0,12	0,081
Sn	20	15	18	32	21
Sb	1,8	1,3	16	3,4	5,6
Te	0,009	0,016	< 0,005	0,018	0,011
Cs	0,18	0,29	0,49	0,61	0,39
Ba	115	975	170	230	373
La	7,4	5,7	5	8,8	6,7
Ce	4,6	6,6	6,2	12	7,4
Pr	0,52	0,71	0,62	1,3	0,79
Nd	2,1	2,7	2,4	5,1	3,1
Sm	0,36	0,49	0,45	1	0,58
Eu	0,11	0,29	0,13	0,28	0,2
Gd	0,38	0,54	0,49	1,1	0,63
Tb	0,05	0,066	0,061	0,15	0,08
Dy	0,26	0,35	0,32	0,81	0,44
Ho	0,048	0,065	0,059	0,16	0,08
Er	0,13	0,19	0,17	0,44	0,23
Tm	0,016	0,023	0,019	0,056	0,03
Yb	0,12	0,16	0,14	0,38	0,2
Lu	0,014	0,021	0,018	0,054	0,027
Hf	0,12	0,55	0,014	0,009	0,173
Ta	0,19	0,22	0,076	0,12	0,2
W	1,1	1,6	2,3	3,2	2,1
Re	< 0,001	0,005	0,004	0,004	0,003
Os	< 0,001	0,002	< 0,001	< 0,001	0,001
Ir	0,017	0,028	0,019	0,033	0,024
Pt	0,029	0,058	0,085	0,05	0,056
Tl	< 0,001	0,067	0,011	0,1	0,04
Pb	75	105	75	115	93
Bi	21	26	27	25	25
Th	0,048	0,38	0,018	0,035	0,12
U	0,5	2,5	1,7	0,98	1,4
Au	0,47	0,7	0,57	0,35	0,5
Hg	0,18	0,29	0,27	0,39	0,28

TABEL 23 GEMIDDELDE CONCENTRATIES (IN MG/KG DROGE STOF) VAN METALEN IN UITGESTIGT SLIB

Element	Amersfoort	Kralingseveer ⁹	Nieuwgraaf	Venlo	gemiddelde
Li	2,8	2,6	3,3	3,9	3,1
Be	0,21	0,2	0,2	0,53	0,29
B	47	46	34	44	43
Na	2470	2053	4250	1540	2578
Mg	4770	8452	6915	6205	6585
Al	23915	6675	6860	7850	11325
K	7010	9937	9750	10985	9420
Ca	21945	19843	20685	18555	20257
Sc	2	1,6	1,8	2,1	1,9
Ti	190	162	175	305	208
V	9,7	16	9	9,1	11
Cr	30	31	23	180	66
Mn	280	588	215	375	365
Fe	27040	26817	12165	30190	24053
Co	3,7	3,2	3,1	7,7	4,4
Ni	22	24	16	170	58
Cu	335	457	260	530	395
Zn	1390	978	995	1740	1276
Ga	3,8	1,7	1,7	1,8	2,2
Ge	1,3	1	0,47	1,3	1
As	6,4	11	6	7	7
Se	2,8	2,8	2,7	3,4	2,9
Rb	6,6	7,6	10	7,9	8
Sr	195	238	105	300	210
Y	2,7	2,3	2,6	5,6	3,3
Zr	4,1	1,5	1,3	1	2
Nb	0,44	0,48	0,42	0,49	0,46
Mo	9,4	11	10	16	11,4
Ru	0,005	0,005	0,003	0,008	0,005
Pd	0,21	0,2	0,09	0,39	0,22
Ag	4,6	2,6	2,9	3,4	3,4
Cd	1,6	1,1	4,3	1,6	2,2
In	0,17	0,067	0,16	0,15	0,137
Sn	46	21	27	42	34
Sb	4	2	18	3,8	7
Te	0,043	0,011	0,006	0,021	0,02
Cs	0,37	0,45	0,63	0,69	0,53
Ba	255	772	220	320	392
La	8,6	7,3	8,9	12	9,2
Ce	9,9	8,8	9,5	14	10,6

⁹ Dit betreft het gemiddelde van 3 monsters, omdat op RWZI Kralingseveer de 3 vergisters verschillend bedreven worden en er geen mogelijkheid was om een representatief mengmonster te nemen.

Element	Amersfoort	Kralingseveer ⁹	Nieuwgraaf	Venlo	gemiddelde
Pr	1,1	0,94	0,97	1,6	1,15
Nd	4,4	3,6	3,8	6,3	4,5
Sm	0,75	0,65	0,72	1,3	0,86
Eu	0,23	0,29	0,21	0,35	0,27
Gd	0,78	0,7	0,76	1,3	0,89
Tb	0,1	0,09	0,1	0,18	0,12
Dy	0,53	0,46	0,51	1	0,63
Ho	0,096	0,087	0,095	0,2	0,119
Er	0,28	0,24	0,26	0,56	0,34
Tm	0,034	0,03	0,03	0,07	0,04
Yb	0,23	0,21	0,23	0,47	0,29
Lu	0,031	0,029	0,03	0,068	0,039
Hf	0,067	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,019
Ta	< 0,002	0	0,014	0,014	0,012
W	2,2	2,2	3,6	4,8	3,2
Re	< 0,001	0	0,002	0,002	0,002
Os	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Ir	0,007	0,007	0,004	0,035	0,013
Pt	0,056	0,073	0,079	0,073	0,07
Tl	0,015	0,091	0,055	0,13	0,073
Pb	155	125	125	150	139
Bi	41	35	31	32	35
Th	0,17	0,05	0,04	0,07	0,08
U	0,97	2,5	1,5	1,2	1,5
Au	0,6	0,5	0,38	0,35	0,5
Hg	0,63	0,44	0,63	0,57	0,57

De resultaten van de toevoer naar de slibgisting (Tabel 22) zijn niet een op een vergelijkbaar met de stromen uit Tabel 23. De stromen zijn in een andere periode bemonsterd en tevens verschilt de toevoer naar de gisting - en daarmee in mindere mate de afvoer als uitgegist slib - per dag, waarbij met name het meevergisten van externe reststromen (RWZI Kralingseveer) en slib afkomstig van omliggende RWZI's (onder andere RWZI Amersfoort) van grote invloed kan zijn.

Rekening houdend met bovenstaande beperkingen, blijkt dat uitgegist slib hogere (orde grootte 20 - 60%) concentraties metalen bevat dan de toevoer naar de gisting. Dit is in lijn met het afbraak percentage van organische stof in slibvergisters. Alleen voor de metalen hafnium en tantalium en in (veel) mindere mate renium en osmium wordt een (sterke) afname in concentratie berekend. Dit kan verklaard worden door de invloed van metingen waarvoor de rapportagegrens is gerapporteerd.

De RWZI's Amersfoort en Venlo hanteren thermische druk hydrolyse (TDH) technologie om het zuiverings-slib te kraken om zodoende meer afbraak van organische stof te bewerkstelligen (en een hogere biogasproductie). De RWZI Kralingseveer en Nieuwgraaf maken hier geen gebruik van. Verwacht wordt dat door het toepassen van TDH technologie

en de daardoor verhoogde afbraak van organische stof leidt tot een grotere toename van het gehalte metalen in het uitgegiste slib of eventueel het effluent. Dit is niet aangetoond met de meetwaarden in Tabel 23. Ook het centraat van Amersfoort en Venlo bevat geen verhoogde concentraties metalen, ten opzichte van het centraat van Kralingseveer en Nieuwgraaf. Het centraat van de RWZI Kralingseveer bevat zelfs de hoogste concentraties metalen. Het aantal metingen, de (afwijkende) meetperiode, maar ook dat de TDH-installatie op de RWZI Amersfoort ten tijde van de monsternamen nog niet stabiel en optimaal functioneerde kunnen er de oorzaak van zijn dat het verwachte effect niet aangetoond is.

Vergelijking met literatuurgegevens

In een artikel van een Zwitsers onderzoek (Vriens et al. 2017) zijn concentraties van 69 elementen gepubliceerd in uitgegiste slib en effluent van Zwitserse RWZI's. De gemeten concentraties metalen in de Zwitserse RWZI's liggen veelal in dezelfde range als gemeten in deze studie voor de Nederlandse RWZI's. In Nederland is in het uitgegiste slib (wat) meer aluminium, arseen, palladium, antimoon, wolfram, lood, bismut en goud gemeten. Vooral de concentratie van aluminium is opvallend laag in het Zwitserse uitgegiste slib (factor 1.000) en dit betreft mogelijk een fout in de vermelde eenheid. Echter, ook in het Zwitserse effluent is de concentratie aluminium veel lager dan in het effluent van de Nederlandse RWZI's (factor 30). In Zwitserland zijn de metalen niobium, telluur, hafnium, tantalium, thallium en thorium iets meer aanwezig in het uitgegiste slib, maar dan gaat het wel over relatief lage concentraties. Tenslotte spreekt de Zwitserse studie over een mogelijke opbrengst van 6,8 USA Dollar (USD) per capita per jaar of 15 USD per ton droge stof aan slib.

3.6.4 Slibafvoer

Naast het product effluent is de grootste (rest)stroom die de RWZI verlaat de slibafvoer. Bij RWZI's met slibgisting wordt het slib op locatie ontwaterd alvorens te transporteren naar de eindverwerker. Om de ontwaterbaarheid te vergroten worden veelal hulpstoffen gedoseerd. Op de RWZI Amersfoort wordt hiervoor PE gebruikt en in Venlo ijzerchloride (zie ook paragraaf 3.9). Bij de ontwatering ontstaat tevens centraat (indien gebruik wordt gemaakt van een ontwateringscentrifuge, anders heet het filtraat). Van de centraat stroom is in meetronde 1 een steekmonster genomen en geanalyseerd (zie paragraaf 3.6.4.1).

Van het afgevoerde slib is in meetronde 1 op 3 dagen een monster genomen en in meetronde 2 op 1 dag. Van de slibafvoer van de RWZI Kralingseveer is alleen een monster ontvangen tijdens meetronde 2. De dagdebieten staan vermeld in Tabel 24 en de gemeten concentraties metalen in Tabel 25.

TABEL 24 HOEVEELHEID ONTWERD/AFGEVOERD SLIB (M3/DAG) EN DROGE STOF (IN %) PER MEETDAG EN RWZI

	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo
<u>Meetdag ronde 1</u>				
Hoeveelheid	143 ¹⁰	130	57	43
Droge stof	28,2 %	17,9 %	25,1 %	28,2 %
<u>Meetdag ronde 2</u>				
Hoeveelheid	135 ⁴	67	72	48
Droge stof	27,46 %	19,12 %	26,01 %	30,45 %
<i>Daggemiddelde</i>	<i>141610 kg/d</i>	<i>114</i>	<i>60</i>	<i>45</i>
	<i>28,0 %</i>	<i>18,2 %</i>	<i>25,4%</i>	<i>28,7 %</i>

¹⁰ Voor ontwaterd slib is een dichtheid gehanteerd van 1.000 kg/m³.

TABEL 25 GEMIDDELDE CONCENTRATIES (IN MG/KG DROGE STOF) VAN METALEN IN AF TE VOEREN SLIB

Element	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	gemiddeld
Li	2,3	2,2	2,8	3,1	2,6
Be	0,19	0,18	0,18	0,42	0,24
B	32	21	25	24	25
Na	536	555	519	424	508
Mg	4695	11450	4213	6766	6781
Al	20010	4670	6575	7144	9600
K	1736	2885	2371	3410	2601
Ca	21378	19490	16938	15520	18331
Sc	1,7	1,3	1,6	2	1,7
Ti	165	160	235	459	255
V	8,6	7,1	9	10,8	8,9
Cr	28	21	25	151	56
Mn	255	615	214	373	364
Fe	27738	23675	23678	63725	34704
Co	2,8	2,1	4,3	13,3	5,6
Ni	19	20	20	141	50
Cu	331	435	286	450	376
Zn	1305	920	1075	1539	1210
Ga	3,2	1,1	1,6	1,6	1,9
Ge	1,4	1,2	1,3	2,5	1,6
As	4,6	7,8	5	4,6	5,5
Se	2,8	2,7	2,6	2,9	2,8
Rb	3,7	4,3	5,8	5,6	4,8
Sr	189	185	112	230	179
Y	2,6	2,1	2,6	4,9	3
Zr	3,6	1,7	0,9	1,1	1,8
Nb	0,45	0,52	0,4	0,48	0,46
Mo	9,1	11	9,3	13,3	10,7
Ru	0,004	0,004	0,004	0,005	0,004
Pd	0,29	0,41	0,2	0,4	0,32
Ag	5,3	3,1	3	3,5	3,7
Cd	1,7	1	3,6	1,4	1,9
In	0,16	0,07	0,14	0,14	0,13
Sn	42	25	27	37	33
Sb	3,7	1,8	16,3	3,3	6,3
Te	0,038	0,017	0,005	0,017	0,019
Cs	0,35	0,45	0,6	0,58	0,5
Ba	259	675	229	283	361
La	9	8	8,2	10,8	9
Ce	9,9	9,7	9,6	13	10,6
Pr	1,2	1,1	1	1,5	1,2
Nd	4,4	4	4,1	6	4,6

Element	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	gemiddeld
Sm	0,75	0,72	0,77	1,2	0,86
Eu	0,23	0,35	0,22	0,33	0,28
Gd	0,79	0,77	0,81	1,28	0,91
Tb	0,11	0,1	0,11	0,18	0,12
Dy	0,54	0,49	0,57	0,96	0,64
Ho	0,1	0,1	0,11	0,19	0,13
Er	0,28	0,26	0,3	0,53	0,34
Tm	0,035	0,035	0,038	0,068	0,044
Yb	0,24	0,23	0,26	0,44	0,29
Lu	0,033	0,033	0,036	0,064	0,042
Hf	0,27	0,02	0,04	0,05	0,1
Ta	0,24	0,72	0,16	0,14	0,31
W	2	2,4	3,3	4	2,9
Re	0,002	0,005	0,003	0,003	0,003
Os	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Ir	0,01	0,01	0	0,03	0,01
Pt	0,062	0,06	0,078	0,068	0,067
Tl	0,088	0,2	0,148	0,198	0,158
Pb	151	105	143	136	134
Bi	49	57	36	33	44
Th	0,2	0,027	0,1	0,2	0,12
U	1	3,3	1,8	1,2	1,8
Au	0,15	-	0,07	<0,10	0,09
Hg	0,64	-	0,57	0,49	0,57

De samenstelling van het ontwaterde slib verschilt per RWZI. Voor alle vier de onderzochte RWZI's geldt dat deze voor een (of meerdere) meta(l)en de hoogste concentratie bevat, maar voor een ander metaal het laagste gehalte. Er is dan ook geen consistent overall onderscheid te maken in relatief schoon en vuil slib.

3.6.4.1 Centraat

Van het centraat is eenmalig een steekmonster genomen tijdens meetronde 1.

TABEL 26 HOEVEELHEID CENTRAAT (M3/DAG) EN DROGE STOF (IN %) PER MEETDAG EN RWZI

	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	gemiddelde
<u>Meetdag ronde 1</u>					
meetdag 1	429	1960	680	138	802

TABEL 27 GEMIDDELDE CONCENTRATIES (IN PPB) VAN METALEN IN CENTRAAT

Element	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	gemiddeld
Li	18	50	8,4	28	26
Be	0,26	2,3	< 0,20	< 0,20	0,69
B	400	610	81	510	400
Na	97915	9535	127935	84255	79910

Element	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	gemiddeld
Mg	16160	84400	30620	70480	50415
Al	45860	84600	450	690	32900
K	219800	428800	243400	408400	325100
Ca	62980	243160	54600	40200	100235
Sc	6,2	28	4,6	4,2	10,8
Ti	555	3120	380	110	1041
V	13	200	< 1,0	< 1,0	54
Cr	47	385	< 10	61	125
Mn	575	6280	62	205	1781
Fe	45400	278400	3010	17750	86140
Co	35	44	8,5	41	32
Ni	110	320	15	340	196
Cu	590	5695	23	51	1590
Zn	2120	9800	130	265	3079
Ga	5,9	18	0,36	0,26	6,1
Ge	2,8	14	0,42	2,2	4,9
As	57	125	11	65	65
Se	10	31	< 10	< 10	13
Rb	105	180	115	115	129
Sr	365	2435	84	160	761
Y	4	23	< 0,20	0,4	6,9
Zr	7,3	42	< 1,0	< 1,0	12,6
Nb	< 1,0	1,2	< 1,0	< 1,0	0,7
Mo	17	110	< 1,0	17	36
Ru	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Pd	0,26	2,7	< 0,20	< 0,20	0,79
Ag	6,4	24	< 1,0	< 1,0	7,9
Cd	2,1	9,2	0,26	< 0,20	2,9
In	< 0,20	0,28	< 0,20	< 0,20	0,15
Sn	39	125	< 0,40	2,5	41,7
Sb	4,9	23	4,7	< 0,40	8,2
Te	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Cs	2,2	6,8	1,9	5,2	4
Ba	365	8055	15	26	2115
La	11	72	0,34	0,64	21
Ce	13	87	0,36	0,74	25,3
Pr	1,4	9	< 0,20	< 0,20	2,7
Nd	5,7	35	< 0,20	0,36	10,3
Sm	0,94	6,3	< 0,20	< 0,20	1,9
Eu	0,28	2,7	< 0,20	< 0,20	0,8
Gd	1,3	6,9	0,32	< 0,20	2,2
Tb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Dy	0,7	4,2	< 0,20	< 0,20	1,3

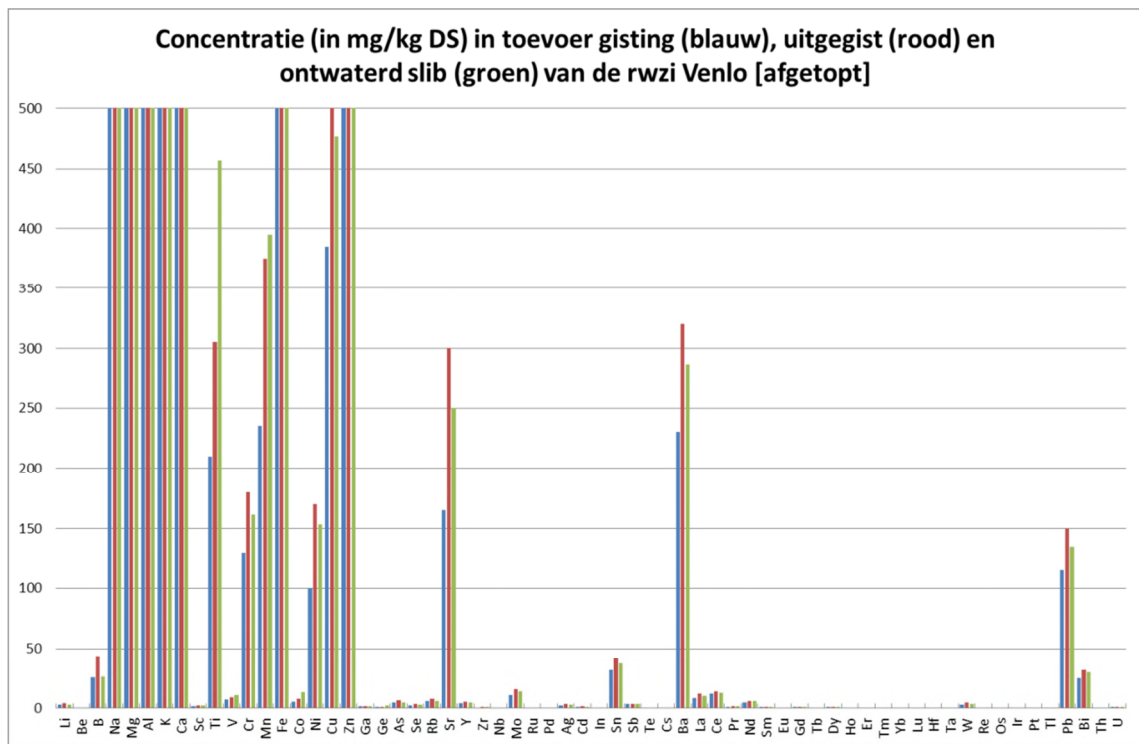
Element	Amersfoort	Kralingseveer	Nieuwgraaf	Venlo	gemiddeld
Ho	< 0,20	0,82	< 0,20	< 0,20	0,3
Er	0,36	2,3	< 0,20	< 0,20	0,7
Tm	< 0,20	0,3	< 0,20	< 0,20	0,15
Yb	0,28	1,8	< 0,20	< 0,20	0,57
Lu	< 0,20	0,28	< 0,20	< 0,20	0,15
Hf	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Ta	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40
W	7,6	18	< 0,40	3,9	7,4
Re	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Os	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Ir	0,24	0,62	< 0,20	< 0,20	0,27
Pt	0,22	0,6	< 0,20	< 0,20	0,3
Tl	< 0,20	0,3	< 0,20	< 0,20	0,2
Pb	170	1145	4,8	7,1	332
Bi	51	330	< 1,0	< 1,0	96
Th	< 0,20	3,6	< 0,20	< 0,20	1
U	1,5	22	< 0,20	< 0,20	5,9
Au	<2,0	4	<2,0	<2,0	1,8
Hg	0,74	3,8	< 0,12	< 0,12	1,2

In het centraat per RWZI zijn grote verschillen te constateren. Uitzonderingen daargelaten (bijvoorbeeld natrium) bevat het centraat van de RWZI Kralingseveer de hoogste concentraties metalen, gevolgd door het centraat van de RWZI Amersfoort.

3.7 Stromen en vrachten op de RWZI

Met bovenstaande data zijn vele vergelijkingen en dwarsdoorsneden te maken. Hieronder worden een tweetal vergelijkingen als voorbeeld gepresenteerd die belangrijk zijn voor de beeldvorming ten behoeve van het vervolg.

In Figuur 4 wordt als voorbeeld de concentraties van de metingen rondom de gisting van RWZI Venlo weergegeven. De gemeten concentraties van metalen in deze stromen zijn vermeld in de eerdere tabellen en in Bijlage I.

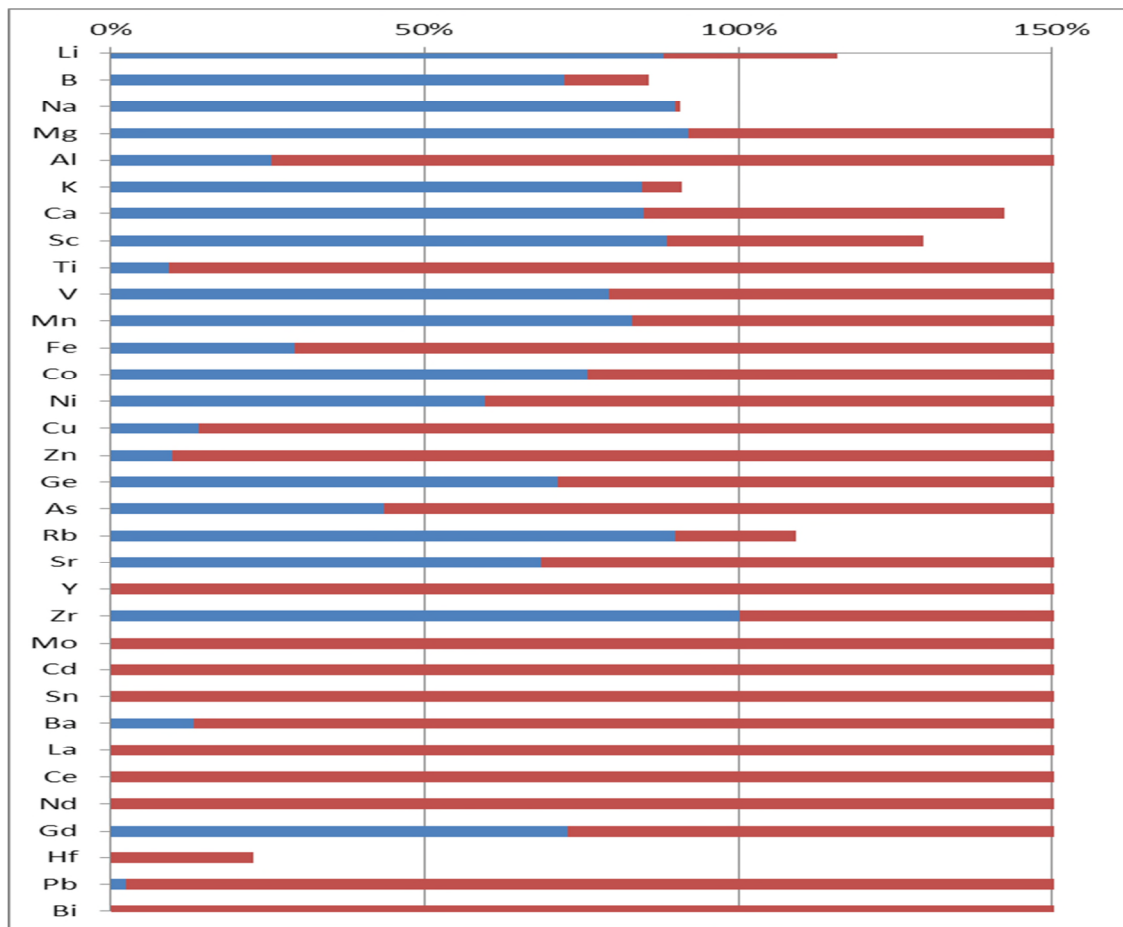


FIGUUR 4 CONCENTRATIE (IN MG/KG DS) IN TOEVOER GISTING (BLAUW), UITGEGIST (ROOD) EN ONTWERD SLIB (GROEN) VAN DE RWZI VENLO (FIGUUR AFGETOPT OP 500 MG/KG DS)

Het ontwaterde slib van de vier onderzochte RWZI's voldoet voor koper en zink niet aan het Besluit gebruik meststoffen (Bgm) en het Uitvoeringsbesluit meststoffenwet. Hierdoor mag het zuiverings-slib niet afgezet worden in de landbouw.

In de Nederlandse landbouw is momenteel een overschot aan fosfaat, maar in de ons omringende landen zijn in principe genoeg afzetmogelijkheden voor fosfaatbemesting met zuiverings-slib. Het is dan wel zaak om de concentraties aan zware metalen, en mogelijke andere schadelijke stoffen, omlaag te krijgen. In Nederland gaat het, naast mogelijke andere schadelijke stoffen zoals prioritair stoffen, zoals aangegeven dan vooral om koper en zink. Hoewel koper en zink voor minder dan 50% in de opgeloste vorm aanwezig zijn in het influent (zie ook Figuur 3), is het wellicht mogelijk om met bijvoorbeeld ionenwisseling genoeg koper en zink weg te vangen, zodat de concentraties in slib onder de Bgm-waarden komen.

In Figuur 5 is de massabalans over de RWZI Amersfoort grafisch weergegeven, afgetopt op 150%. In de figuur zijn de uitgaande vrachten metalen met effluent respectievelijk slib weergegeven als percentage van de ingaande vracht aan metalen. Omdat op de RWZI Amersfoort tevens inname van slib van omliggende RWZI's plaats vindt, zal de met het slib afgevoerde vracht (veel) hoger kunnen zijn, dan de met het influent van de RWZI Amersfoort aangevoerde vracht. Bovendien worden er hulpstoffen ingenomen en gedoseerd (zie ook paragraaf 3.9).



FIGUUR 5 AANDEEL VAN METALEN UIT INFLUENT AFGEVOERD VIA EFFLUENT [BLAUW] OF SLIB [ROOD], AFGETOPT OP 150%. IN THEORIE IS DAT SAMEN 100%.

In dit onderzoek was het primaire doel om inzicht te verwerven in de concentraties van de metalen over de verschillende stromen en speciaties. Deze zijn voor de RWZI's gepresenteerd in de voorgaande paragrafen. Door combinatie van de meetgegevens met de ontvangen, geloosde en afgevoerde hoeveelheden kan ook een indicatieve massabalans opgesteld worden per RWZI en per metaal. Hiervoor wordt verwezen naar 0.

3.8 Slib-eindverwerking

Er zijn ook monsters van de slib-eindverwerking verzameld. Het Nederlandse communale afvalwaterzuiveringsslib wordt voor het grootste gedeelte (ongeveer twee derde) verwerkt in de mono-verbranders van HVC en SNB. HVC is projectpartner in dit TKI-project en er zijn monsters genomen van drie opeenvolgende weken tijdens de eerste meetperiode (najaar 2016) en van week 23 uit 2017. Tijdens meetronde 1 is eveneens bij de slibverwerking van GMB in Zutphen een monster na compostering genomen.

De kenmerken van deze 2 stromen zijn opgenomen in Tabel 28 en de gevonden concentraties van de geanalyseerde elementen in compost van GMB en vlieggas van HVC staan in Tabel 29.

TABEL 28 HOEVEELHEID VLEGAS HVC (TON/WEEK) EN COMPOST GMB (IN %) EN DROGE STOF (IN %)

	HVC		GMB
	Hoeveelheid (ton/week)	Droge stof (%)	Droge stof (%)
<u>Meetronde 1</u>			
Week 47	398	99,9	
Week 48	403	99,8	62,6
Week 49	402	99,9	
<u>Meetronde 2</u>			
Week 23	385	-	

TABEL 29 CONCENTRATIES (IN MG/KG DS) METALEN IN VERWERKT COMMUNAAL ZUIVERINGSSLIB TOT COMPOST VAN GMB EN AS VAN HVC IN 2016 EN 2017

Element	Compost	Vlieggas HVC				Gemiddeld
	GMB	week 47	Week 48	week 49	week 23	
Li	3,9	11	11	11	11	11
Be	0,24	0,64	0,65	0,64	0,65	0,65
B	35	51	56	54	36	49
Na	750	3245	3155	3490	3525	3354
Mg	5675	25485	26625	24375	29375	26465
Al	11890	22740	22040	21630	22485	22224
K	3125	15205	17130	19075	19785	17799
Ca	21065	58910	60800	60775	66695	61795
Sc	2,1	4,1	4,1	4,4	3,2	4
Ti	290	2770	2815	3010	2765	2840
V	15	57	64	64	34	55
Cr	36	110	97	105	65	94
Mn	400	1360	1370	1405	1435	1393
Fe	36235	82450	85440	89875	80800	84641
Co	4,7	16	16	16	10	15
Ni	25	76	77	75	55	71
Cu	430	1300	1315	1255	980	1213
Zn	1315	3510	3730	3530	3000	3443
Ga	2,7	6,4	6,4	6,4	5	6,1
Ge	1,6	3,6	3,5	3,6	4	3,7
As	7,6	40	56	47	40	46
Se	3,1	0,76	0,96	0,95	0,89	0,89
Rb	7,7	28	29	31	26	29
Sr	185	620	740	625	665	663
Y	3,4	9,3	9,3	9	8,8	9,1
Zr	3,5	1,3	1,2	1,1	0,79	1,1
Nb	0,69	2,1	2,1	2,3	3,1	2,4
Mo	10	42	50	39	40	43
Ru	0,008	0,022	0,017	0,017	0,016	0,018

Element	Compost	Vlieggas HVC				Gemiddeld
	GMB	week 47	Week 48	week 49	week 23	
Pd	0,26	1	1,1	0,98	1,2	1,07
Ag	4	8,9	9,6	9,2	12	9,9
Cd	1,5	3,8	4,4	3,7	3,9	4
In	0,12	0,38	0,34	0,32	0,32	0,34
Sn	33	85	79	80	93	84
Sb	4,3	11	12	11	7,4	10
Te	0,03	0,063	0,082	0,067	0,082	0,074
Cs	0,83	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
Ba	335	1110	1105	1070	965	1063
La	10	33	34	31	36	34
Ce	12	45	43	41	47	44
Pr	1,4	4,3	4,1	3,9	4,6	4,2
Nd	5,7	16	15	14	17	16
Sm	1,1	2,9	2,7	2,6	3	2,8
Eu	0,33	0,93	0,87	0,8	0,96	0,89
Gd	1,1	3,5	3,1	2,8	3,2	3,2
Tb	0,15	0,39	0,36	0,34	0,42	0,38
Dy	0,82	2	1,8	1,7	2,1	1,9
Ho	0,15	0,38	0,35	0,33	0,43	0,37
Er	0,43	1,1	0,98	0,93	1,2	1,05
Tm	0,054	0,14	0,13	0,12	0,15	0,14
Yb	0,37	0,96	0,87	0,82	1	0,91
Lu	0,053	0,15	0,13	0,12	0,15	0,14
Hf	0,7	0,066	0,037	0,011	0,006	0,03
Ta	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,25	0,06
W	6,6	9,4	8,2	7,3	12	9,2
Re	0,006	0,014	0,007	0,006	0,006	0,008
Os	0,003	0,004	0,003	0,003	< 0,001	0,003
Ir	0,021	0,012	0,01	0,009	0,012	0,011
Pt	0,081	0,34	0,32	0,34	0,61	0,4
Tl	0,11	0,64	0,81	0,55	0,81	0,7
Pb	140	555	580	585	395	529
Bi	35	90	105	81	165	110
Th	0,69	3,4	3,1	2,9	3,9	3,3
U	1,8	8	7,8	7,3	10	8,3
Au	0,23	0,93	0,81	0,95	-	0,9
Hg	0,77	< 0,006	< 0,006	< 0,006	-	< 0,006

Voor de slibachtige en vaste stromen zijn in dit onderzoek de hoogste concentraties metalen gemeten in de producten van de slib-eindverwerking. De concentraties van metalen in vlieggas van verwerkt communale zuiveringsslib zijn relatief hoog ten opzichte van de concentraties in compost (ongeveer een factor 3 hoger), en ze zijn ook hoog ten opzichte van de concentraties in het slib en afvalwater. Dat is naar verwachting omdat er

concentrerings plaatsvindt. Uitzondering vormt tantalium (Ta) dat niet in compost en slechts in één monster vliegias is aangetoond. Daarentegen is tantalium wel aangetoond in een aantal monsters ontwaterd slib van de onderzochte RWZI's, net als voor de andere monsters uit de sliblijn zoals primair en secundair slib. In de waterlijn van de RWZI kon tantalium niet worden aangetoond (< rapportagegrens), net als in alle onderzochte stromen van de drinkwaterproductielocatie.

3.9 Overige stromen

Naast eerder genoemde stromen, zijn aanvullend van een drietal stromen monsters geanalyseerd. Dit betreft:

- Hulpstof poly-elektrolyt (PE), zoals toegepast bij de slibontwatering op de RWZI Amersfoort.
- Hulpstof ijzerchloride, zoals gedoseerd in de water- en sliblijn op de RWZI Venlo.
- Onbehandeld influent van de RWZI Dongemond en na ionenwisseling met MAC3 en S1567.

De hulpstoffen zijn geanalyseerd omdat onbekend was in hoeverre het gebruik hiervan bij kan dragen aan de aanwezigheid van de metalen in het slib en/of effluent. Op de RWZI Amersfoort wordt PE van Zegtag gedoseerd. Op de RWZI Venlo wordt ijzerchloride gedoseerd.

Het influent van de RWZI Dongemond is geanalyseerd, omdat deze stroom is gebruikt voor experimenten met ionenwisseling (zie paragraaf 3.9.3).

De resultaten van deze metingen zijn weergegeven in Tabel 30.

3.9.1 Poly-elektrolyt

Net als op diverse andere RWZI's wordt op de RWZI Amersfoort PE van Zegtag gedoseerd bij de centrifuges van de slibontwatering.

Van het (pure) PE kon slechts voor een beperkt aantal van de onderzochte metalen een meetwaarde worden bepaald; meestal werd kleiner dan de rapportagegrens vermeld (Tabel 30). Ook voor die metalen waar meetwaarden voor gerapporteerd zijn, zijn de concentraties laag. In vergelijking met uitgegist slib van Amersfoort – waar deze PE aan toegevoegd wordt bij de ontwatering – zijn de concentraties gering.

In de praktijk wordt puur PE verdund alvorens te doseren. In Amersfoort werd op moment van monstername het PE verdund met bedrijfswater in de verhouding van circa 1:120.

PE is daarmee niet of nauwelijks van invloed op het gehalte aan metalen in het ontwaterde en af te voeren slib van de RWZI Amersfoort. Alleen voor thallium en in veel mindere mate voor lithium en thorium is de concentratie in PE hoog (ten opzichte van het uitgegiste slib). Rekening houdend met de mate van verdunning en de doseerhoeveelheid kan alleen voor thallium de concentratie in het af te voeren slib significant beïnvloed zijn door de met het PE toegevoegde hoeveelheid van dit element.

Het gehalte thallium in centraat bedraagt < 0,20 ppb (paragraaf 3.6.4.1) en is daarmee verwaarloosbaar klein. Het ontwaterde slib van Amersfoort bevat gemiddeld 0,24 mg thallium/kg droge stof. Dit is significant hoger dan het gehalte van 0,17 mg/kg droge stof in het uitgegiste slib van de RWZI Amersfoort.

3.9.2 IJzerchloride

Onder andere op de RWZI Venlo wordt ijzerchloride, in de vorm van ijzerchloridesulfaat (FeCl_3SO_4), gedoseerd in de waterlijn (in de anaerobe tanks en voor de nabezinktanks) en in de sliblijn (in de opslagtank voor de slibontwatering). Er wordt gebruik gemaakt van ijzerchloridesulfaat.

Ten opzichte van puur PE is voor meer metalen de concentratie bepaald, anders dan kleiner dan de rapportagegrens (zie ook Tabel 30). De werkzame component in ijzerchloride is het element ijzer. Uit de metingen blijkt dat het ijzerchloridesulfaat circa 1 kg ijzer per kg product bevat, circa 4 gram magnesium, 0,5 gram titanium, 0,2 gram mangaan en de overige onderzochte metalen vaak minder dan 1 mg per kg product.

Naast ijzer (ca. 30 keer zoveel) bevat het ijzerchloridesulfaat ten opzichte van het (gemiddelde) influent van de RWZI Venlo veel titanium (6 keer), vanadium (2 keer), cobalt (7) en germanium (9 keer zoveel). Aangezien van ijzerchloridesulfaat, ten opzichte van de hoeveelheid influent op de RWZI Venlo, een veel lagere hoeveelheid wordt gedoseerd, leidt het gebruik van ijzerchloridesulfaat niet tot significante verhoging van het gehalte metalen in het effluent. Dit wordt bevestigd doordat de concentratie van genoemde metalen gemeten in het effluent de concentraties in het influent niet overstijgt (zie paragraaf 3.5.2).

Ten opzichte van het uitgegiste slib van de RWZI Venlo zoals dat naar de ontwateringsdecanter gaat, bevat ijzerchloridesulfaat meer ijzer (4 keer zoveel), tantalium (24 keer), cobalt (3 keer) en germanium (4 keer zoveel). Rekening houdend met de doseerverhouding, kunnen verhoogde gehalten metalen in het ontwaterde slib niet veroorzaakt worden door het gebruik van ijzerchloridesulfaat op de RWZI Venlo.

3.9.3 Experiment ionenwisseling

In studentonderzoek, uitgevoerd door Avans Hogeschool (Avans Hogeschool, 2017a en b) waar KWR bij betrokken was, zijn oriënterende experimenten gedaan met ionenwisseling om koper te verwijderen uit influent van een RWZI. Hiervoor zijn 2 type harsen toegepast op het influent van de RWZI Dongemond, in beheer bij Waterschap Brabantse Delta.

Er is gebruik gemaakt van hars van het type S1567 van Lanxess en van DOWEX MAC3 (kortweg MAC3) van leverancier Dow Chemical Company. De keuze voor deze 2 typen harsen is gebaseerd op de resultaten van genoemd studentenonderzoek, waarin per leverancier 2 typen harsen zijn vergeleken op effectiviteit in het verwijderen van koper uit RWZI influent.

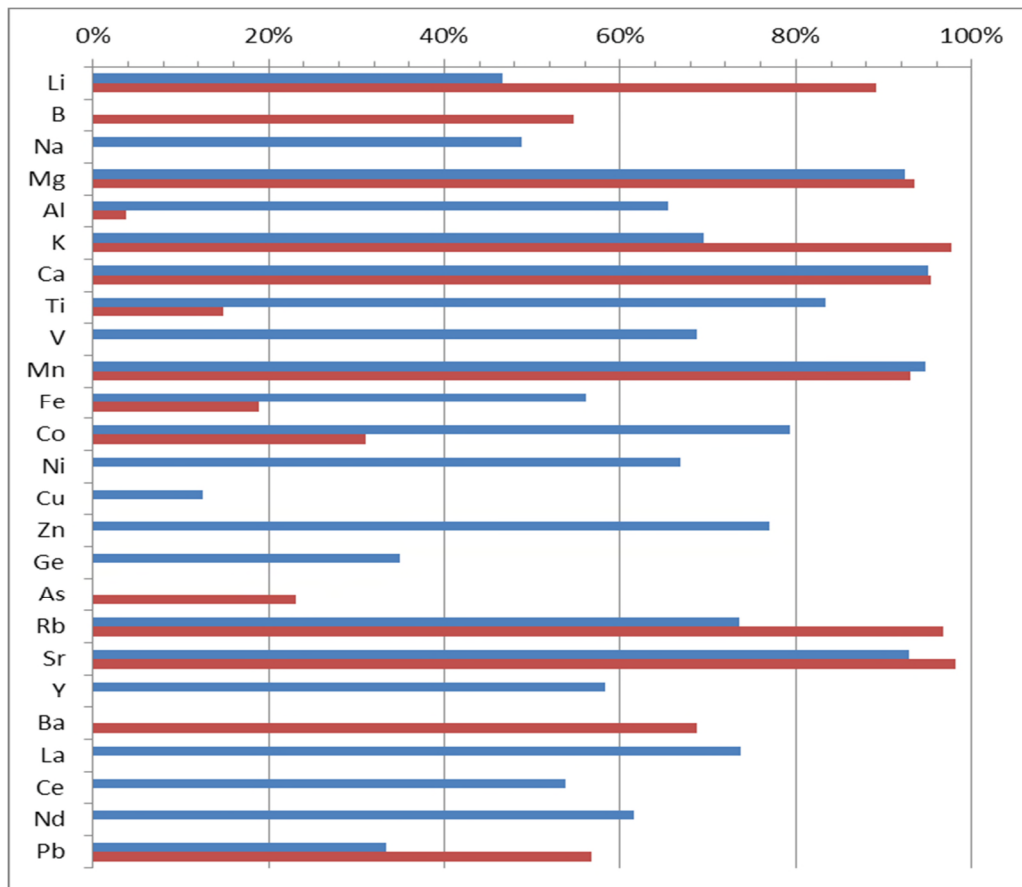
Van de door Avans uitgevoerde kolomproeven met S1567 en MAC3 zijn - van het experiment met het beste resultaat voor wat betreft de verwijdering van koper uit het influent met dit type hars (volgens de studenten) - monsters verkregen. Beide monsters van met ionenwisseling behandeld influent zijn, net als het (onbehandelde) influent, geanalyseerd conform het meetprotocol voor waterige monsters (zie paragraaf 2.2) om zicht te krijgen op de verwijdering van alle metalen naast koper.

De analyseresultaten zijn weergegeven in Tabel 30 en grafisch gepresenteerd in Figuur 6. In deze figuur is, als voor een metaal na ionenwisseling < de rapportagegrens is vermeld, bij het bepalen van het verwijderingsrendement gerekend met 50% van de opgegeven rapportagegrens.

TABEL 30 CONCENTRATIES (IN PPB) METALEN IN DE HULPSTOFFEN PE EN FECL3 EN INFLUENT DONGEMOND VOOR EN NA BEHANDELING MET 2 TYPEN IONENWISSELINGSHARS

Element	PE (mg/kg product)	ijzerchloride (mg/kg product)	influent (ppb)	na MAC3 (ppb)	na S1567 (ppb)
Li	0,75	0,005	6	3,2	< 1,3
Be	< 0,19	< 0,002	< 0,20	< 0,20	< 1,3
B	< 9,4	< 0,10	69	75	< 62,5
Na	420	4	78855	40315	246220
Mg	< 190	3565	9690	735	< 1250
Al	< 9,4	3,3	260	90	250
K	< 190	< 2,0	26940	8215	< 1250
Ca	710	12	42900	2110	1980
Sc	< 0,94	0,068	< 1,0	< 1,0	18
Ti	< 0,94	525	27	4,5	23
V	3,8	7,5	1,6	< 1,0	< 6,3
Cr	11	2	< 10	< 10	< 62,5
Mn	< 0,19	205	91	4,8	6,3
Fe	< 190	105890	2270	995	1840
Co	< 0,19	20	2,9	0,6	2
Ni	< 0,94	19	13	4,3	14
Cu	< 9,4	1,1	48	42	76
Zn	< 9,4	6,5	52	12	80
Ga	< 0,19	0,071	< 0,20	< 0,20	< 1,3
Ge	< 0,19	4,9	0,4	0,26	< 1,3
As	< 0,94	< 0,010	4,1	4,1	< 6,3
Se	< 9,4	< 0,10	< 10	< 10	< 62,5
Rb	< 0,19	0,005	20	5,3	< 1,3
Sr	< 0,19	0,15	265	19	4,8
Y	< 0,19	0,008	0,24	< 0,20	< 1,3
Zr	< 0,94	0,22	1,2	2,2	12
Nb	< 0,94	0,63	< 1,0	< 1,0	< 6,3
Mo	< 0,94	0,03	< 1,0	< 1,0	< 6,3
Ru	< 0,19	< 0,002	< 0,20	< 0,20	< 1,3
Pd	< 0,19	0,002	< 0,20	< 0,20	< 1,3
Ag	1,5	< 0,010	< 1,0	< 1,0	< 6,3
Cd	< 0,19	0,004	< 0,20	< 0,20	< 1,3
In	< 0,19	< 0,002	< 0,20	< 0,20	< 1,3
Sn	< 0,38	0,019	< 0,40	< 0,40	< 2,5
Sb	< 0,38	< 0,004	< 0,40	< 0,40	< 2,5
Te	< 0,94	< 0,010	< 1,0	< 1,0	< 6,3
Cs	< 0,19	< 0,002	< 0,20	< 0,20	< 1,3
Ba	< 0,38	0,067	16	26	5
La	< 0,19	0,007	0,38	< 0,20	< 1,3
Ce	< 0,19	0,013	0,52	0,24	< 1,3

Element	PE (mg/kg product)	ijzerchloride (mg/kg product)	influent (ppb)	na MAC3 (ppb)	na S1567 (ppb)
Pr	< 0,19	0,002	< 0,20	< 0,20	< 1,3
Nd	< 0,19	0,007	0,26	< 0,20	< 1,3
Sm	< 0,19	< 0,002	< 0,20	< 0,20	< 1,3
Eu	< 0,19	< 0,002	< 0,20	< 0,20	< 1,3
Gd	< 0,19	< 0,002	< 0,20	< 0,20	< 1,3
Tb	< 0,19	< 0,002	< 0,20	< 0,20	< 1,3
Dy	< 0,19	< 0,002	< 0,20	< 0,20	< 1,3
Ho	< 0,19	< 0,002	< 0,20	< 0,20	< 1,3
Er	< 0,19	< 0,002	< 0,20	< 0,20	< 1,3
Tm	< 0,19	< 0,002	< 0,20	< 0,20	< 1,3
Yb	< 0,19	< 0,002	< 0,20	< 0,20	< 1,3
Lu	< 0,19	< 0,002	< 0,20	< 0,20	< 1,3
Hf	< 0,94	0,025	< 1,0	< 1,0	15
Ta	< 0,38	0,34	< 0,40	< 0,40	< 2,5
W	< 0,38	< 0,004	< 0,40	< 0,40	< 2,5
Re	< 0,19	< 0,002	< 0,20	< 0,20	< 1,3
Os	< 0,19	< 0,002	< 0,20	< 0,20	< 1,3
Ir	< 0,19	< 0,002	< 0,20	< 0,20	< 1,3
Pt	< 0,19	< 0,002	< 0,20	< 0,20	< 1,3
Tl	21	< 0,002	< 0,20	< 0,20	< 1,3
Pb	< 0,19	0,005	1,5	1	< 1,3
Bi	< 0,94	< 0,010	< 1,0	< 1,0	< 6,3
Th	0,34	0,014	< 0,20	< 0,20	9,4
U	< 0,19	< 0,002	< 0,20	< 0,20	< 1,3



FIGUUR 6 VERWIJDERINGSRENDEMENT PER METAAL UIT INFLUENT RWZI DONGEMOND NA BEHANDELING MET IONENWISSELINGSHARS MAC3 [BLAUW] EN S1567 [ROOD]

Uit Tabel 30 en Figuur 6 blijkt dat beide type harsen een verschillend verwijderingspotentieel hebben voor de onderzochte metalen. Hieronder volgt een korte opsomming van de belangrijkste bevindingen:

- voor beide harsen is de verwijdering voor metalen
 - goed voor: magnesium, calcium, kalium, mangaan, rubidium en strontium.
 - matig voor: lithium, ijzer, kobalt en cesium;
 - (heel) beperkt voor: koper.
- De verwijdering is afhankelijk van het toegepaste type hars voor de metalen: zink, aluminium, titanium, nikkel, barium en lanthanum.

Het verwijderingsrendement van MAC3 is over het algemeen hoger dan van S1567. Voor het verwijderen van sommige specifieke metalen uit het influent van de RWZI Dongemond, als bijvoorbeeld lithium, kalium of strontium (Sr), heeft hars S1567 een hoger verwijderingsrendement. Hierbij moet ook opgemerkt worden dat voor S1567 (veel) vaker een negatief verwijderingsrendement is bepaald (dan voor MAC3) (zie Bijlage I). Dit duidt op het uitloggen van betreffend metaal uit de hars en/of de gebruikte materialen.

Het verschil in verwijderingspotentieel kan verklaard worden doordat het verschillende typen harsen betreft. MAC3 is een zwak zuur hars en S1567 is een sterk zuur hars geschikt voor het uitwisselen van kationen.

4 Terugwinpotentie

4.1 Inleiding

De terugwinpotentie van metalen is afhankelijk van een aantal aspecten. Ten eerste moet er een voldoende hoge opbrengstpotentie zijn in het geval dat terugwinning van een metaal het primaire doel is. Die opbrengstpotentie is naast de marktprijs ook afhankelijk van de vracht. De potentiële opbrengst is gedefinieerd als de marktprijs van een element vermenigvuldigt met de beschikbare vracht. Om terugwinning haalbaar te maken moet de vracht en het gehalte van het betreffende metaal bovendien in verhouding staan tot de beschikbaarheid van de primaire delfstof. Tenslotte is ook de kwaliteit van de metalen een belangrijk aspect. Schaarste of afhankelijkheid van de delfstof speelt ook een rol, evenals de milieu-impact van winning, opwerking en valorisatie.

Als het direct benutten, in bijvoorbeeld de landbouw, van de organische stof en andere micronutriënten (mineralen en sporenelementen) aanwezig in zuiveringsslib het doel is, dan is het opschonen van het slib een andere mogelijkheid. Hierbij ligt de focus op het voorkomen of verwijderen van vooralsnog vooral koper en zink in zuiveringsslib. Het terugwinnen van deze metalen is hierbij niet perse noodzakelijk, maar is vanuit het perspectief van de circulaire economie natuurlijk wel wenselijk.

Het nuttig gebruiken van zuiveringsslib in de landbouw wordt overigens niet alleen gehinderd door de aanwezigheid van een te hoog gehalte aan metalen, maar mogelijk ook door andere organische (micro-)verontreinigingen (waaronder medicijnresten). Bovendien dient het slib een behandeling te hebben ondergaan zodat het onder normale omstandigheden bij blootstelling aan de lucht niet meer spontaan tot rotting overgaat en tevens de hygiënische kwaliteit ervan is verbeterd (Regelink, 2017).

De mogelijkheden om metalen te verwijderen en/of terug te winnen zijn ten slotte afhankelijk van de toepasbaarheid van technologie. De technologiekeuze is daarbij afhankelijk van de verschijningsvorm van het metaal. Naast praktische (on)mogelijkheden spelen de kosten van verwijdering-/terugwinningstechnologie daarbij een cruciale rol. De opbrengsten en kosten moeten in verhouding staan voor een gezonde businesscase.

4.2 Vergelijking met mijnen

De concentraties van koper en zink in vliegias liggen ongeveer een factor 10 onder de concentraties in mijnen waarvan het economisch rendabel is om de metalen te winnen uit de erts (Tabel 31). Bij een mijn moet doorgaans flink worden gegraven en is sprake van een flinke milieu-impact. Mogelijk is er perspectief tot het winnen van deze metalen uit vliegias. Wellicht kan dit worden gecombineerd met het geplande terugwinnen van fosfaat uit as.

Zeldzame aardmetalen komen globaal gezien in relatief hoge concentraties voor in de aardkorst. Concentraties van 150 - 220 ppm zijn mogelijk en dat is hoger dan de gemiddelde achtergrondconcentraties aan bijvoorbeeld koper en zink in de aardkorst (Massachusetts Institute of Technology, 2016). Echter, ophopingen van zeldzame aardmetalen tot concentraties die economisch winbaar zijn, worden nog niet veel gevonden. Dat is de reden waarom deze metalen zeldzaam genoemd worden. De concentraties metalen in de vliegias lijken derhalve niet exceptioneel, al zou bij beschikbaarheid van een specifieke

technologie en grote vraag met bijbehorende hoge opbrengst van zo'n metaal, de winning uiteindelijk economisch mogelijk kunnen worden.

TABEL 31 TYPISCHE ACHTERGRONDCONCENTRATIES EN WINBARECONCENTRATIES VAN EEN AANTAL METALEN (EARL, 2015)

Metaal	Typische achtergrond concentratie	Typische economisch winbare concentratie*	Concentratiefactor
Koper	40 ppm	10.000 ppm (1%)	250 x
Goud	0,003 ppm	6 ppm (0,006%)	2.000 x
Lood	10 ppm	50.000 ppm (5%)	5.000 x
Molybdeen	1 ppm	1.000 ppm (0,1%)	1.000 x
Nikkel	25 ppm	20.000 ppm (2%)	800 x
Zilver	0,1 ppm	1.000 ppm (0,1%)	10.000 x
Uranium	2 ppm	10.000 ppm (1%)	5.000 x
Zink	50 ppm	50.000 ppm (5%)	1.000 x

**It's important to note that the economic viability of any deposit depends on a wide range of factors including its grade, size, shape, depth below the surface, and proximity to infrastructure, the current price of the metal, the labour and environmental regulations in the area, and many other factors (Earle, 2015).*

4.3 Marktprijs metalen

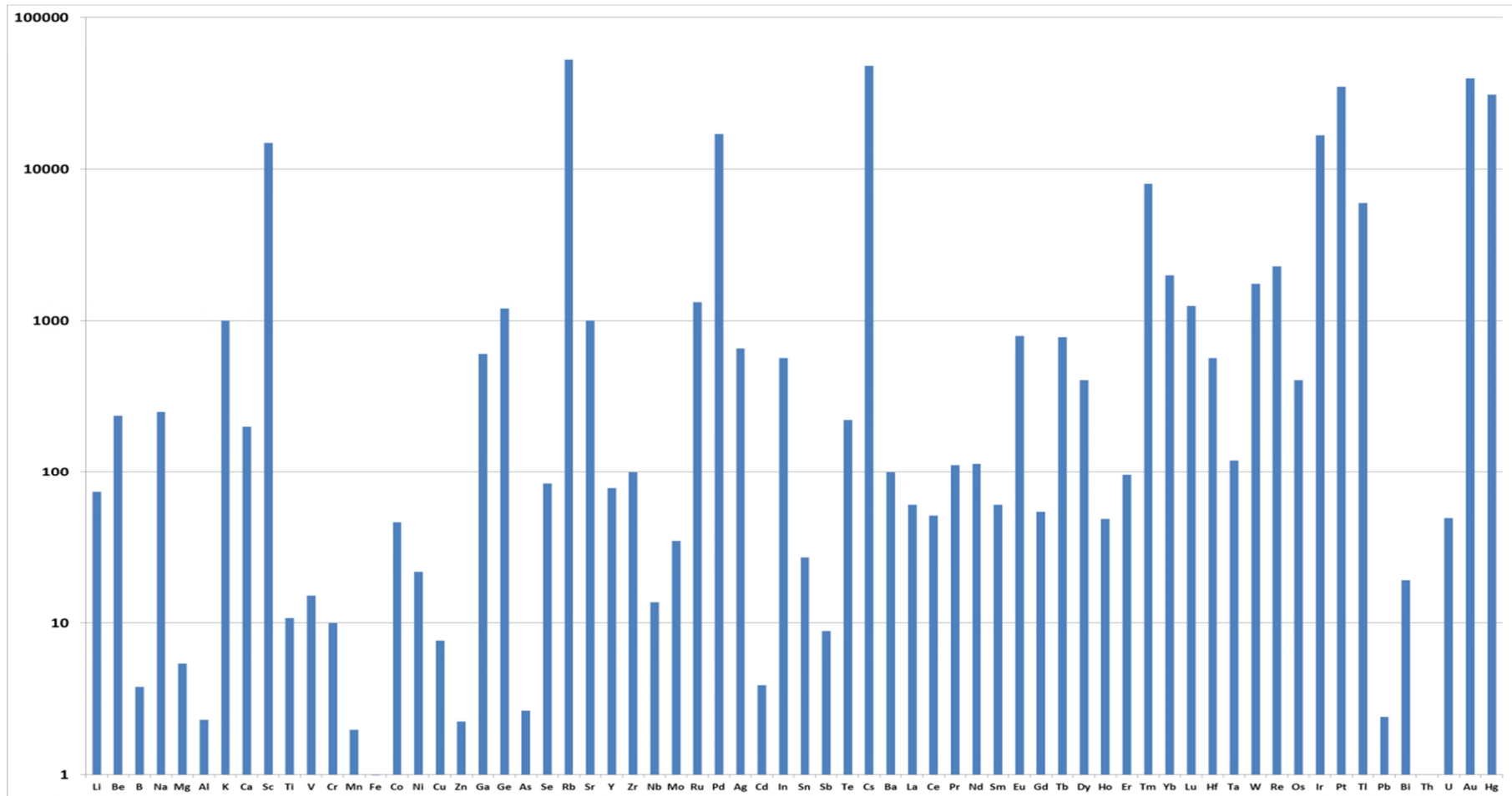
De terugwinpotentie van metalen is in hoge mate afhankelijk van de marktprijs. Deze marktprijs fluctueert. Dit is vergelijkbaar met bijvoorbeeld de prijs van aardolie en heeft te maken met vraag en aanbod, maar ook de wereldwijde economische situatie. Over het algemeen zijn de volgende factoren van belang:

- Economische ontwikkelingen
- Geografische aspecten
- Geopolitieke aspecten
- Schaarste
- Technisch/technologische ontwikkelingen
- Milieuwetgeving

De prijs van enkele metalen wordt bepaald door een zeer beperkt aantal aanbieders. Veel van deze prijzen zijn niet publiekelijk beschikbaar en derhalve erg lastig te achterhalen. Bovendien zijn de prijzen afhankelijk van bijvoorbeeld de zuiverheid en de delvingslocatie. Het is daarom niet mogelijk om exacte prijzen voor alle metalen te geven. In Figuur 7 is een indicatie gegeven van de prijzen van verschillende metalen in metallische vorm in US Dollar per kilogram.

De meeste prijsgegevens zijn verkregen via de U.S. Geological Survey, 2013. Ook is er prijsinformatie gevonden van metalen op de volgende websites: Kitco.com (11-05-2017), MetalPrices.com (April 2016) en Mineralprices.com (12-05-2017). Er blijken soms best relevante prijsverschillen te bestaan voor de metalen. De prijsverschillen kunnen met voornoemde oorzaken te maken hebben, zoals plaats, tijd en zuiverheid, maar hieruit blijkt ook dat deze prijsgegevens voor de langere termijn planning (waarop terugwinning zich richt) vooralsnog alleen ter indicatie gebruikt kunnen worden.

De uiteindelijke vorm van teruggewonnen metaal is afhankelijk van de verschijningsvorm in het medium en/of de toegepaste technologie bij het terugwinnen. Hierdoor zal de prijs voor gewonnen metaal afwijken van de gepresenteerde (metallische) prijzen (vermoedelijk veel lager zijn), bijvoorbeeld als het metaal in mineraalvorm wordt teruggewonnen.



FIGUUR 7 INDICATIE VAN PRIJZEN VAN METALEN IN METALLISCHE FORM IN US DOLLAR PER KILOGRAM (LOG-SCHAAL)

4.4 Shortlist voor terugwinnen metalen

Op basis van een aantal bestaande studies en andere bronnen (zie Bijlage III) kan een prioritering worden gemaakt van metalen die belangrijk zijn om terug te winnen (BBC 2012, Westerhoff et al. 2015, KWR 2016.021, Henckens 2016, Europese commissie 2017).

De invalshoek van deze bronnen varieert van de geologische schaarste (beperkte aanwezigheid van desbetreffend metaal in de aardkorst), de aanwezigheid afgezet tegen het (huidige en verwachten toekomstige) verbruik, leveringsrisico voor de (nabije) toekomst, financiële waarde tot de beschikbare concentratie en vracht in 'reststromen'. Door een aantal van deze lijsten te combineren is in dit onderzoek onderstaande shortlist opgesteld van metalen die interessant zijn om terug te winnen:

- Antimoon
- Indium
- Zilver
- Koper
- Tantalium
- Palladium
- Zink
- Goud
- Kobalt
- Gallium
- Wolfraam
- Iridium
- Cerium
- Titanium

Door bovenstaande shortlist te combineren met de potentiële marktwaarde van de metalen (zie paragraaf 4.3) en de mogelijk beschikbare vracht in de waterketen en slibverwerking, kunnen interessante metalen geselecteerd worden voor terugwinning.

4.5 Potentiële waarde van influent, effluent en af te voeren slib van RWZI's

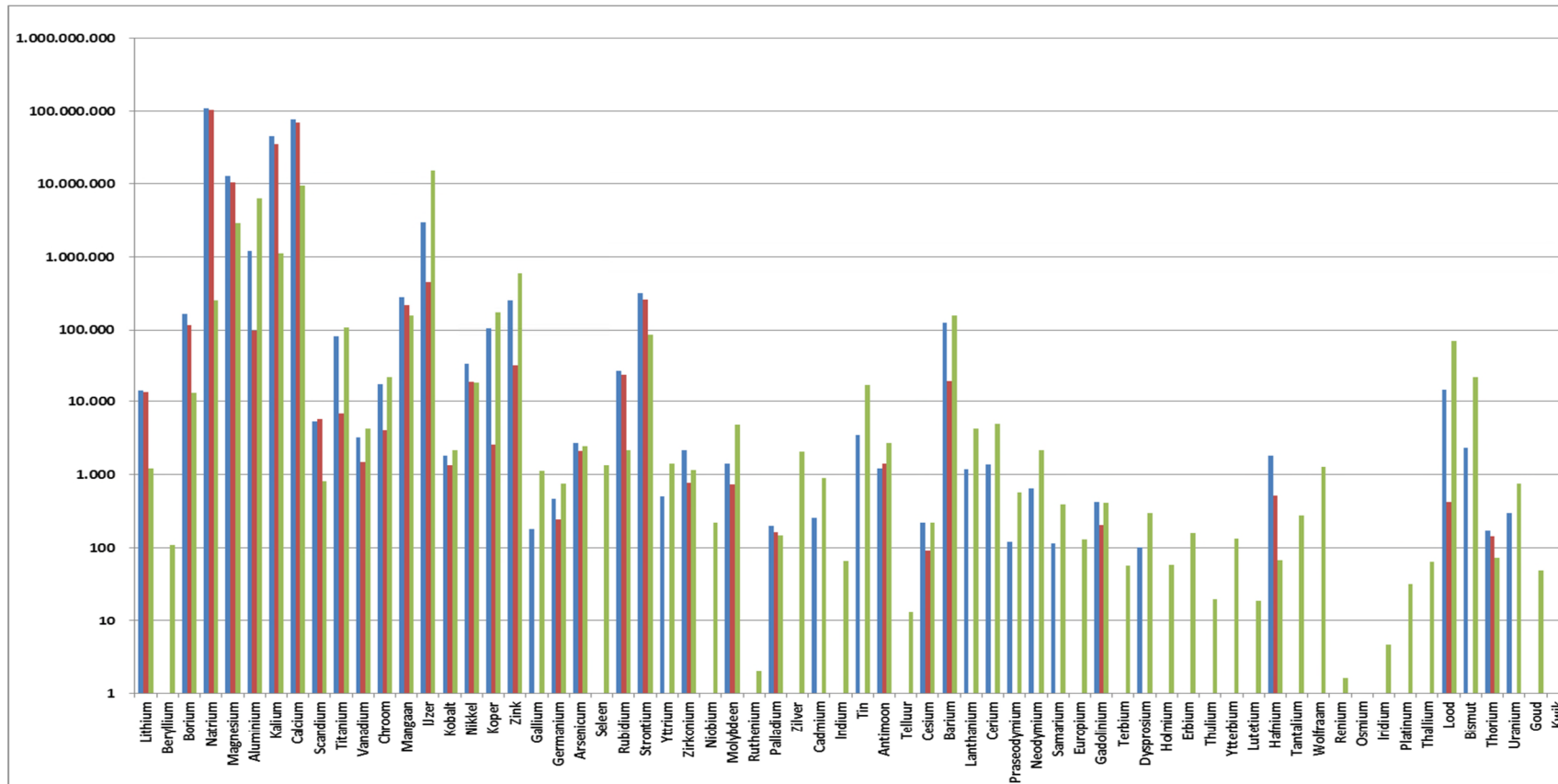
Om de vracht beschikbaar voor terugwinning bij de vier onderzochte RWZI's te bepalen van een bepaald metaal, uit (totaal) influent, (totaal) effluent en af te voeren zuiveringsslib (paragraaf 3.3, 3.4 en 3.6.4) is de gemeten concentratie vermenigvuldigd met het debiet.

Door de vrachten vervolgens te extrapoleren - op basis van de ontwerpbelasting van de 4 onderzochte RWZI's (Tabel 4) en de totale zuiveringscapaciteit in Nederland (24.182.000 i.e. volgens CBS 2017) - is bepaald welke vrachten in Nederland beschikbaar zijn in het influent, het effluent en in het van de RWZI's afgevoerd slib (zie Tabel 32 en Figuur 8).

TABEL 32 POTENTIËLE VRACHT AAN METALEN BESCHIKBAAR IN NEDERLAND IN INFLUENT, EFFLUENT EN AFGEVOERD SLIB VAN RWZI'S.

Element	Influent (ton/jaar)	effluent (ton/jaar)	afgevoerd slib (ton/jaar)
Li	15	14	1
Be	-	-	0,1
B	166	117	13
Na	110.313	103.516	250
Mg	12.595	10.315	2.892
Al	1.186	97	6.325
K	45.158	35.036	1.112
Ca	74.932	67.895	9.304
Sc	5	6	1
Ti	81	7	109
V	3	1	4
Cr	18	4	22
Mn	278	218	156
Fe	2.996	452	15.569
Co	2	1	2
Ni	34	19	18
Cu	106	3	174
Zn	253	32	603
Ga	0,2	-	1
Ge	0,5	0,2	1
As	3	2	3
Se	-	-	1
Rb	27	24	2
Sr	311	256	87
Y	1	-	1
Zr	2	1	1
Nb	-	-	0,2
Mo	1	1	5
Ru	-	-	0
Pd	0,2	0,2	0,1
Ag	-	-	2
Cd	0,3	-	1
In	-	-	0,1
Sn	4	-	17
Sb	1	1	3
Te	-	-	0
Cs	0,2	0,1	0
Ba	125	20	157
La	1	-	4
Ce	1	-	5

Element	Influent (ton/jaar)	effluent (ton/jaar)	afgevoerd slib (ton/jaar)
Pr	0,1	-	1
Nd	1	-	2
Sm	0,1	-	0,4
Eu	-	-	0,1
Gd	0,4	0,2	0,4
Tb	-	-	0,1
Dy	0,1	-	0,3
Ho	-	-	0,1
Er	-	-	0,2
Tm	-	-	0
Yb	-	-	0,1
Lu	-	-	0
Hf	2	1	0,1
Ta	-	-	0,3
W	-	-	1
Re	-	-	0
Os	-	-	-
Ir	-	-	0
Pt	-	-	0
Tl	-	-	0,1
Pb	15	0,4	68
Bi	2	-	22
Th	0,2	0,1	0,1
U	0,3	-	1
Au	-	-	0
Hg	-	-	0,2



FIGUUR 8 POTENTIËLE VRACHT AAN METALEN IN NEDERLANDS INFLUENT [BLAUW], EFFLUENT [ROOD] EN AFGEVOERD SLIB [GROEN] VAN RWZI'S (IN KG PER JAAR; LOG-SCHAAL)¹¹

¹¹ Deze vracht aan bijvoorbeeld natrium in influent is ongeveer gelijk aan de wereldproductie van metallisch natrium (Klemm 2005 volgens Wikipedia). Dit als voorbeeld om de totale berekende vracht op RWZI's in Nederland van natrium in de diverse verschijningsvormen in perspectief te plaatsen.

De mogelijke opbrengsten van metalen aanwezig in influent, effluent en afgevoerd slib van alle RWZI's in Nederland samen, zijn bepaald door de vrachten uit Tabel 32 (en Figuur 8) te vermenigvuldigen met de indicatieve prijzen van metalen in metallische vorm uit paragraaf 4.3 (Figuur 7). Deze potentiële opbrengst kan oplopen tot circa een miljoen US dollar per metaal per jaar, waarbij opgemerkt moet worden dat de vorm van het teruggewonnen metaal (sterk) kan afwijken van de metallische vorm (en daarmee de opbrengst). Het opwerken van het teruggewonnen metaal naar de metallische vorm vergt aanvullende investeringen. De in deze studie genoemde potentiële waarden zijn daarmee vooralsnog alleen ter indicatie.

Vergelijking met andere bronnen

In Tabel 33 zijn de influent jaarvrachten voor de Nederlandse RWZI's samen opgesomd, welke zijn verkregen door extrapolatie van de gemeten concentraties van de 4 onderzochte RWZI's (zie ook Tabel 32). Volgens het Centraal bureau voor de statistiek (CBS 2017) ontvangen de Nederlandse RWZI's met het influent de hoeveelheden metalen zoals genoemd in Tabel 33. Hieruit blijkt dat de vrachten berekend op basis van de metingen uit dit onderzoek representatief zijn voor het totale Nederlandse influent.

TABEL 33 VERGELIJKING VRACHTEN VAN 5 METALEN IN INFLUENT VAN NEDERLANDESE RWZI'S, OP BASIS VAN BEREKENDE VRACHTEN MIDDELS EXTRAPOLATIE EIGEN MEETDATA (TABEL 32) EN DATA VAN HET CBS (ZUIVERING VAN STEDELIJKAFVALWATER 2015 (CBS 2017)).

Metaal	Influent vracht door extrapolatie meetdata (ton/jaar)	Influent vracht volgens CBS (ton/jaar)
Koper	106	14,6
Chroom	18	18,3
Lood	15	35,8
Nikkel	34	19,3
Arseen	3	7,2

4.6 Potentiële waarde (van vliegias HVC)

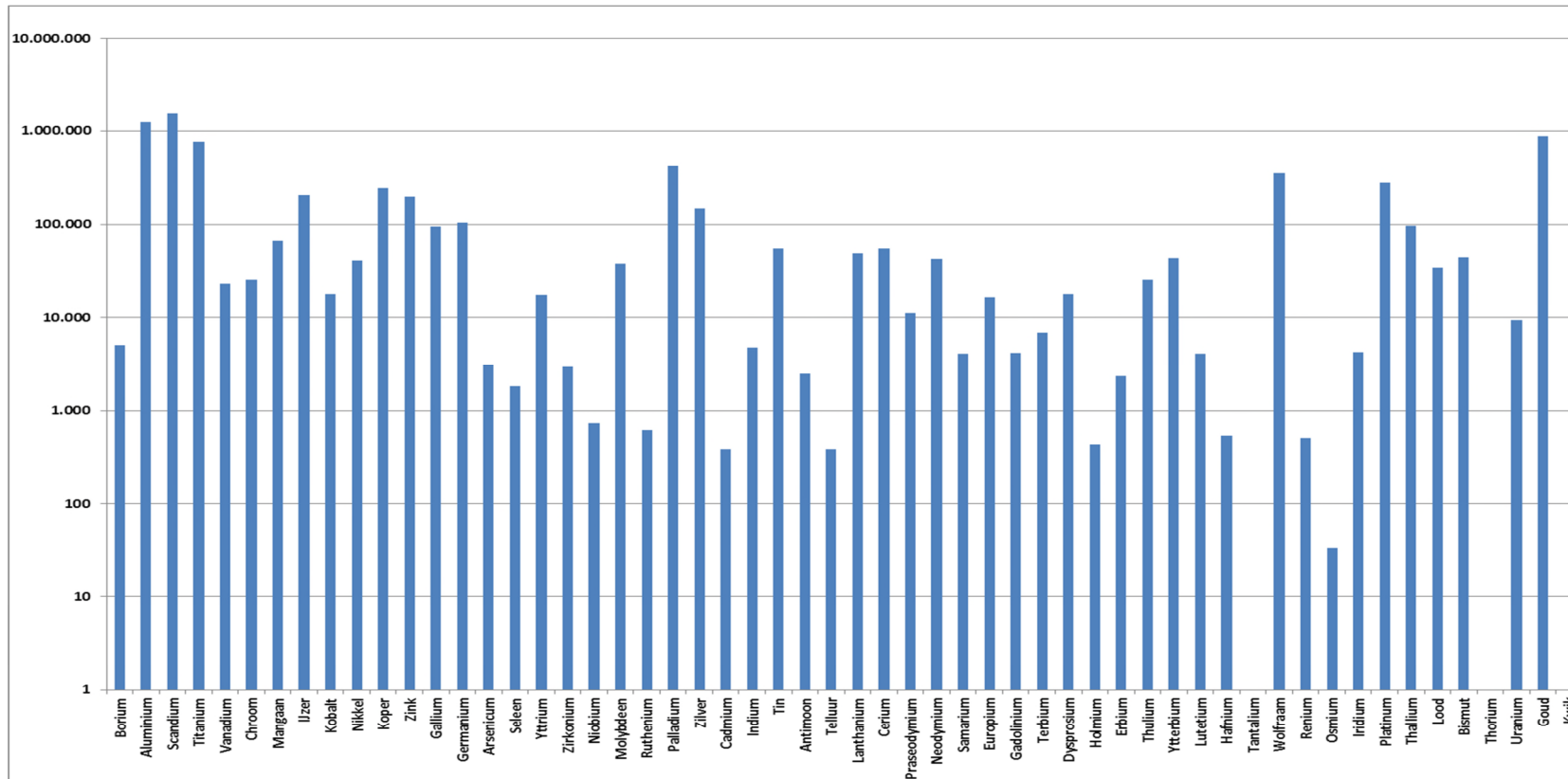
De potentiële waarde van metalen in het as van HVC is gepresenteerd in Figuur 9. De indicatieve prijzen van metalen in metallische vorm (Figuur 7) zijn hiervoor gecombineerd met de gemeten concentraties metalen en de hoeveelheid vliegias per jaar bij HVC uit paragraaf 3.8. Deze potentiële waarde aan metalen geeft alleen een globale indicatie, gezien het feit dat de marktprijzen kunnen fluctueren en er sprake is van verandering in de concentraties in vliegias.

De (aard)alkalimetalen lithium, beryllium, natrium, magnesium, kalium, calcium, rubidium, strontium, cesium en barium zijn niet opgenomen in Figuur 9. Deze metalen komen niet voor op de shortlist uit paragraaf 4.4. De opbrengsten van o.a. metallisch natrium en calcium zouden bij terugwinning uit vliegias zeer hoog uitvallen in dit overzicht, maar vanwege de volgende redenen zijn deze stoffen niet in deze figuur opgenomen:

- Veelal zijn deze stoffen in ruime mate aanwezig in de aardkorst.
- Deze stoffen zijn niet in metallische vorm maar in minerale vorm aanwezig in de natuur.
- De stoffen zijn in metallische vorm uiterst reactief met water.
- De wereldproductie van deze stoffen in metallische vorm is beperkt, voor sommige metalen is de wereldwijze jaarlijkse productie van gelijke orde grootte als de jaarlijkse vracht van al het Nederlandse influent.

Vanwege de combinatie van deze redenen mag verondersteld worden dat terugwinning van deze stoffen in metallische vorm uit onderzochte stromen niet haalbaar is.

Door de metalen met de hoogste opbrengst te selecteren ontstaat de "Lijst Opbrengsten as HVC", met de metalen: koper, zink, zilver, titanium, palladium, goud, wolfrum, aluminium, ijzer, platinum, thallium, scandium.



FIGUUR 9 POTENTIËLE WAARDE VAN METALEN IN VLEGAS VAN HVC IN METALLISCHE FORM¹² (IN US DOLLAR PER JAAR; LOG-SCHAAL)

¹² De vorm van teruggewonnen metaal is afhankelijk van de verschijningsvorm in het medium en/of de toegepaste technologie bij het terugwinnen en kan (sterk) afwijken van de metallische vorm. Voor metalen teruggewonnen in mineraalvorm gelden bijvoorbeeld andere (lagere) prijzen. Om een mineraal verder op te werken naar de metallische vorm vergt aanvullende investeringen. De in deze studie genoemde potentiële waarde zijn voorsnogen alleen ter indicatie.

4.7 Technologie voor verwijdering en/of winning van metalen

De mogelijkheid voor het verwijderen en/of terugwinnen van metalen hangt af van het soort metaal en van de speciatie (verschijningsvorm) van het metaal. Een metaal kan zich bijvoorbeeld in opgeloste vorm of een geadsorbeerde vorm bevinden. Een voorbeeld: chroom (III) is aanwezig in deeltjesvorm en geadsorbeerd aan deeltjes, terwijl chroom (IV) voornamelijk in opgeloste vorm aanwezig is (Stumm & Morgan, 1996).

De speciatie (redox/oxide vormen/lading) van dergelijke metalen zoals arseen, chroom en mangaan is erg complex. Dit geldt voor bijna alle componenten behalve alkali- en alkali-aardmetalen (dus voor (post-) transitie-metalen, actinoids, lanthanoids, en niet-metalen). In waterige milieus onder aanwezigheid van zuurstof zijn de laatstgenoemde metalen vaak in geoxideerde vorm aanwezig en is hun lading negatief, terwijl (aard)alkalimetalen vaak positief geladen zijn. In geval van ontsluiting met zuur uit bijvoorbeeld as, kunnen veel metalen bij de lage pH in gedehydrateerde vorm aanwezig zijn en een positieve lading hebben. Dit heeft invloed op de manier waarop het metaal verwijderd of teruggewonnen kan worden, omdat voor een opgelost metaal andere technieken noodzakelijk zijn dan voor een geadsorbeerd metaal.

In eerdere onderzoek van KWR (KWR-rapport 2016.021) zijn reeds verschillende mogelijke technologieën benoemd en beschouwd voor het verwijderen en/of terugwinnen van metalen uit de water- en slib verwerkingsketen (Tabel 34).

TABEL 34 OVERZICHT VAN TECHNOLOGIEËN DIE VERWIJDERING EN/OF TERUGWINNING VAN METALEN UIT DE WATER- EN SLIBVERWERKINGSKETEN MOGELIJK KUNNEN MAKEN (KWR 2016.021)

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

Er zijn verschillende technieken beschikbaar die toegepast kunnen worden voor het verwijderen van metalen uit de verschillende stromen (water-, slib- en vliegastroom), het

selectief terugwinnen van afzonderlijk metalen is lastiger. Elektrokinetische technologie kan worden toegepast op verschillende stromen en verschillende speciaties van metalen. Ook ionenwisseling kan toegepast worden voor de verschillende stromen. Uit eerder onderzoek (Koopman, 2001) is gebleken dat ionenwisseling om kan gaan met slurries, zodat het waarschijnlijk kan worden gebruikt bij slib en in zoutzuur opgelost vlieg-as voor het verwijderen en/of terugwinnen 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 (of groepen metalen) teruggewonnen worden. Voor de gebonden metalen zal een andere technologie gekozen moeten worden. Voorbeelden van bestaande technologieën om (vaste)metalen terug te winnen zijn Inashco¹³ en Elemetal¹⁴. Een andere optie voor het terugwinnen van de gebonden metalen zou het bijvoegen zijn in de processen voor het winnen van delfstoffen.

Aanvullend hierop is ook elektrochemische scheiding mogelijk interessant. Middels het langzaam opvoeren van het potentiaalverschil kunnen verschillende metalen separaat worden verwijderd. Wellicht zijn daarvoor meerdere kamers nodig. Bij opschaling is vooral het stoftransport uitdagend. Deze technologie is niet geschikt voor het afscheiden van metallische alkalimetalen (zoals natrium) uit water. Deze methode lijkt op voorhand selectiever dan bijvoorbeeld precipitatie met hydroxide- of sulfidezouten, al kan de selectiviteit ook bij deze technologie in de praktijk tegenvallen vanwege de complexiteit van de matrix. Voor eenvoudige waterige oplossingen kan precipitatie wel werken (bijvoorbeeld scheiden van ijzer uit oplossing met natrium en kalium en dergelijke), maar dat is in dit onderzoek niet van toepassing. Naast ionenwisseling zijn wellicht zeolieten of cyclodextrines in staat om metalen selectief te binden.

4.7.1 Experimenten ionenwisseling

Zoals beschreven in paragraaf 3.9.3 zijn inventariserende experimenten gedaan met ionenwisseling. Door combinatie van de Shortlist metalen (zie paragraaf 4.4) en de resultaten van de experimenten met ionenwisseling, volgt voor vervolgopties met ionenwisseling bij de RWZI:

- Lithium (Li): is in opgeloste vorm aanwezig in het influent en het effluent, er vindt geen verwijdering plaats in de RWZI. Indien verwijdering op de RWZI wenselijk is dan kan dat het best op het effluent gebeuren, aangezien dat het schoonst is. Met de geteste ionenwisselingsharsen is lithium goed verwijderbaar.
- Koper (Cu): is sterk deeltjesgebonden, de verwijdering in de RWZI is erg hoog. Het opgeloste deel is 20-40%. Met de geteste harsen is de verwijdering van koper laag. Dat zou er op kunnen duiden dat het opgeloste/colloïdale deel feitelijk niet opgelost is, maar aanwezig is in deeltjes < 12-25 µm, of dat het geteste hars minder effectief is voor koper. Indien het opgeloste koper uit het influent verwijderd wordt, is het interessant te achterhalen wat het effect op de slibkwaliteit is. Dit is interessant voor een vervolgstudie, maar dan gericht op een ander IEX hars (of een andere selectieve technologie).
- Zink (Zn): In gemengde vorm aanwezig, opgelost deel tussen 30 – 75%. De verwijdering van zink is hoog in RWZI. Uit de experimenten met getest hars lijkt zink goed te verwijderen met ionenwisseling (met 1 hars). Indien het opgeloste zink uit het influent verwijderd wordt, is het interessant te achterhalen wat het effect op de slib kwaliteit is.

¹³ http://www.inashco.com/en/ash-recycling_4

¹⁴ <http://www.elemetal.eu/technology/ecr>

- Antimoon (Sb): wordt slecht verwijderd in de RWZI (op basis van 1 beschikbare meetset). Antimoon lijkt van deels vast in influent naar geheel opgelost in effluent te gaan. De concentraties zijn laag. Vervolgonderzoek naar terugwinning heeft op basis hiervan niet de voorkeur.
- Kobalt (Co). Het opgelost deel in het influent is 50-75%. De verwijdering in de RWZI matig/beperkt (maximaal 30%). Het geteste ionenwisselingshars is matig effectief voor de verwijdering van kobalt. Doordat verwijdering op de RWZI beperkt is, en het merendeel in het effluent in opgeloste vorm aanwezig is, zou het effluent de beste plek zijn voor aanvullende technologie voor verwijdering van kobalt.
- Gallium (Ga): Op basis van een beperkte dataset (van 2 zuiveringen data) blijkt dat de concentraties erg laag zijn en dat de verwijdering in de RWZI redelijk tot goed is (40 - 75%). Gallium is in gemengde vorm aanwezig in het influent. Vervolgonderzoek naar terugwinning van gallium heeft niet de voorkeur.
- Cerium (Ce): is grotendeels deeltjesgebonden. De verwijdering in de RWZI is daarmee ook goed. De verwijdering met het geteste ionenwisselingshars is matig. Vervolgonderzoek naar terugwinning van gallium heeft niet de voorkeur.
- Titanium (Ti): is deels opgelost (50 - 70%). De verwijdering in de RWZI is goed (80-90%), dus ook initieel opgelost titanium wordt verwijderd. De verwijdering is goed met één getest ionenwisselingshars.
- Voor de andere metalen van de Shortlist (indium, zilver, tantalium, palladium, goud, wolfram, iridium) geldt dat deze in lage of niet aantoonbare concentraties in het influent van de vier onderzochte RWZI's aanwezig zijn, en daarbij dat geen resultaten bekend zijn over de verwijdering met ionenwisseling vanwege lage of niet aantoonbare concentraties in het met ionenwisseling behandelde water.

4.7.2 Membraanfiltratie

Uit de analyses rondom het RO proces bij Oasen blijkt dat (RO) membraanfiltratie effectief is voor de verwijdering van metalen. In de testinstallatie werden alle (gemeten) metalen tegengehouden met een rendement van 93% of meer, behalve borium en zink.

4.7.3 Filtratie

Uit de verschillen tussen de analyses voor filtratie (over 12-25 μm) en na filtratie (van influent en effluent) volgt dat filtratie deels effectief is voor het verwijderen van metalen (voor het deeltjesgebonden aandeel).

4.7.4 Beschouwingen/overwegingen technologie

Hierna volgen enkele overwegingen die de technologie keuze (mede) bepalen.

Metaalproductie Voor het winnen van metalen vanuit de mijnbouw wordt begonnen met een erts dat rijk is aan het te winnen metaal, vaak in de vorm van een mineraal dat uit verschillende metalen en niet-metalen bestaat (bijvoorbeeld Cu-Fe-S). Na selectie van het metaal-rijke erts worden meestal in hoge temperatuur processen, middels toevoegingen, ongewenste metalen en niet-metalen afgescheiden, bijvoorbeeld in de vorm van slakken die boven komen drijven. Onder meer flotatie, gravimetrische technieken en magnetisme worden toegepast. Andere metalen zoals natrium worden, ook bij hoge temperaturen, vanuit vloeibaar NaCl, electrochemisch geproduceerd. Zulke technieken zijn waarschijnlijk niet toepasbaar bij de stromen die onderzocht worden in dit project, en de technieken zijn niet voorhanden om te testen.

Onderscheid metaal verwijderen en metaal terugwinnen. In dit onderzoeksproject bestaat de uitdaging uit het feit dat zowel bij een waterige stroom als ook een vaste stroom zoals as (dat eventueel na ontsluiting een waterige stroom oplevert) gestart wordt vanuit een

oplossing die een zeer breed pallet aan metalen (en andere stoffen) bevat. Bij het gericht terugwinnen is een selectieve technologie nodig. Indien het 'slechts' de wens is om een metaal te verwijderen (bijvoorbeeld ten behoeve van het opwerken van de slibkwaliteit) dan kan volstaan worden met een minder selectieve techniek.

Samenstelling teruggewonnen metaal. De in paragraaf 4.3 genoemde prijzen gelden voor de metallische vorm van de betreffende metalen. Afhankelijk van de gekozen technologie voor terugwinning is het mogelijk dat het metaal in een andere vorm dan metallisch wordt gewonnen, bijvoorbeeld in mineraalvorm. Voor zulke mineralen gelden andere prijzen. Wel is het mogelijk om een mineraal verder op te werken naar de metallische vorm, maar dat vergt aanvullende investeringen.

Overwegingen m.b.t. de stroom waaruit wordt teruggewonnen/verwijderd:

Metaal verwijderen uit influent:

- Als er een positief effect is op de slibkwaliteit (ten opzichte van het Bgm-besluit), dan is verwijdering uit het influent nuttig. Bij voorkeur worden opgeloste metalen verwijderd, want in het geval dat gebonden metalen worden verwijderd, kan het in een (nieuwe) slibstroom terecht komen. Dit is gebaseerd op de gedachte dat het wellicht mogelijk is om heel gericht (selectief) een bepaalde deeltjesgrootte te scheiden, maar dat het betreffende metaal (en de andere metalen) 'homogeen' over alle deeltjes verdeeld zijn.
- Als selectieve verwijdering mogelijk is en de opbrengst hoog, dan kan terugwinnen nuttig zijn. In principe is er geen voorkeur om te richten op de opgeloste of deeltjesgebonden metalen, alhoewel selectieve scheiding van deeltjesgebonden metalen uit het influent onwaarschijnlijk lijkt.

Metaal verwijderen uit effluent:

- Als er sprake is van een positief effect op de KRW (waterkwaliteit oppervlakte water), dan is verwijderen nuttig. Er bestaat geen voorkeur voor de verwijdering van opgelost of deeltjesgebonden metalen.
- Als selectieve verwijdering mogelijk is en de opbrengst hoog is, dan kan terugwinnen nuttig zijn. In dat geval is er geen voorkeur voor de verwijdering van opgelost of deeltjesgebonden metalen. In beide gevallen geldt dat selectieve afscheiding van gebonden deeltjes wellicht mogelijk is, maar niet zondermeer effectief is voor verwijdering van het doel-metaal.

Metaal verwijderen uit slib:

- Als het effect op de slibkwaliteit (Bgm) positief is, dan is verwijdering nuttig.
- Als selectieve verwijdering mogelijk is en de opbrengst hoog is, dan kan terugwinnen nuttig zijn.
 - Voor slib is (in deze studie) geen onderscheid gemaakt in opgeloste en deeltjesgebonden metalen. In deze beschouwing is dit onderscheid niet meegenomen, maar wel van belang als het slib nog ontwaterd wordt.
 - Ontsluiting uit slib is lastig blijkt uit eerder werk van GMB en recent onderzoek van Wageningen University & Research (Regelink, 2017). Bij de analyses is ontsluiting uitgevoerd middels toepassing van zuur en microwave.

Metaal verwijderen uit as:

Als selectieve verwijdering mogelijk is en de opbrengst hoog is, dan is terugwinnen nuttig. Verwijdering ten behoeve van het opschonen van de as kent (nog) geen directe meerwaarde. De ontsluiting gaat per definitie uit van metalen die deeltjes gebonden of in vaste vorm zijn, en na ontsluiting kunnen de metalen in opgeloste vorm aanwezig zijn.

Mogelijk kan hierbij (op termijn) aansluiting gevonden worden bij EcoPhos. HVC (en ook SNB) gaan bij EcoPhos hun (slibverbrandings)vlieg-as laten verwerken om fosfaat terug te winnen. De bouw van de fabriek is gestart. In het EcoPhos proces wordt gebruik gemaakt van ontsluiting om het fosfaat beschikbaar te maken.

Metaal verwijderen uit drinkwater:

- Primair gedreven vanuit opbrengst is de verwijdering uit drinkwater niet interessant.
- Verwijdering vindt altijd plaats vanuit het oogpunt van verbetering van de drinkwaterkwaliteit. In sommige gevallen richt die zich op een specifiek metaal, bv Nikkel, Arseen, of Chroom. In andere gevallen is sprake van verwijdering als "bijvangst" in een proces dat zich primair richt op andere doeleinden, bijvoorbeeld RO of pelletontharding. Met RO worden zowel opgeloste als deeltjes gebonden metalen verwijderd.

Metaal verwijderen uit concentraat RO:

- Qua opbrengst is verwijdering feitelijk niet interessant gezien het beperkte volume van het concentraat, al is de concentratie in het concentraat voor sommige metalen vergelijkbaar met de concentratie in het influent van de RWZI. In het concentraat zijn zowel deeltjes gebonden als opgeloste metalen aanwezig. Afhankelijk van de speciatie van het metaal zou voor verwijdering bijvoorbeeld gedacht kunnen worden aan ionenwisseling, elektrochemische verwijdering, of precipitatie, eventueel na verdere filtratie, centrifugatie of ontsluiting.
- Voor het vergroten van de afzetmogelijkheden van concentraat (de kwaliteit) kan het wellicht interessant zijn om metalen te verwijderen.

Verwijdering uit het influent/effluent versus as:

- Alle stoffen die in as aanwezig zijn hebben hun oorsprong in het influent. Bepaling van de technologie en stroom keuze op basis van het argument 'Vracht x Opbrengst' zal daarom altijd bij influent uitkomen in plaats van bij as. Echter, in as is de concentratie veel hoger, waardoor een kleinere stroom behandeld hoeft te worden. Tevens is voor slibverwerking sprake van centrale behandeling van het slib van een groot aantal RWZI's, waardoor de vracht veel groter is. Verwijdering uit het influent of effluent is ten opzichte van verwijdering uit as alleen dan gunstig als het betreffende metaal zeer selectief uit het influent of effluent gewonnen kan worden, wat voornamelijk alleen voor opgeloste metalen kan gelden.
- Tevens is verwijdering uit het influent nuttig als dit een positief effect heeft op de slibkwaliteit, waarmee sprake is van vermeden kosten slibafzet.

4.8 Vervolgonderzoek

Voor de keuze op welk metaal in combinatie met stroom uit de waterketen en slib-eindverwerking het vervolgonderzoek zich zou moeten richten voor het verwijderen - en bij voorkeur ook terugwinnen van metalen - is het noodzakelijk dat specifieke technologie beschikbaar is, tegen (op termijn) aanvaardbare kosten. Het is daarom niet op voorhand zeker of er metalen met een positieve business case teruggewonnen kunnen worden.

Het lijkt interessant om metalen te winnen uit as van zuiveringsslib in vergelijking met het winnen van zulke metalen uit mijnen (Tabel 31), waar bij het delven uit mijnen over het algemeen sprake is van een flinke milieu-impact. Dit geldt zeker indien het winnen van metalen gecombineerd kan worden met de al ingezette route van het terugwinnen van fosfaat uit het as van communaal zuiveringsslib. Hiervoor heeft HVC, in samenwerking met SNB, een contract getekend met EcoPhos voor de bouw van een fabriek, waarbij gebruik wordt gemaakt van ontsluiting om het fosfaat beschikbaar te maken en waarbij parallel dus ook de metalen in oplossing gaan.

Naast het terugwinnen van metalen kan het interessant zijn om zware metalen zoals koper en zink te verwijderen uit zuiveringsslib, waardoor het slib voor deze metalen mogelijk onder de grenswaarden kan komen zoals opgenomen in het Besluit gebruik meststoffen (Bgm). In dat geval is het mogelijk om het zuiveringsslib met de organische stof en micronutriënten te benutten in de landbouw. Toch ligt het benutten van communaal zuiveringsslib als meststof in de landbouw in Nederland nog niet direct voor de hand aangezien er in Nederland sprake is van een overschot aan fosfaat en de mogelijke aanwezigheid van andere organische (micro-)verontreinigingen (waaronder medicijnresten). Landbouwers krijgen zelfs geld toe om dierlijke mest te gebruiken op het land. Mogelijk kan er ook fosfaatarm zuiveringsslib verkregen worden (Regelink, 2017) en dan is er wel interesse voor het benutten van de organische stof en micronutriënten in zuiveringsslib.

Hierna wordt beargumenteerd welke stromen in de vervolgfase nader onderzocht worden, op welke metalen deze stromen onderzocht kunnen worden en welke technologie daarbij kansrijk is.

Stofstromen

De drinkwaterstromen worden niet nader onderzocht in de vervolgfase binnen dit project. De verwijdering van metalen in het RO proces is aangetoond. De vrachten en opbrengsten zijn beperkt ten opzichte van andere onderzochte stromen in het onderzoek.

Terugwinning, ontsluiting of verwijdering uit slib wordt niet nader onderzocht in de vervolgfase binnen dit project:

- de ontsluiting van metalen is lastig;
- de verbetering van de slibkwaliteit kan beter gericht worden op het "upstream" proces, d.w.z. de behandeling van het influent;
- voor wat betreft de opbrengst kan beter op het "downstream" proces gericht worden, d.w.z. de as die ontstaat bij slibverbranding.

In de vervolgfase binnen dit project kan nader onderzoek gericht worden op het influent van een RWZI en het vliegias vanwege de verbetering van de slibkwaliteit en hogere opbrengsten:

- Op basis van de vracht is de potentiële opbrengst van teruggewonnen metalen uit het influent of effluent wellicht groter dan bij terugwinning uit vliegias, echter de

winbaarheid is hoger in geval van vlieggas mede vanwege de hogere concentraties, daarnaast is de vracht gunstig vanwege centrale behandeling van slib (behandeling van het slib van een groot aantal RWZI's centraal op één locatie tot vlieggas).

- Het verwijderen van opgeloste metalen uit het influent leidt in het geval van hoge selectiviteit tot een verbetering van de slibkwaliteit en kan wellicht een interessante opbrengst van het teruggewonnen metaal genereren.
- Het effluent van de RWZI wordt niet nader onderzocht in de vervolgfase van dit project omdat aanvullende behandeling aan de voorzijde van de waterlijn op de RWZI zowel een positief effect heeft op de slibkwaliteit, de effluentkwaliteit en wellicht kansen biedt voor terugwinning, terwijl ingrijpen aan effluentzijde geen effect heeft op de slibkwaliteit.

Metalen

Uit een vergelijking van drie belangrijke selectielijsten voor metalen (BOOM, Shortlist en Opbrengst as HVC) blijkt dat koper en zink de gemeenschappelijke deler vormen (Tabel 35). De metalen zilver, titanium, palladium, goud en wolfram zijn interessant qua opbrengst en komen voor op de Shortlist. Iridium staat op de Shortlist en heeft een hoge prijs, echter de vracht is te laag waardoor iridium niet op de "Lijst Opbrengst as HVC" staat. Magnesium, maar ook ijzer, is wellicht interessant voor de waterschappen (in het kader van de circulaire economie) voor terugwinning in verband met bv. de productie van struviet, een magnesiumzout.

TABEL 35 OVERZICHT VAN OVEREENKOMSTEN EN VERSCHILLEN IN DE DRIE IN DEZE STUDIE GEBRUIKTE BELANGRIJKSTE METALEN SELECTIELIJSTEN

	Lijst BOOM	Lijst Opbrengst as HVC*	Lijst Shortlist
1	Koper	Koper	Koper
2	Zink	Zink	Zink
3	Kwik	Zilver	Zilver
4	Nikkel	Titanium	Titanium
5	Lood	Palladium	Palladium
6	Arseen	Goud	Goud
7	Cadmium	Wolfram	Wolfram
8	Chroom	Aluminium	Iridium
9		Ijzer	Kobalt
10		Platinum	Antimoon
11		Thallium	Indium
12		Scandium	Cerium
13			Gallium
14			Tantalium
-	Overlap voor alle drie de lijsten		
-	Overlap voor Shortlist en Lijst Opbrengst as HVC		

* Hogere concentraties ijzer en aluminium en mogelijk magnesium (t.b.v. productie struviet) worden gedeeltelijk veroorzaakt door dosering van hulpstoffen.

Lithium komt niet in bovengenoemde lijsten voor, maar is ook een schaars metaal en kent belangrijke toepassingen voornamelijk in batterijen en de glasindustrie maar ook in bepaalde medicijnen.

Een verdere focus ontstaat als een combinatie wordt gemaakt tussen de geselecteerde stromen en metalen. Van de metalen die in meerdere lijsten voorkomen – koper, zink, zilver, titanium, palladium, goud en wolfram – is het mogelijk om in de **RWZI influentstroom**

nader onderzoek te doen aan koper, zink en titanium. Van de overige metalen (zilver, palladium, goud en wolfram) zijn geen of nauwelijks data boven de rapportagegrens beschikbaar. Daarnaast is lithium en kobalt interessant voor nader onderzoek. Wat betreft technologie is het in deze fase niet mogelijk om een geheel opwerkingsproces op kleine schaal na te bootsen, tevens is de haalbaarheid van het opzetten en uitvoeren van de kleinschalige testen een belangrijke technologie selectiefactor. Daartoe worden als eerste nadere inkadering voor onderzoek naar verwijdering of terugwinning uit de waterfase de technologieën ionenwisseling en precipitatie als kansrijk geacht. Precipitatie is weinig selectief. De selectiviteit van ionenwisseling kan hoger zijn, al zal ook daar sprake zijn van verwijdering van meer dan één metaal.

Voor koper, zink en titanium zijn ionenwisselingsharsen beschikbaar (zie o.a. <https://www.dow.com/>). Lithiumverwijdering is feitelijk mogelijk met ionenwisseling, echter de affiniteit is laag. Door Dow Chemical Company (leverancier ionenwisselingshars) wordt onder andere voorgesteld om lithium als aluminiumcomplex te verwijderen met een gepatenteerd proces; relatief eenvoudige verwijdering met enkel ionenwisseling is weinig effectief. Magnesium verwijdering is ook mogelijk met ionenwisseling, al zal dat gepaard gaan met de verwijdering van calcium.

Op basis van de oplosbaarheidsproducten van mineralen lijken hydroxide-, fosfaat- en sulfidezouten geschikt voor precipitatie van koper, zink, kobalt en magnesium. Arsenaat en cyanide hebben ook lage oplosbaarheidsproducten, maar vanwege hun toxiciteit heeft het niet de voorkeur om in deze fase van het onderzoek met deze componenten verder te gaan. Lithium is goed oplosbaar. Precipitatie van titanium lijkt op voorhand relatief ingewikkeld.

Van de metalen die in meerdere lijsten voorkomen – zijnde koper, zink, zilver, titanium, palladium, goud en wolfram – is het mogelijk om in de vliegass stroom nader onderzoek te doen aan koper, zink en titanium, zilver, palladium, goud en wolfram. Wat betreft technologie is het in deze fase niet mogelijk om een geheel opwerkingsproces op kleine schaal na te bootsen, tevens is de haalbaarheid van het opzetten en uitvoeren van de kleinschalige testen een belangrijke technologie selectie factor. Daartoe worden als eerste nadere inkadering de technologieën ionenwisseling en elektrochemie als kansrijk geacht (na ontsluiting). Verwacht wordt dat de selectiviteit van beide technologieën benadeeld wordt door de complexiteit van de matrix. Eventueel worden deze technologieën voorafgegaan met een precipitatie van macro-ionen als calcium, magnesium, barium, ijzer en aluminium, al kan bij een dergelijk precipitatieproces co-precipitatie van de doelmetalen plaatsvinden. Er wordt in de vervolgfase binnen dit project geen nader onderzoek uitgevoerd aan de overige metalen van de “Lijst Opbrengst as”, zijnde aluminium, scandium, platinum en thallium. Onderzoek naar terugwinning van magnesium is interessant in verband met de productie van struviet bij Waterschappen. Terugwinning van goud is tamelijk complex, wellicht dat terugwinning mogelijk is als anion na complexering met chloride. In de conventionele goud productieprocessen wordt vaak met cyanides gewerkt, dat heeft in het vervolgonderzoek binnen dit project niet de voorkeur. Terugwinning van zilver met ionenwisseling gaat naar verwachting lastiger dan koper of zink.

5 Conclusies en aanbevelingen

5.1 Conclusies metingen van metalen in water, slib, vlieg-as en enkele aanpalende stromen.

Met de meetmethode ontwikkeld in fase 1 van dit onderzoek (KWR 2017.066) is voor 66 elementen (vooral metalen) van in totaal 33 stromen uit de drink- en afvalwaterketen en slib-eindverwerking in 2 meetrondes de concentratie betrouwbaar en reproduceerbaar bepaald. Voor veel van de stromen was nog geen data beschikbaar over de aanwezige concentratie, speciatie (totaal, opgelost, residu) en vrachten van deze metalen in de waterketen en – in mindere mate – vlieg-as van de slibverbranding. Door dit onderzoek zijn deze nu voorhanden.

Uit de uitkomsten zoals vastgelegd in de tabellen in hoofdstuk 3 blijkt dat alle 66 elementen (met name metalen) in een of meerdere van de stromen aantoonbaar (boven de detectielimiet en rapportagegrens) aanwezig zijn.

Kijkend naar individuele metalen zijn er soms ook onvolkomenheden te constateren. Zo zijn bijvoorbeeld niet altijd alle massabalansen over een totaal monster, het filtraat en het residu kloppend (bijvoorbeeld zink). Een verklaring voor deze inconsistentie per metaal en stroom ontbreekt, maar het gebruik van de semi-kwantitatieve scan-methode met ICP-MS volgens LAM-076 (versus een meer specifieke methode voor het bepalen van de concentratie van een bepaald metaal) draagt hier mogelijk aan bij.

De twee meetrondes laten zien dat er variatie zit in de concentraties van de metalen door de tijd. Dit geldt in algemene zin voor veel componenten in afvalwater, dus variaties tot 100% zijn niet ongewoon in metingen in de waterlijn van de RWZI's (in- en effluent). De variaties bij de drinkwaterproductielocatie en slib-eindverwerking zijn, net als in de sliblijn van de RWZI's, veel kleiner. Veelal is de spreiding tussen de drie meetdagen uit meetronde 1 kleiner dan het verschil tussen de (1-daagse) meetwaarde uit meetronde 2 en het gemiddelde over meetronde 1. Dit is vermoedelijk een seizoensinvloed.

De concentratie metalen gemeten in de testfaciliteit van de drinkwaterproductielocatie zijn laag (merendeels < rapportagegrens) waardoor het verwijderen en zeker het terugwinnen van metalen uit deze stromen weinig zinvol is. Het is gebleken dat membraanfiltratie effectief is voor het verwijderen van de (aangetoonde) metalen; de verwijdering is 93% of hoger, behalve voor borium en zink. De concentraties in het membraanconcentraat zijn voor enkele metalen in dezelfde orde grootte als bij het RWZI influent, echter terugwinning is niet nuttig in verband met de beperkte vracht.

De concentraties metalen verschilt over de vier bemonsterde RWZI's:

- In geen van de vier onderzochte RWZI influenten is een dusdanig hoge concentratie (ten opzichte van het gemiddelde) van een specifiek metaal aangetroffen, dat het terugwinnen hiervan op die locatie kansrijker zou zijn.
- Het influent van de RWZI Venlo bevat overall wat hogere concentraties metalen dan de overige drie bemonsterde RWZI's. Het aandeel industriële lozingen op de RWZI Venlo is daar naar verwachting op van invloed.
- De metalen gemeten in het influent van de vier RWZI's in opgeloste/colloïdale vorm, in het droge stof (het residu) van het influent en voor het influent totaal vertonen eenzelfde soort beeld. Dit geldt grotendeels ook voor het effluent. Dit duidt erop dat de

verdeling van de metalen over de fracties opgelost/colloïdaal en niet opgelost (residu) grotendeels locatie onafhankelijk is.

- Voor een aantal van de gemeten metalen (bijvoorbeeld lithium, borium en lood) ligt de concentratie in de opgeloste vorm in het influent in eenzelfde orde van grootte als de concentratie gemeten in de opgeloste vorm in het effluent. Het gedeelte van deze metalen aanwezig in de opgeloste vorm in het influent wordt niet of nauwelijks verwijderd in de rioolwaterzuiveringsinrichting. Voor titanium (Ti), ijzer (Fe), barium (Ba) en in mindere mate zink (Zn), lood (Pb) en aluminium (Al) geldt juist dat zij in (veel) lagere concentraties gemeten zijn in de opgeloste vorm van het effluent dan in de opgeloste vorm van het influent. Tussen de vier onderzochte RWZI's zijn verschillen gevonden in het verwijderingsrendement per metaal in opgeloste vorm.

Uit de metingen blijkt dat het gehalte metalen in primair en secundair slib onderling en ook tussen de RWZI's verschilt. Secundair slib lijkt, op basis van het beperkte aantal monsters, gemiddeld hogere concentraties metalen (tot maximaal 6,5 keer meer) te bevatten dan primair slib. Voor de RWZI Kralingseveer geldt echter dat het primaire slib meer metalen lijkt te bevatten dan het secundaire slib.

Met de meetresultaten is het verwachte effect dat het toepassen van TDH technologie leidt tot een toename van het gehalte metalen in het uitgegiste slib of eventueel het effluent niet aangetoond. Ook het centraat van de RWZI's Amersfoort en Venlo (beiden uitgerust met TDH technologie) bevat geen verhoogde concentraties metalen, ten opzichte van het centraat van de RWZI's Kralingseveer en Nieuwgraaf (beiden zonder TDH technologie). Het centraat van de RWZI Kralingseveer bevat de hoogste concentraties metalen.

In het effluent, als ook in het influent, is voor een 34-tal elementen geen enkele meetwaarde gemeten boven de rapportagegrens. Alleen molybdeen werd in het effluent wel gemeten (in één enkel monster) en niet in het influent. Daarnaast geldt, zowel voor influent als effluent, dat voor een aantal metalen vaak de rapportagegrens werd gerapporteerd en slechts voor één of enkele monsters een waarde boven de rapportagegrens kon worden bepaald. Veelal betrof dit dan concentraties net boven de rapportagegrens. Op basis hiervan kan geconcludeerd worden dat het terugwinnen (ten behoeve van opbrengst) van de volgende metalen uit de waterlijn niet zinvol is: beryllium, gallium, selenium, yttrium, niobium, molybdeen, ruthenium, cadmium, indium, tin, telluur, lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium, samarium, europium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutetium, tantalum, wolfram, rhenium, osmium, iridium, platinum, thallium, bismut, uranium, goud en kwik.

Gezien het feit dat in meerdere influent en effluent monsters sprake is van lage concentraties of waarden beneden de rapportagegrens, geldt ook voor de volgende metalen – zij het in mindere mate – dat het terugwinnen uit de waterlijn niet zinvol lijkt: vanadium, chroom, germanium, zirkonium, zilver, antimoon, cesium, hafnium en thorium. Uitzonderingen hierop worden gevormd door hogere concentraties van chroom in het influent van RWZI Venlo, antimoon en hafnium in het influent van RWZI Nieuwgraaf.

Uit analyse van de veel op RWZI's gebruikte hulpstoffen PE en ijzerchloridesulfaat blijkt dat deze hulpstoffen niet of nauwelijks van invloed zijn op het gehalte metalen (en overige onderzochte elementen) in het effluent of het af te voeren ontwaterde slib van de RWZI Amersfoort respectievelijk Venlo. Alleen de concentratie thallium in het af te voeren slib kan verhoogd zijn bij een hoge dosering van PE in de sliblijn. Naar verwachting zal het doseren van dergelijke hulpstoffen ook op andere RWZI's niet tot significante beïnvloeding leiden van de concentratie metalen in het effluent en/of het af te voeren slib.

De hoogste concentraties metalen in de slibachtige en vaste stromen zijn - zoals verwacht door concentrering - gemeten in de producten van de slib-eindverwerking. Alleen tantalium (Ta) is hierin niet (compost) of nauwelijks (vliegias) aangetoond.

Door combinatie van de vracht en de marktprijs van het metaal in metallische vorm¹⁵ is een indicatie verkregen van de potentiële waarden van metalen in influent, effluent, afgevoerd (ontwaterd) slib van alle RWZI's in Nederland samen en van het vliegias van HVC. Hoewel gebaseerd op (sterk) fluctuerende prijzen voor metalen in metallische vorm kunnen de potentiële opbrengsten voor een specifiek metaal per stroom oplopen tot circa een miljoen US dollar per metaal per jaar, afhankelijk van de vorm waarin het metaal teruggewonnen kan worden. Van dit bruto bedrag moeten de kosten voor het terugwinnen, opwerken en andere 'downstream' processen nog worden afgetrokken.

Door de metalen met de hoogste opbrengst te selecteren ontstaat de "Lijst Opbrengsten as HVC": koper, zink, zilver, titanium, palladium, goud, wolfram, aluminium, ijzer, platinum, thallium, scandium.

Op basis van geologische schaarste (beperkte aanwezigheid van desbetreffend metaal in de aardkorst), de aanwezigheid afgezet tegen het (huidige en verwachte toekomstige) verbruik, leveringsrisico voor de (nabije) toekomst, financiële waarde, de beschikbare concentratie en vracht in de onderzochte stromen is een "shortlist" opgesteld met metalen die potentieel het meest interessant zijn voor terugwinning. Op deze shortlist staan de metalen antimoon, indium, zilver, koper, tantalium, palladium, zink, goud, kobalt, gallium, wolfram, iridium, cerium en titanium.

De technologiekeuze voor het verwijderen en/of terugwinnen van metalen is metaal en speciatie-afhankelijk. De exacte speciatie van een metaal is complex. Een metaal kan aanwezig zijn in opgeloste vorm, in verschillende oxide vormen, met verschillende valenties, geadsorbeerd, in vaste vorm of in combinaties hiervan.

5.2 Conclusies ten behoeve van fase 2 van het onderzoek

Het terugwinnen van metalen uit drinkwater is niet zinvol, gezien de beperkte vracht.

Nader onderzoek kan zich beter richten op het verwijderen van metalen uit het RWZI influent dan uit zuiveringsslib, vanwege de complexiteit en het feit dat het opschonen van zuiveringsslib en het terugwinnen van metalen (twee gecombineerde doelen) beter in het influent onderzocht kunnen worden. Vanwege de hoogste concentraties metalen is nader onderzoek naar de verwijdering van metalen uit vliegias eveneens interessant.

Door te selecteren op basis van schaarste van de metalen, de potentiële marktwaarde van de metalen, de aanwezigheid in stromen van de afvalwaterketen en slibeindverwerking en de meerwaarde van het opschonen van RWZI zuiveringsslib en/of effluentkwaliteit, ontstaat de volgende selectie van metalen die interessant zijn om binnen dit project nader te onderzoeken in fase 2: koper, zink, zilver, titanium, palladium, ijzer, goud en wolfram.

Nader onderzoek naar verwijdering van de Shortlist metalen indium, zilver, tantalium, goud, wolfram, en iridium uit de waterlijn van de RWZI is niet zinvol, omdat de aanwezigheid van

¹⁵ Er blijken soms best relevante prijsverschillen te bestaan voor de metalen. De prijsverschillen hangen af van o.a. plaats, tijd en zuiverheid. De uiteindelijke vorm van teruggewonnen metaal is afhankelijk van de verschijningsvorm in het medium en/of de toegepaste technologie bij het terugwinnen. Hierdoor kan de prijs voor gevormd metaal (sterk) afwijken van de gepresenteerde (metallische) prijzen, bijvoorbeeld als het metaal in mineraalvorm wordt teruggewonnen. Het wordt aanbevolen om de hier genoemde metaalprijzen vooralsnog alleen ter indicatie te gebruiken.

deze metalen in de waterlijn niet aangetoond is (< rapportagegrens). Voor palladium geldt dat de concentraties erg laag zijn of beneden de rapportagegrens en dat het goed verwijderd wordt, waardoor nader onderzoek naar verwijdering van palladium uit de waterlijn niet de voorkeur heeft. Voor de waterlijn is onderzoek naar de verwijdering van lithium, magnesium en kobalt interessant in verband met de aanwezigheid op de Shortlist en mogelijkheden voor hergebruik geldt ook voor ijzer gezien de mogelijkheid om ijzer her te gebruiken in de bedrijfsvoering van de RWZI.

Nader onderzoek binnen dit project naar verwijdering en terugwinning van koper en zink heeft de voorkeur in verband met:

- Opschonen (afvalwater zuiverings)slib
- Opbrengst uit as
- Schaarste
- De aanwijzingen dat het technologisch mogelijk is, bijvoorbeeld met behulp van ionenwisseling

Zink, en ook koper, hebben naar verwachting niet de hoogste opbrengst. Mogelijk kan een vergelijkbare techniek gebruikt worden voor de winning van koper en zink uit as, als voor verwijdering van deze metalen uit afvalwater om het slib op te schonen.

5.3 Aanbevelingen

- De belangrijkste aanbeveling is om in fase 2 van het onderzoek aandacht te besteden aan verwijdering en mogelijke het terugwinnen van in ieder geval koper en zink. Dit is zowel interessant voor het opschonen van zuiveringsslib, als wel voor het terugwinnen van deze metalen uit vlieggas. Het terugwinnen van titanium, palladium, zilver, wolfram en goud is zeker ook het overwegen waard. Elektrochemie of ionenwisseling is hiervoor wellicht een interessante optie, precipitatie wellicht ook al is deze technologie minder selectief.
- Voor het nader onderbouwd selecteren van de best beschikbare technologie voor het verwijderen/terug winnen van metalen, is het aan te bevelen om de verschijningsvorm van een specifiek metaal/metalen verder te onderzoeken. De inzet van PHREEQC-software (een model om oplosbaarheden te bepalen) kan hierbij behulpzaam zijn en indicaties geven over de vermoedelijke speciatie.
- Bij vervolgonderzoek en technologiekeuze voor het verwijderen of terugwinnen van metalen verdient het de aanbeveling om rekening te houden met zuiveringsconcepten voor de toekomst, bijvoorbeeld op basis van forward osmose (FO) als eerste zuiveringsstap. Het hierbij vrijkomende concentraat bevat namelijk metalen in geconcentreerdere vorm dan het huidige influent.
- Om beter zicht te krijgen op de metaalconcentraties, de spreiding in de tijd en de verschillende verwijderingsmechanismen (bijvoorbeeld effectiviteit voorbezinking) is het noodzakelijk om gedurende een langere periode frequenter te bemonsteren op de water- en sliblijnen van RWZI's.
- Indien andere hulpstoffen op de RWZI worden gedoseerd dan hier onderzocht, als bijvoorbeeld aluminiumchloride (ontwatering) of magnesium (productie van struviet), is het aan te bevelen deze te onderzoeken op de concentraties aan metalen en de invloed hiervan op de effluent- en/of slibkwaliteit.
- Om het effect van het toepassen van TDH technologie op de concentratie metalen in het uitgeste slib en het effluent te bepalen, zijn meer monsternamen nodig van de in- en uitgaande stroom van installaties die voldoende stabiel presteren.

6 Referenties

Avans Hogeschool, Recovery of copper from municipal wastewater using ion exchange, studentenonderzoek KTCC-group, 30 juni 2017.

Avans Hogeschool, Copper removal from wastewater using ion exchange, studentenonderzoek Avans metal group, 30 juni 2017.

BBC (2012) Global resources stock check: <http://www.bbc.com/future/story/20120618-global-resources-stock-check> en http://www.bbc.com/future/bespoke/BBCF_infoData_stock_check.pdf.

Buijzer, de Edwin, Kees Roest, Pascal Kooij, Geert-Jan Witkamp, Terugwinnen van metalen uit water, slib en vliegias: ICP-MS methodeontwikkeling, KWR 2017.066, oktober 2017.

Buijzer, de Edwin, Laura Snip, Elize Versteeg, Kees Roest, Terugwinnen zware metalen en zeldzame aardmetalen uit afvalwater en slib-eindverwerking, KWR 2016.021, februari 2016.

CBS Statline 2015, Zuivering van stedelijk afvalwater; afzet zuiveringsslib, zuiveringstype, <https://opendata.cbs.nl/statline/#/CBS/nl/dataset/83400NED/table?ts=1516617474330>, laatst bezocht op 22-01-2018.

CBS Statline, Zuivering van stedelijk afvalwater; per provincie en stroomgebieddistrict data 2015, 2017.

CLO (Compendium voor de leefomgeving), <http://www.clo.nl/indicatoren/nl0153-zuivering-van-stedelijk-afvalwater-zware-metalen>, laatst bezocht 31-01-2018.

Dow Chemical Company, <https://www.dow.com/>, laatst bezocht 8-2-2018.

Europese commissie, List of critical raw materials for the EU, COM(2017) 490, 13 september 2017.

Henckens, M.L.C.M., van Ierland, E.C., Driessen, P.P.J., Worrell, E (2016) Mineral resources: Geological scarcity, market price trends, and future generations, Resources Policy, 49, 102-111.

Henckens, Theo, Manging raw materials scarcity: safeguarding the availability of geologically scarce mineral resources, proefschrift Universiteit Utrecht, 17 oktober 2016.

Klemm, Alfred, Gabriele Hartmann, Ludwig Lange, "Sodium and Sodium Alloys" in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 2005, Wiley-VCH, Weinheim.
doi:10.1002/14356007.a24_277 volgens <https://en.wikipedia.org/wiki/Sodium>, laatst bezocht op 8-02-2018.

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

LAM-059, Monstervoorbewerking van watermonsters door destructie met behulp van microgolven, KWR-huisvoorschrift, 2013.

LAM-076, Bepaling van 65 elementen in water en destrukaten met behulp van inductief gekoppeld plasma en massaspectrometrie, KWR-huisvoorschrift, 2013.

Massachusetts Institute of Technology (2016), Rare Earth Elements - A comprehensive background, <http://web.mit.edu/12.000/www/m2016/finalwebsite/elements/ree.html>, laatst bezocht op 22-01-2018.

Regelink, Inge, Philip Ehlert, Paul Römken, Perspectieven voor de afzet van (fosfaat-veramd) zuiveringsslib naar de landbouw, Wageningen University & Research, rapport 2819, juli 2017.

Steven Earle, 2015, Physical Geology, paragraaf 20.1, <https://opentextbc.ca/geology/chapter/20-1-metal-deposits/>, laatst bezocht op 22-01-2018.

STOWA 2007-W10 E-PRTR voor rwzi's, 2007.

STOWA 2013-31 Verkenning mogelijkheden 'grondstof RWZI', december 2013.

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.

U.S. Geological Survey, 2013, Metal prices in the United States through 2010: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2012-5188, 204 p., available only at <http://pubs.usgs.gov/sir/2012/5188>.

Vriens, B., Voegelin, A., Hug, S.J., Kaegi, R., Winkel, L.H.E., Buser, A.M., Berg, M. (2017) Quantification of element fluxes in wastewaters: a nationwide survey in Switzerland, Environmental Science & Technology, 51, 10943-10953.

Water - Toepassing van massaspectrometrie met inductief gekoppeld plasma - Deel 2: Bepaling van geselecteerde elementen inclusief uranium isotopen, NEN-EN-ISO 17294-2 (en), 2016.

Watson-database, <http://www.emissieregistratie.nl/erpubliek/erpub/wsn/default.aspx>, laatst bezocht 22-01-2018.

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.

Bijlage I Meetwaarden (aanvullend)

Geanalyseerde concentraties elementen in de verschillende stromen van de waterketen, voor zover deze niet zijn opgenomen in een tabel in het betreffende hoofdstuk.

Legenda

Element		Atoomnr.	Afkorting	Engels	Nederlands
Li	7Li	3	Li	Lithium	lithium
Be	9Be	4	Be	Beryllium	beryllium
B	11B	5	B	Boron	borium
Na	23Na	11	Na	Sodium	natrium
Mg	24Mg	12	Mg	Magnesium	magnesium
Al	27Al	13	Al	Aluminium	aluminium
K	39K	19	K	Potassium	kalium
Ca	44Ca	20	Ca	Calcium	calcium
Sc	45Sc	21	Sc	Scandium	scandium
Ti	47Ti	22	Ti	Titanium	titanium
V	51V	23	V	Vanadium	vanadium
Cr	52Cr	24	Cr	Chromium	chromium
Mn	55Mn	25	Mn	Manganese	mangaan
Fe	56Fe	26	Fe	Iron	ijzer
Co	59Co	27	Co	Cobalt	kobalt
Ni	60Ni	28	Ni	Nickel	nikkel
Cu	65Cu	29	Cu	Copper	koper
Zn	66Zn	30	Zn	Zinc	zink
Ga	71Ga	31	Ga	Gallium	gallium
Ge	72Ge	32	Ge	Germanium	germanium
As	75As	33	As	Arsenic	arseen
Se	82Se	34	Se	Selenium	seleen
Kr	83Kr	36	Kr	Krypton	krypton
Rb	85Rb	37	Rb	Rubidium	rubidium
Sr	88Sr	38	Sr	Strontium	strontium
Y	89Y	39	Y	Yttrium	yttrium
Zr	90Zr	40	Zr	Zirconium	zirkonium
Nb	93Nb	41	Nb	Niobium	niobium
Mo	95Mo	42	Mo	Molybdenum	molybdeen
Ru	101Ru	44	Ru	Ruthenium	ruthenium
Pd	105Pd	46	Pd	Palladium	palladium
Ag	107Ag	47	Ag	Silver	zilver
Cd	111Cd	48	Cd	Cadmium	cadmium
In	115In	49	In	Indium	indium

Sn	118Sn	50	Sn	Tin	tin
Element		Atoomnr.	Afkorting	Engels	Nederlands
Sb	121Sb	51	Sb	Antimony	antimoon
Te	125Te	52	Te	Tellurium	telluur
Cs	133Cs	55	Cs	Caesium	cesium
Ba	137Ba	56	Ba	Barium	barium
La	139La	57	La	Lanthanum	lanthanum
Ce	140Ce	58	Ce	Cerium	cerium
Pr	141Pr	59	Pr	Praseodymium	praseodymium
Nd	146Nd	60	Nd	Neodymium	neodymium
Sm	147Sm	62	Sm	Samarium	samarium
Eu	153Eu	63	Eu	Europium	europium
Gd	157Gd	64	Gd	Gadolinium	gadolinium
Tb	159Tb	65	Tb	Terbium	terbium
Dy	163Dy	66	Dy	Dysprosium	dysprosium
Ho	165Ho	67	Ho	Holmium	holmium
Er	166Er	68	Er	Erbium	erbium
Tm	169Tm	69	Tm	Thulium	thulium
Yb	172Yb	70	Yb	Ytterbium	ytterbium
Lu	175Lu	71	Lu	Lutetium	lutetium
Hf	178Hf	72	Hf	Hafnium	hafnium
Ta	181Ta	73	Ta	Tantalum	tantalium
W	182W	74	W	Tungsten	wolfraam
Re	185Re	75	Re	Rhenium	renium
Os	189Os	76	Os	Osmium	osmium
Ir	193Ir	77	Ir	Iridium	iridium
Pt	195Pt	78	Pt	Platinum	platinum
Au		79	Au	Gold	goud
Hg		80	Hg	Mercury	kwik
Tl	205Tl	81	Tl	Thallium	thallium
Pb	208Pb	82	Pb	Lead	lood
Bi	209Bi	83	Bi	Bismuth	bismut
Th	232Th	90	Th	Thorium	thorium
U	238U	92	U	Uranium	uranium

Blauw: gemeten elementen die overeen komen met de lijst met kritische en waardevolle metalen in Tabel 1-1 van KWR 2016.021

Paars: aanvulling lijst met elementen in kritieke staat volgens de EU, dd 13 september 2017

Au bepaald in aparte run met ICP-MS

Hg bepaald conform NEN 6445 met atomaire absorptiespectrometrie (AAS)

Drinkwaterproductielocatie Kamerik (Oasen)

element	eenheid	22452	22450	22451	Ronde 2:	33177
		Kamerik13 (permeaat)	Kamerik1 (voeding)	Kamerik9 (concentraat)		Kamerik9
Li	ppb	< 0,20	5,2	11		19
Be	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
B	ppb	65	44	260		76
Na	ppb	4440	60255	116975		185395
Mg	ppb	< 200	16985	32660		62460
Al	ppb	< 10	< 10	< 10		< 10
K	ppb	315	6090	12165		19080
Ca	ppb	1260	80840	161100		298140
Sc	ppb	< 1,0	1,3	3		12
Ti	ppb	< 1,0	2,5	4,8		14
V	ppb	< 1,0	< 1,0	< 1,0		2,5
Cr	ppb	< 10	< 10	< 10		< 10
Mn	ppb	1,4	355	715		1745
Fe	ppb	< 200	5295	10585		10940
Co	ppb	< 0,20	0,26	0,48		1,5
Ni	ppb	< 1,0	2,3	3,7		17
Cu	ppb	< 10	< 10	< 10		28
Zn	ppb	42	28	32		165
Ga	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Ge	ppb	< 0,20	0,42	0,9		1,4
As	ppb	< 1,0	< 1,0	2		4,2
Se	ppb	< 10	< 10	< 10		< 10
Rb	ppb	< 0,20	1,8	3,5		6,7
Sr	ppb	1,7	460	945		1800
Y	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Zr	ppb	< 1,0	2,4	2,5		6
Nb	ppb	< 1,0	< 1,0	< 1,0		< 1,0
Mo	ppb	< 1,0	< 1,0	< 1,0		< 1,0
Ru	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Pd	ppb	< 0,20	< 0,20	0,46		2,5
Ag	ppb	< 1,0	< 1,0	< 1,0		< 1,0
Cd	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
In	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Sn	ppb	< 0,40	< 0,40	< 0,40		< 0,40
Sb	ppb	< 0,40	< 0,40	< 0,40		< 0,40
Te	ppb	< 1,0	< 1,0	< 1,0		< 1,0
Cs	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Ba	ppb	1,4	93	185		320

element	eenheid	22452	22450	22451	Ronde 2:	33177
		Kamerik13 (permeaat)	Kamerik1 (voeding)	Kamerik9 (concentraat)		Kamerik9
La	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Ce	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Pr	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Nd	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Sm	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Eu	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Gd	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Tb	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Dy	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Ho	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Er	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Tm	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Yb	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Lu	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Hf	ppb	< 1,0	1,1	< 1,0		5,6
Ta	ppb	< 0,40	< 0,40	< 0,40		< 0,40
W	ppb	< 0,40	< 0,40	< 0,40		< 0,40
Re	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Os	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Ir	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Pt	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Tl	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Pb	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		1,5
Bi	ppb	< 1,0	< 1,0	< 1,0		< 1,0
Th	ppb	0,8	< 0,20	< 0,20		< 0,20
U	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20		< 0,20
Au	µg/l	<2,0	<2,0	<2,0		
Hg	µg/l	< 0,12	< 0,12	< 0,12		

		Influent Amersfoort			Influent Kralingseveer			Influent Nieuw graaf			Influent Venlo			Inf. A'foort	Inf. K'veer	Inf. N' graaf	Inf. Venlo
Gd	ppb	0,34	0,42	0,62	< 0,20	0,3	< 0,20	0,52	0,34	0,24	0,46	0,38	0,42	0,56	0,32	0,4	0,34
Tb	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Dy	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0,26	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Ho	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Er	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Tm	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Yb	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Lu	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Hf	ppb	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	6,4	2,3	< 1,0	1,4	< 1,0	< 1,0	1,4	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Ta	ppb	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40
W	ppb	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40
Re	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Os	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Ir	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Pt	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Tl	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Pb	ppb	14	12	22	6,3	7,8	4,4	10	13	12	37	13	13	11	8	12	12
Bi	ppb	1,8	5	4,9	< 1,0	< 1,0	< 1,0	3,2	1,8	< 1,0	4,5	2,2	1,6	6,3	< 1,0	3	2,5
Th	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0,74	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
U	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0,24	0,26	0,28	0,48	0,22	0,36	0,28	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0,26	< 0,20	< 0,20
Au	µg/l	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0	< 2,0				
Hg	µg/l	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12				

Opgeloste fractie van het influent van de RWZI's Amersfoort, Kralingseveer, Nieuwgraaf, Venlo

		Inf. Amers foort			Inf. Kraling seveer			Inf. Nieuw graaf			Inf. Venlo			Inf. A'foort 16/6/17	voorbezonken inf. K'veer 15/6/17	Inf. N'graaf 13-14/6/17	Inf. Venlo 16/6/17
Li	ppb	5,7	14	13	10	16	15	6	5,6	5,2	14	18	18	1,4	9,9	2	19
Be	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
B	ppb	170	370	445	91	155	140	56	43	79	39	140	210	190	140	68	155
Na	ppb	65405	113645	100465	54945	91865	88685	121285	121445	104325	63045	103625	101405	86400	104400	119160	110780
Mg	ppb	5610	8910	8880	9580	15185	14095	9270	7910	7380	8840	12570	12160	6610	14725	7760	15140
Al	ppb	81	74	100	125	115	68	125	82	41	47	59	78	185	< 10	48	57
K	ppb	24160	43200	36120	19925	29480	31380	27020	26840	23420	47180	69620	68620	33300	33000	37100	91740
Ca	ppb	33570	44230	45210	58710	79310	76190	88110	76350	77430	39750	54910	54490	31320	68240	72200	55040
Sc	ppb	5,2	6,3	6,2	4,5	5,1	5,4	6,5	5,8	5	4,2	5,7	5,4	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Ti	ppb	28	41	38	26	36	38	27	29	24	54	49	48	34	37	24	49
V	ppb	1,2	1,2	< 1,0	< 1,0	1,1	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	1,4	1,2	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Cr	ppb	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	< 10	23	19	< 10	< 10	< 10	11
Mn	ppb	91	98	110	290	380	350	235	175	230	105	110	115	87	315	160	140
Fe	ppb	815	715	645	380	505	400	300	370	345	850	350	545	450	255	600	480
Co	ppb	0,76	1,2	1,1	0,54	0,66	0,66	0,7	0,66	0,54	1,2	1,5	1,7	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0,58
Ni	ppb	6	11	8,5	4,5	7,7	6,7	6,4	5,3	5	27	110	26	14	6,7	4,5	35
Cu	ppb	30	39	37	< 10	12	11	12	11	12	19	36	29	32	13	20	22
Zn	ppb	120	76	140	70	66	< 10	165	77	48	190	120	115	120	160	140	115
Ga	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Ge	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
As	ppb	< 1,0	2	2,1	< 1,0	1,3	1,1	3	2,8	2,7	< 1,0	1,6	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0

		Inf. Amersfoort			Inf. Kralingseveer			Inf. Nieuwgraaf			Inf. Venlo			Inf. A'foort	voorbezonken inf. K'veer	Inf. N'graaf	Inf. Venlo
Gd	ppb	0,32	0,34	0,52	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0,42	0,26	< 0,20	< 0,20	0,22	0,24	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Tb	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Dy	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Ho	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Er	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Tm	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Yb	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Lu	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Hf	ppb	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	4,1	2,3	1,1	< 1,0	< 1,0	< 1,0	2,8	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Ta	ppb	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40
W	ppb	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40
Re	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Os	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Ir	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Pt	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Tl	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Pb	ppb	2,9	1,4	2,2	1,4	0,66	0,28	1,2	0,8	1,3	2,8	1,1	1,2	0,48	< 0,20	0,56	< 0,20
Bi	ppb	< 1,0	2	1,7	< 1,0	< 1,0	< 1,0	1,7	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Th	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	2	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
U	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0,28	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Au	µg/l	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0				
Hg	µg/l	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12	<0,12				

		Eff. Amersfoort			Eff. Kralingseveer			Eff. Nieuw graaf			Eff. Venlo			Eff. A'foort	Eff. K'veer	Eff. N'graaf	Eff. Venlo
Gd	ppb	< 0,20	0,38	0,46	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0,26	0,26	0,22	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0,30	0,22	< 0,20	< 0,20
Tb	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Dy	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Ho	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Er	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Tm	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Yb	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Lu	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Hf	ppb	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	3	1,5	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Ta	ppb	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40
W	ppb	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40
Re	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Os	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Ir	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Pt	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Tl	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Pb	ppb	0,38	0,22	0,38	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0,54	0,26	0,68	0,24	0,22	0,4	< 0,20	0,36	< 0,20	0,62
Bi	ppb	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Th	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0,62	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
U	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Au	µg/l	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0	<2,0				
Hg	µg/l	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12	< 0,12				

		Eff. Amersfoort			Eff. Kralingseveer			Eff. Nieuwgraaf			Eff. Venlo		
Rb	ppb	15	23	24	12	18	19	23	23	20	14	28	27
Sr	ppb	100	125	125	260	350	340	180	200	175	130	200	205
Y	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Zr	ppb	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	2,7	1,6	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Nb	ppb	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Mo	ppb	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	1,5	1,6	1,7	1,2	1,7	2,4	1,9
Ru	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Pd	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0,26	0,4	0,36	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Ag	ppb	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	1,2	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Cd	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
In	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Sn	ppb	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40
Sb	ppb	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	< 0,40	7,6	7,8	4	< 0,40	< 0,40	< 0,40
Te	ppb	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0	< 1,0
Cs	ppb	< 0,20	0,22	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0,4	0,48	0,36	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Ba	ppb	11	5,5	9,7	20	22	22	18	15	15	7,1	3,5	14
La	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Ce	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Pr	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Nd	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Sm	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Eu	ppb	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20	< 0,20
Gd	ppb	< 0,20	0,4	0,48	< 0,20	< 0,20	< 0,20	0,24	0,3	0,24	< 0,20	< 0,20	< 0,20

Primair slib van de RWZI's Amersfoort, Kralingseveer, Nieuwgraaf

		Prim. slib Amersfoort	Prim. slib Kralingseveer	Prim. slib Nieuwgraaf	Prim. slib Amersfoort	Prim. slib Kralingseveer	Prim. slib Nieuwgraaf
Li	mg/kg ds	1	2,1	1,1	0,33	4,2	3,1
Be	mg/kg ds	0,055	0,14	0,056	0,016	0,26	0,15
B	mg/kg ds	8,1	16	4,7	4	24	8,9
Na	mg/kg ds	885	1240	2100	505	2570	3550
Mg	mg/kg ds	1110	2195	1080	270	2165	1190
Al	mg/kg ds	4455	4945	11540	535	4930	3710
K	mg/kg ds	1295	1625	1450	370	1775	1950
Ca	mg/kg ds	9555	17600	12705	3360	20345	13220
Sc	mg/kg ds	0,63	1,2	0,8	0,17	1,7	1,4
Ti	mg/kg ds	62	100	53	12	99	65
V	mg/kg ds	2,9	12	2,9	0,15	8	3,8
Cr	mg/kg ds	9,9	23	12	0,94	24	9,1
Mn	mg/kg ds	115	460	180	24	315	87
Fe	mg/kg ds	5525	17185	3565	1475	17715	3955
Co	mg/kg ds	1,2	2,3	1,5	0,34	2,6	1,5
Ni	mg/kg ds	7,2	19	6	3	23	7
Cu	mg/kg ds	125	370	80	31	430	87
Zn	mg/kg ds	570	840	410	115	935	400
Ga	mg/kg ds	0,67	1,1	2	0,11	1,1	0,81
Ge	mg/kg ds	0,12	0,55	0,19	< 0,001	1,1	0,16
As	mg/kg ds	1,2	7,2	3,5	0,26	7,3	2,3
Se	mg/kg ds	1,1	1,8	1	0,32	2,2	1,1

		Prim. slib Amersfoort	Prim. slib Kralingseveer	Prim. slib Nieuwgraaf	Prim. slib Amersfoort	Prim. slib Kralingseveer	Prim. slib Nieuwgraaf
Rb	mg/kg ds	1,8	3,9	2,5	0,51	4,8	4,5
Sr	mg/kg ds	59	150	47	16	155	40
Y	mg/kg ds	0,87	1,7	0,82	0,22	2,3	1,5
Zr	mg/kg ds	0,31	0,49	1,2	0,93	1,1	0,81
Nb	mg/kg ds	0,062	0,25	0,096	0,2	0,57	0,4
Mo	mg/kg ds	2,3	6,7	3,4	0,84	11	4,2
Ru	mg/kg ds	< 0,001	0,002	< 0,001	< 0,001	0,003	< 0,001
Pd	mg/kg ds	0,06	0,19	0,044	< 0,001	0,21	0,035
Ag	mg/kg ds	0,8	1,8	1,2	0,27	2,7	2,1
Cd	mg/kg ds	0,52	0,65	0,54	0,21	0,94	0,47
In	mg/kg ds	0,048	0,061	0,072	< 0,001	0,063	0,08
Sn	mg/kg ds	11	15	10	3,8	24	14
Sb	mg/kg ds	2,1	2,6	5,4	0,3	1,7	1,7
Te	mg/kg ds	0,009	0,011	< 0,005	0,006	0,031	< 0,005
Cs	mg/kg ds	0,13	0,37	0,21	0,031	0,54	0,45
Ba	mg/kg ds	89	570	81	25	1025	82
La	mg/kg ds	2,3	5,6	3,5	1,2	8,8	5,7
Ce	mg/kg ds	2,8	6,7	3,7	0,87	11	6,7
Pr	mg/kg ds	0,32	0,69	0,33	0,1	1,2	0,68
Nd	mg/kg ds	1,3	2,7	1,2	0,44	4,3	2,6
Sm	mg/kg ds	0,21	0,46	0,22	0,06	0,76	0,48
Eu	mg/kg ds	0,065	0,18	0,062	0,021	0,44	0,13

		Prim. slib Amersfoort	Prim. slib Kralingseveer	Prim. slib Nieuwgraaf	Prim. slib Amersfoort	Prim. slib Kralingseveer	Prim. slib Nieuwgraaf
Gd	mg/kg ds	0,23	0,49	0,24	0,073	0,85	0,51
Tb	mg/kg ds	0,03	0,06	0,029	0,009	0,11	0,07
Dy	mg/kg ds	0,15	0,3	0,14	0,045	0,54	0,33
Ho	mg/kg ds	0,028	0,059	0,027	0,009	0,11	0,07
Er	mg/kg ds	0,081	0,16	0,077	0,023	0,28	0,19
Tm	mg/kg ds	0,01	0,021	0,009	0,003	0,038	0,024
Yb	mg/kg ds	0,065	0,14	0,062	0,016	0,25	0,16
Lu	mg/kg ds	0,009	0,019	0,009	0,003	0,037	0,023
Hf	mg/kg ds	0,038	0,027	0,071	1,2	0,098	0,072
Ta	mg/kg ds	0,13	0,008	0,29	3,7	2,2	2,4
W	mg/kg ds	0,64	1,2	1,5	0,36	2,4	3
Re	mg/kg ds	< 0,001	0,002	< 0,001	< 0,001	0,005	< 0,001
Os	mg/kg ds	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Ir	mg/kg ds	0,002	0,004	< 0,001	0,01	0,006	0,003
Pt	mg/kg ds	0,01	0,026	0,019	0,025	0,046	0,034
Tl	mg/kg ds	0,023	0,11	0,096	0,005	0,2	0,078
Pb	mg/kg ds	46	97	31	17	120	78
Bi	mg/kg ds	9,2	19	12	5,5	44	18
Th	mg/kg ds	0,017	0,036	0,063	0,28	0,27	0,032
U	mg/kg ds	0,17	1,1	0,27	0,067	2,3	0,38
Au	mg/kg ds	0,7	0,82	0,52			
Hg	mg/kg ds	0,19	0,36	0,39			

		Prim. slib Amersfoort	Prim. slib Kralingseveer	Prim. slib Nieuwgraaf	Prim. slib Amersfoort	Prim. slib Kralingseveer	Prim. slib Nieuwgraaf
DS gehalte (g/kg)					44,5	39	36,1
DS gehalte (%)					4,45	3,9	3,61

Uitgegist slib van de RWZI's Amersfoort, Kralingseveer, Nieuwgraaf, Venlo

		Uitgegist slib Amersfoort	Uitgegist slib Kralingseveer	Uitgegist slib Kralingseveer	Uitgegist slib Kralingseveer	Uitgegist slib Nieuwgraaf	Uitgegist slib Venlo
Li	mg/kg ds	2,8	2,6	2,6	2,5	3,3	3,9
Be	mg/kg ds	0,21	0,21	0,2	0,2	0,2	0,53
B	mg/kg ds	47	45	44	49	34	44
Na	mg/kg ds	2470	1900	1990	2270	4250	1540
Mg	mg/kg ds	4770	8900	9200	7255	6915	6205
Al	mg/kg ds	23915	6400	6765	6860	6860	7850
K	mg/kg ds	7010	9770	9780	10260	9750	10985
Ca	mg/kg ds	21945	19210	20440	19880	20685	18555
Sc	mg/kg ds	2	1,5	1,7	1,6	1,8	2,1
Ti	mg/kg ds	190	165	160	160	175	305
V	mg/kg ds	9,7	16	16	16	9	9,1
Cr	mg/kg ds	30	31	32	31	23	180
Mn	mg/kg ds	280	590	595	580	215	375
Fe	mg/kg ds	27040	25830	27590	27030	12165	30190
Co	mg/kg ds	3,7	3,2	3,1	3,4	3,1	7,7
Ni	mg/kg ds	22	24	23	24	16	170
Cu	mg/kg ds	335	465	455	450	260	530
Zn	mg/kg ds	1390	970	1000	965	995	1740
Ga	mg/kg ds	3,8	1,6	1,7	1,7	1,7	1,8
Ge	mg/kg ds	1,3	1	1	0,98	0,47	1,3
As	mg/kg ds	6,4	11	11	11	5,9	6,5
Se	mg/kg ds	2,8	2,8	2,7	2,8	2,7	3,4

		Uitgest gist slib Amersfoort	Uitgest gist slib Kralingseveer	Uitgest gist slib Kralingseveer	Uitgest gist slib Kralingseveer	Uitgest gist slib Nieuwgraaf	Uitgest gist slib Venlo
Rb	mg/kg ds	6,6	7,5	7,6	7,6	10	7,9
Sr	mg/kg ds	195	235	240	240	105	300
Y	mg/kg ds	2,7	2,3	2,3	2,2	2,6	5,6
Zr	mg/kg ds	4,1	1,4	1,4	1,6	1,3	1
Nb	mg/kg ds	0,44	0,48	0,49	0,48	0,42	0,49
Mo	mg/kg ds	9,4	11	10	11	9,5	16
Ru	mg/kg ds	0,005	0,004	0,005	0,006	0,003	0,008
Pd	mg/kg ds	0,21	0,19	0,2	0,2	0,088	0,39
Ag	mg/kg ds	4,6	2,6	2,5	2,6	2,9	3,4
Cd	mg/kg ds	1,6	0,94	0,94	1,5	4,3	1,6
In	mg/kg ds	0,17	0,069	0,065	0,067	0,16	0,15
Sn	mg/kg ds	46	21	21	21	27	42
Sb	mg/kg ds	4	2,1	2	1,9	18	3,8
Te	mg/kg ds	0,043	0,011	0,01	0,011	0,006	0,021
Cs	mg/kg ds	0,37	0,45	0,45	0,44	0,63	0,69
Ba	mg/kg ds	255	795	775	745	220	320
La	mg/kg ds	8,6	7,3	7,3	7,2	8,9	12
Ce	mg/kg ds	9,9	9	8,9	8,6	9,5	14
Pr	mg/kg ds	1,1	0,95	0,95	0,92	0,97	1,6
Nd	mg/kg ds	4,4	3,7	3,7	3,5	3,8	6,3
Sm	mg/kg ds	0,75	0,66	0,65	0,64	0,72	1,3
Eu	mg/kg ds	0,23	0,3	0,29	0,28	0,21	0,35

		Uitgegist slib Amersfoort	Uitgegist slib Kralingseveer	Uitgegist slib Kralingseveer	Uitgegist slib Kralingseveer	Uitgegist slib Nieuwgraaf	Uitgegist slib Venlo
Gd	mg/kg ds	0,78	0,71	0,72	0,68	0,76	1,3
Tb	mg/kg ds	0,1	0,087	0,089	0,086	0,095	0,18
Dy	mg/kg ds	0,53	0,47	0,47	0,45	0,51	1
Ho	mg/kg ds	0,096	0,088	0,087	0,085	0,095	0,2
Er	mg/kg ds	0,28	0,25	0,25	0,23	0,26	0,56
Tm	mg/kg ds	0,034	0,03	0,03	0,029	0,033	0,072
Yb	mg/kg ds	0,23	0,21	0,21	0,21	0,23	0,47
Lu	mg/kg ds	0,031	0,03	0,028	0,028	0,03	0,068
Hf	mg/kg ds	0,067	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Ta	mg/kg ds	< 0,002	0,046	< 0,002	0,008	0,014	0,014
W	mg/kg ds	2,2	2,1	2,1	2,5	3,6	4,8
Re	mg/kg ds	< 0,001	0,004	0,002	0,003	0,002	0,002
Os	mg/kg ds	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Ir	mg/kg ds	0,007	0,007	0,007	0,008	0,004	0,035
Pt	mg/kg ds	0,056	0,07	0,055	0,094	0,079	0,073
Tl	mg/kg ds	0,015	0,096	0,092	0,085	0,055	0,13
Pb	mg/kg ds	155	130	125	120	125	150
Bi	mg/kg ds	41	34	35	35	31	32
Th	mg/kg ds	0,17	0,059	0,053	0,048	0,04	0,069
U	mg/kg ds	0,97	2,5	2,5	2,5	1,5	1,2
Au	mg/kg ds	0,6	0,58	0,41	0,64	0,38	0,35
Hg	mg/kg ds	0,63	0,42	0,40	0,50	0,63	0,57

Ontwaterd slib van de RWZI's Amersfoort, Kralingseveer, Nieuwgraaf, Venlo

		Ontwaterd slib Amersfoort			Ontwaterd slib Nieuw graaf			Ontwaterd slib Venlo			Ontw. slib A'foort	Ontw. slib K'veer	Ontw. slib N'graaf	Ontw. slib Venlo
Li	mg/kg ds	2,2	2,5	2,3	3	2,7	2,9	2,9	3,2	3,3	2	2,2	2,6	2,9
Be	mg/kg ds	0,19	0,21	0,19	0,19	0,18	0,17	0,45	0,43	0,44	0,17	0,18	0,19	0,37
B	mg/kg ds	37	37	34	29	30	27	26	27	27	21	21	14	14
Na	mg/kg ds	610	625	605	575	600	610	440	530	535	305	555	290	190
Mg	mg/kg ds	4770	4710	5035	4610	4855	4825	7060	8160	7870	4265	11450	2560	3975
Al	mg/kg ds	22930	24200	21105	7170	6775	7185	7150	7505	7825	11805	4670	5170	6095
K	mg/kg ds	1875	2015	1815	2710	2625	2870	3425	3790	3975	1240	2885	1280	2450
Ca	mg/kg ds	21465	22045	21835	18925	19030	18910	16315	16380	16060	20165	19490	10885	13325
Sc	mg/kg ds	1,7	2	1,7	1,7	1,5	1,7	1,9	2	2,3	1,4	1,3	1,5	1,8
Ti	mg/kg ds	170	175	160	185	170	185	515	405	450	155	160	400	465
V	mg/kg ds	9,4	10	9,1	9,5	8,7	8,6	11	11	11	5,7	7,1	9,2	10
Cr	mg/kg ds	31	31	32	22	21	22	175	155	155	19	21	33	120
Mn	mg/kg ds	285	275	270	220	210	210	440	380	365	190	615	215	305
Fe	mg/kg ds	26445	27675	27355	18350	17290	15235	68915	57765	57565	29475	23675	43835	70655
Co	mg/kg ds	3,1	3	3	3,9	3,8	3,5	15	13	13	1,9	2,1	5,9	12
Ni	mg/kg ds	21	20	22	17	16	16	175	145	140	14	20	31	105
Cu	mg/kg ds	355	350	335	255	250	245	465	475	490	285	435	395	370
Zn	mg/kg ds	1395	1505	1430	1040	1000	995	1595	1635	1595	890	920	1265	1330
Ga	mg/kg ds	3,7	3,8	3,4	1,7	1,6	1,7	1,6	1,7	1,8	2	1,1	1,3	1,4
Ge	mg/kg ds	1,3	1,4	1,3	0,73	0,64	0,61	2,3	2	2,1	1,7	1,2	3,3	3,4

		Ontwaterd slib Amersfoort			Ontwaterd slib Nieuw graaf			Ontwaterd slib Venlo			Ontw. slib A'foort	Ontw. slib K'veer	Ontw. slib N'graaf	Ontw. slib Venlo
As	mg/kg ds	5	5,1	4,8	5,7	5,4	5,4	4,8	4,8	4,9	3,4	7,8	3,6	4
Se	mg/kg ds	3	3	2,8	2,7	2,9	2,9	3,1	2,9	3	2,5	2,7	2	2,5
Rb	mg/kg ds	3,5	4,4	3,8	6,5	5,9	6,5	5,2	5,8	6,7	2,9	4,3	4,3	4,7
Sr	mg/kg ds	200	200	190	105	100	97	265	245	240	165	185	145	170
Y	mg/kg ds	2,7	2,8	2,7	2,7	2,5	2,5	5	5	5	2,2	2,1	2,7	4,5
Zr	mg/kg ds	3,9	4,1	3,2	1	0,95	1,1	1,1	0,94	1,3	3,2	1,7	0,44	1,2
Nb	mg/kg ds	0,54	0,44	0,42	0,44	0,37	0,42	0,45	0,44	0,48	0,39	0,52	0,35	0,55
Mo	mg/kg ds	9,4	9,7	9	9,4	9,4	9,6	14	14	14	8,1	11	8,9	11
Ru	mg/kg ds	0,004	0,005	0,004	0,003	0,003	0,003	0,007	0,005	0,005	0,004	0,004	0,005	0,004
Pd	mg/kg ds	0,31	0,32	0,27	0,19	0,17	0,17	0,42	0,41	0,39	0,24	0,41	0,25	0,36
Ag	mg/kg ds	6,7	5,4	5,3	3,1	2,9	2,8	3	3	3,5	3,9	3,1	3,1	4,4
Cd	mg/kg ds	1,7	1,8	1,8	5,1	4,4	3,7	1,4	1,4	1,4	1,4	0,98	1,2	1,4
In	mg/kg ds	0,17	0,19	0,17	0,15	0,16	0,17	0,15	0,16	0,15	0,1	0,066	0,094	0,1
Sn	mg/kg ds	41	48	41	27	27	27	37	38	37	36	25	28	37
Sb	mg/kg ds	3,8	4,1	3,9	16	17	17	3,3	3,4	3,4	3	1,8	15	3,1
Te	mg/kg ds	0,045	0,048	0,035	< 0,005	< 0,005	< 0,005	0,022	0,014	0,021	0,024	0,017	0,013	0,01
Cs	mg/kg ds	0,32	0,4	0,36	0,63	0,6	0,65	0,54	0,6	0,63	0,31	0,45	0,53	0,56
Ba	mg/kg ds	255	275	265	230	225	225	285	290	285	240	675	235	270
La	mg/kg ds	8,6	9,3	9,1	8,9	8,5	8,8	10	10	11	8,8	8	6,4	12
Ce	mg/kg ds	9,6	11	10	9,9	9,2	9,8	12	13	13	9,1	9,7	9,4	14

		Ontwaterd slib Amersfoort			Ontwaterd slib Nieuw graaf			Ontwaterd slib Venlo			Ontw. slib A'foort	Ontw. slib K'veer	Ontw. slib N'graaf	Ontw. slib Venlo
Pr	mg/kg ds	1,1	1,2	1,2	1	0,99	1	1,4	1,5	1,5	1,1	1,1	1,1	1,7
Nd	mg/kg ds	4,2	4,7	4,6	4,1	3,9	4	5,7	5,8	6,1	4	4	4,3	6,5
Sm	mg/kg ds	0,72	0,8	0,78	0,78	0,73	0,74	1,1	1,2	1,2	0,68	0,72	0,83	1,3
Eu	mg/kg ds	0,22	0,25	0,24	0,22	0,22	0,21	0,32	0,33	0,33	0,22	0,35	0,24	0,35
Gd	mg/kg ds	0,75	0,84	0,8	0,81	0,78	0,77	1,2	1,2	1,3	0,77	0,77	0,88	1,4
Tb	mg/kg ds	0,1	0,11	0,11	0,11	0,1	0,1	0,17	0,17	0,17	0,1	0,1	0,12	0,19
Dy	mg/kg ds	0,52	0,58	0,55	0,57	0,54	0,53	0,92	0,95	0,96	0,5	0,49	0,64	1
Ho	mg/kg ds	0,096	0,11	0,1	0,11	0,098	0,096	0,18	0,18	0,18	0,1	0,1	0,14	0,21
Er	mg/kg ds	0,27	0,3	0,29	0,3	0,28	0,27	0,5	0,53	0,52	0,27	0,26	0,36	0,55
Tm	mg/kg ds	0,035	0,037	0,034	0,036	0,034	0,033	0,063	0,067	0,066	0,035	0,035	0,049	0,075
Yb	mg/kg ds	0,23	0,25	0,24	0,25	0,24	0,23	0,42	0,45	0,44	0,22	0,23	0,31	0,46
Lu	mg/kg ds	0,033	0,035	0,032	0,034	0,032	0,03	0,059	0,063	0,062	0,033	0,033	0,049	0,073
Hf	mg/kg ds	0,72	0,17	0,12	0,062	0,052	0,055	0,089	0,054	0,053	0,083	0,021	< 0,005	< 0,005
Ta	mg/kg ds	0,12	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	< 0,002	0,82	0,72	0,63	0,54
W	mg/kg ds	1,6	1,8	2,1	3,1	3,2	3,2	4,2	3,7	3,4	2,5	2,4	3,8	4,5
Re	mg/kg ds	0,004	< 0,001	< 0,001	0,003	0,003	0,003	0,002	0,002	0,002	0,003	0,005	0,004	0,005
Os	mg/kg ds	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Ir	mg/kg ds	0,01	0,005	0,004	0,004	0,004	0,004	0,034	0,032	0,028	0,003	0,01	0,004	0,028
Pt	mg/kg ds	0,056	0,056	0,059	0,085	0,081	0,078	0,068	0,063	0,07	0,076	0,06	0,067	0,071
Tl	mg/kg ds	0,088	0,093	0,083	0,14	0,13	0,13	0,19	0,2	0,19	0,088	0,2	0,19	0,21

		Ontwaterd slib Amersfoort			Ontwaterd slib Nieuw graaf			Ontwaterd slib Venlo			Ontw. slib A'foort	Ontw. slib K'veer	Ontw. slib N'graaf	Ontw. slib Venlo
Pb	mg/kg ds	155	170	165	130	125	125	135	140	130	115	105	190	140
Bi	mg/kg ds	41	46	45	33	34	34	29	31	31	63	57	43	40
Th	mg/kg ds	0,51	0,22	0,15	0,088	0,041	0,095	0,14	0,12	0,22	0,061	0,027	< 0,001	0,14
U	mg/kg ds	0,93	1,1	1	1,6	1,6	1,7	1,1	1,2	1,2	1,1	3,3	2,1	1,3
Au	mg/kg ds	0,23	0,13	0,1	0,11	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10	<0,10				
Hg	mg/kg ds	0,72	0,63	0,58	0,52	0,63	0,57	0,47	0,48	0,51				
DS gehalte (g/kg)											274,6	191,2	260,1	304,5
DS gehalte (%)											27,46	19,12	26,01	30,45

Bijlage II Massabalans RWZI Amersfoort en Venlo voor koper en zink (indicatief)

Om een massabalans over een RWZI kloppend te krijgen, moeten de vele beïnvloedingsfactoren beperkt zijn. Dit zijn onder meer de invloed van het weer (regen), verblijftijden, meetafwijkingen in volumina en concentratie, overige in-/en uitgaande stromen (zoals bijvoorbeeld aanvoer van slib vanuit omliggende RWZI's), inname van andere grond-/en hulpstoffen etc.

Als voorbeeld is voor koper en zink een indicatieve massabalans voor de RWZI Amersfoort (Tabel 36) en Venlo (Tabel 37) opgesteld. Deze balans geeft enigszins zicht op de verdeling van de koper en zink vrachten over de diverse hoofdstromen binnen de RWZI, maar zoals verwacht is de massabalans niet kloppend.

Omdat de hoeveelheden per meetdag verschillen, is bij het berekenen van de vracht gebruik gemaakt van gewogen gemiddelden en zijn overige aanvoeren als bijvoorbeeld de vracht die binnenkomt via hulpstoffen (zie paragraaf 3.9) hierin buiten beschouwing gelaten.

RWZI Amersfoort	influent (kg/jaar)	primair slib (kg/jaar)	slibafvoer (kg/jaar)	effluent (kg/jaar)
<u>Cu (koper)</u>				
totaal	1142	0,4	4801	160
gefiltreerd	428			- (rapportagegrens)
residu	590			n.v.t.
<u>Zn (zink)</u>				
totaal	3222	1,6	19110	321
gefiltreerd	1438			460
residu	3393			

TABEL 36 (INDICATIEVE) MASSABALANS VAN KOPER EN ZINK VAN IN- EN UITGAANDE (HOOFD)STROMEN OP DE RWZI AMERSFOORT¹⁶

¹⁶ Dat de uitgaande vracht (m.n. de slibafvoer) veel groter is dan de met het influent aangevoerde vracht wordt veroorzaakt doordat op de RWZI Amersfoort ook slib van omliggende RWZI's wordt verwerkt.

RWZI Venlo	influent (kg/jaar)	primaair slib (kg/jaar)	slibafvoer (kg/jaar)	effluent (kg/jaar)
<u>Cu (koper)</u>				
totaal	3219	n.v.t.	2083	- (rapportagegrens)
gefiltreerd	502			- (rapportagegrens)
residu	3155			n.v.t.
<u>Zn (zink)</u>				
totaal	7117	n.v.t.	7118	686
gefiltreerd	2711			1235
residu	12658			

TABEL 37 (INDICATIEVE) MASSABALANS VAN KOPER EN ZINK VAN IN- EN UITGAANDE (HOOFD)STROMEN OP DE RWZI VENLO¹⁷

¹⁷ Op de RWZI Venlo wordt extern slib gedoseerd op de waterlijn, waardoor de met het influent aangevoerde vracht een onderschatting is van de ontvangen hoeveelheden.

Bijlage III Shortlist metalen

Bron	Europese Unie (incl. aanvulling per 13 sept. 2017)	Watson database	KWR 2016.021	Westerhoff et al. (2015)	BBC (2012)	Henckens, T. (2016)	Shortlist	
Focus	Schaars (om economisch te winnen) of leverings-risico voor de EU.	Meetwaarden	Vracht >1.000 kg	Marktwaarde, concentraties en de mogelijkheid van accumulatie in een RWZI.	Eindigheid grondstof op basis van huidige productie.	Geologische schaarste (aanwezigheid in winbare ertsen t.o.v. het gebruik).		
Stroom	-	effluent	Influent, slib en/of vliegias	(zuiverings)-slib	-	-		
Opmerking	in alfabetische volgorde	in effluent aanwezig				gebaseerd op optimistische schattingen	in min of meer willekeurige volgorde	<u>Toelichting keuze</u>
1	Antimony	Antimoon	koper	Zilver (Ag)	Antimony	Antimoon	Antimoon (Sb, 51)	Komt in bijna alle kolommen voor
2	Beryllium	Kobalt	cerium	Koper (Cu)	Indium	Goud	Indium (In, 15)	Snel eindig
3	<i>Bismuth</i>	Lithium	chroom	Goud (Au)	Silver	Zink	Zilver (Ag, 47)	Snel eindig en kansrijk
4	Cerium	Magnesium	lanthanium	IJzer (Fe)	Copper	Molybdeen	Koper (Cu, 29)	Hoge concentratie/vracht en o.a. relevant voor afzet
5	Cobalt	Platinum	lood	Palladium (Pd)	Titanium	Renium	Titanium (Ti, 22)	Snel eindig en kansrijk, maar niet op lijst van primaire focus

6	Dysprosium	Tin	nikkel	Mangaan (Mn)	Tantalum	Koper	Tantalium (Ta, 73)	Snel eindig
7	Europium	Zilver	gallium	Zink (Zn)	Phosphorus (phosphate rock)	Chroom	Palladium (Pd, 46)	Snel eindig, aanwezig in slib en een vertegenwoordiger uit de Platinium groep metalen
8	Fluorspar		tin	Iridium (Ir)	Aluminium	Bismut	Zink (Zn, 30)	Hoge concentratie/vracht en o.a. relevant voor afzet
9	Gallium		wolfraam	Aluminium (Al)		Borium	Goud (Au, 79)	Marktwaarde
10	Gadolinium		zink	Cadmium (Cd)		Tin	Kobalt (Co, 27)	Op lijst EU en aanwezig in effluent
11	Germanium			Titanium (Ti)			Gallium (Ga, 31)	Op lijst EU en aanwezig in effluent
12	Graphite			Galium (Ga)			Wolfraam (W, 74)	Hoge concentratie/vracht
13	<i>Hafnium</i>			Chroom (Cr)			Iridium (Ir, 77)	Kansrijk en een van de lantaniden, een subgroep van de zeldzame aard metalen
14	Holmium			Zilver (Ag)			Cerium (Ce, 58)	Aanwezig en een van de lantaniden, een subgroep van de zeldzame aard metalen
15	Indium			Koper (Cu)				
16	Iridium			Goud (Au)				
17-38	Lanthanum e.a. ¹⁸							

¹⁸ Lutetium, Magnesium, Neodymium, Niobium, Osmium, Palladium, Platinium, Praseodymium, Promethium, Rbium, Rhodium, Ruthenium, Samarium, Scandium, Terbium, Tantalum, Thulium, Tungsten, Ytterbium, *Vanadium* en Yttrium

Bijlage IV Overige grafieken

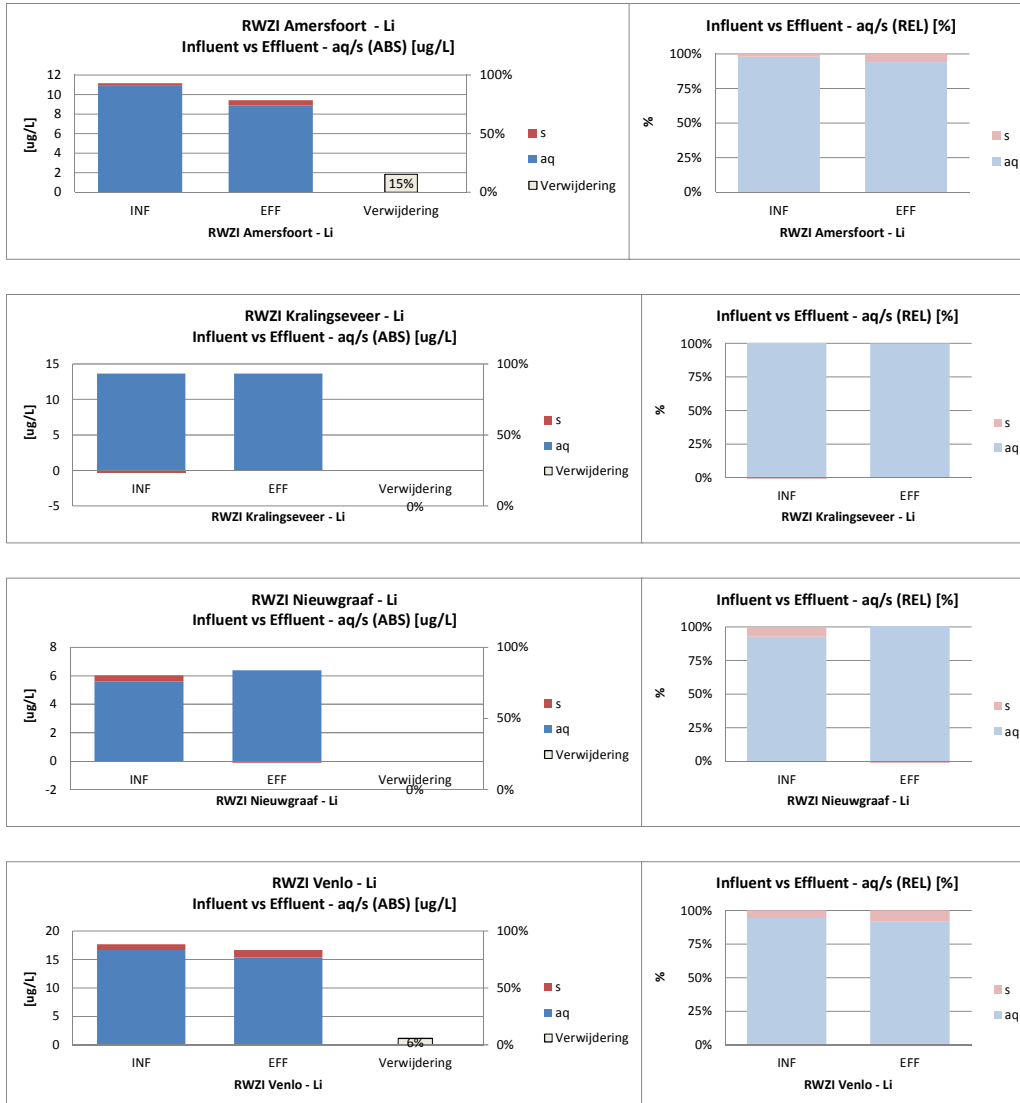
Voor de vier bemonsterde RWZI's zijn in aanvulling op de verschillende tabellen met meetwaarden enkele grafische weergaven opgesteld. In deze bijlage worden grafieken getoond voor de "Shortlist" metalen voor deze RWZI's indien data bekend zijn boven de rapportagegrens. De grafieken presenteren informatie over de vorm van de metalen in influent en effluent en de verwijdering. Hieronder enkele uitgangspunten, uitleg bij de grafieken en een beschrijving van de legenda:

- De grafieken zijn gebaseerd op data uit de eerste meetronde omdat van de tweede meetronde geen data van het gefiltreerd effluent beschikbaar zijn.
- De linker grafiek toont:
 - de absolute totale concentratie (in $\mu\text{g/L}$) voor het influent en het effluent.
 - een onderverdeling van het aandeel opgelost en het aandeel vast.
 - de verwijdering (%), die bepaald is op basis van de totale concentraties.
- De rechter grafiek toont het relatieve aandeel opgelost en aandeel vast (som 100%) voor het influent en het effluent.
- Voor het deel gepresenteerd als "opgelost" geldt dat dit de som is van opgeloste metalen en deeltjes kleiner dan 12 - 25 μm .
- In enkele gevallen zijn de staafdiagrammen incompleet, vaak doordat de meetwaarden onder de rapportagegrens zijn.
- Legenda:
 - De verwijzing "aq" is afkomstig van de term "aqua" en verwijst naar metalen die zijn opgelost, dan wel aanwezig als deeltjes kleiner dan 12 - 25 μm .
 - De verwijzing "s" is afkomstig van de term "solid" en verwijst naar metalen die aanwezig zijn in vaste of deeltjesgebonden vorm met een afmeting groter dan 12 - 25 μm .
 - De toevoeging "TOT" geeft de totale absolute concentratie weer, zonder onderscheid te maken tussen opgelost en vast, in die gevallen dat dit onderscheid niet gemaakt kan worden. Vaak is dat het geval indien meetwaarden onder rapportagegrens zijn.
- In enkele gevallen zijn data bekend uit de database van het Compendium voor de Leefomgeving¹⁹ over concentraties metalen in het influent en effluent. In die gevallen zijn de waarden gemiddeld voor Nederland voor het jaar 2015 vermeld bij de grafieken hierna.

¹⁹ <http://www.clo.nl/indicatoren/nl0153-zuivering-van-stedelijk-afvalwater-zware-metalen>

Lithium

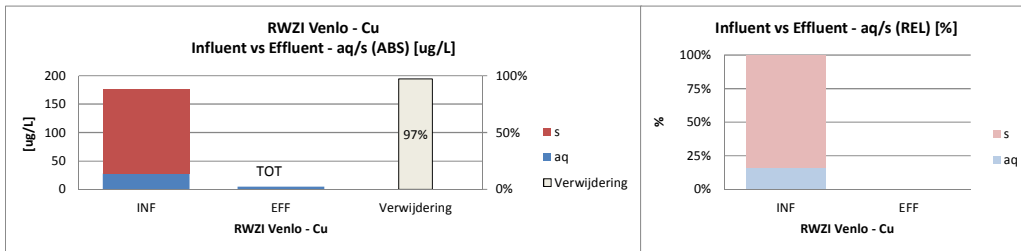
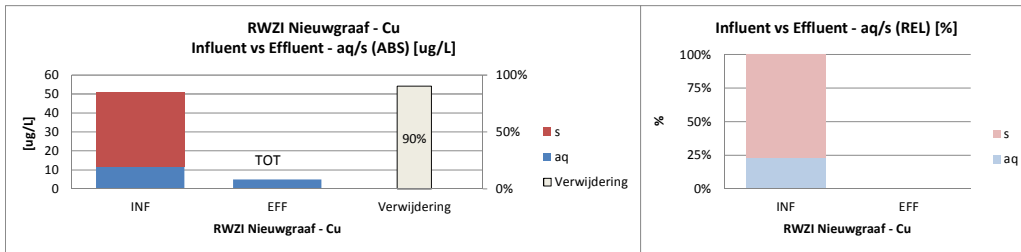
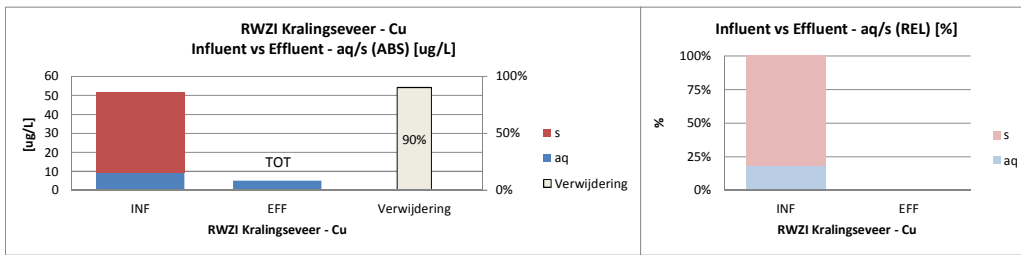
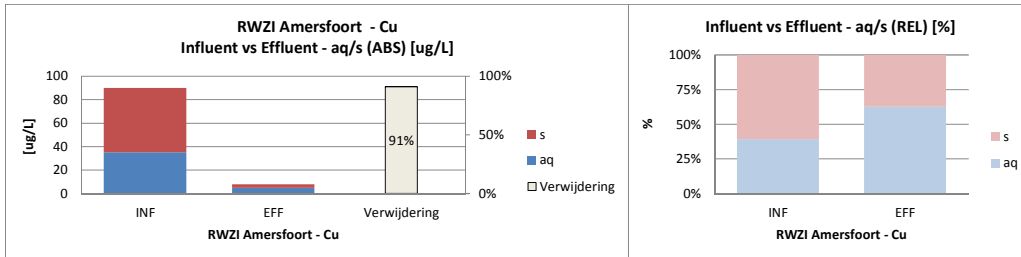
Geen waarden uit het Compendium voor de Leefomgeving bekend.



Koper

Waarden uit het Compendium voor de Leefomgeving (jaar 2015):

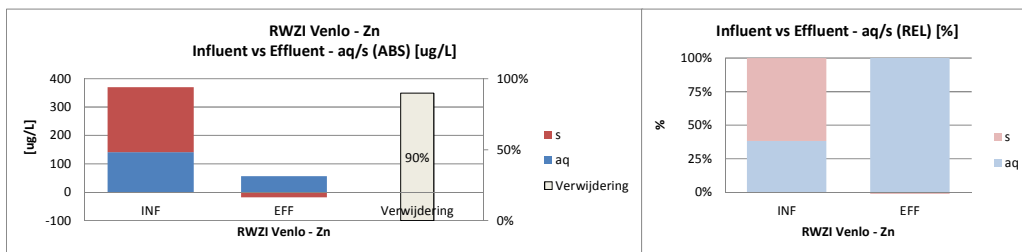
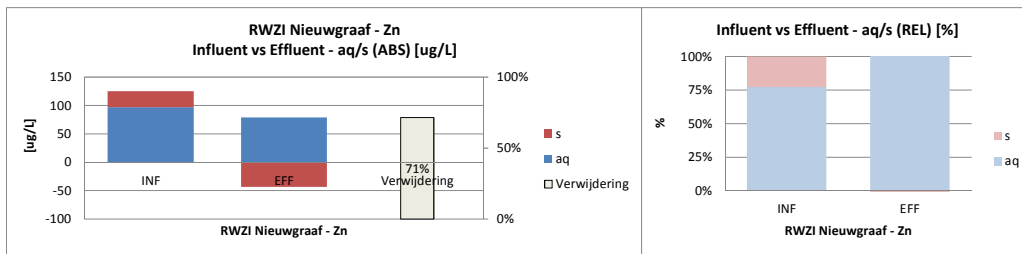
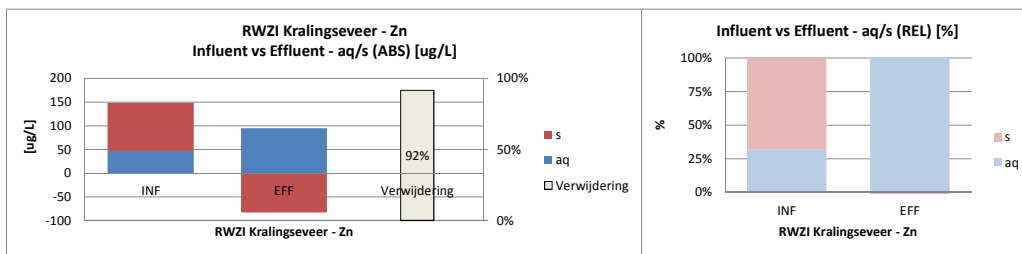
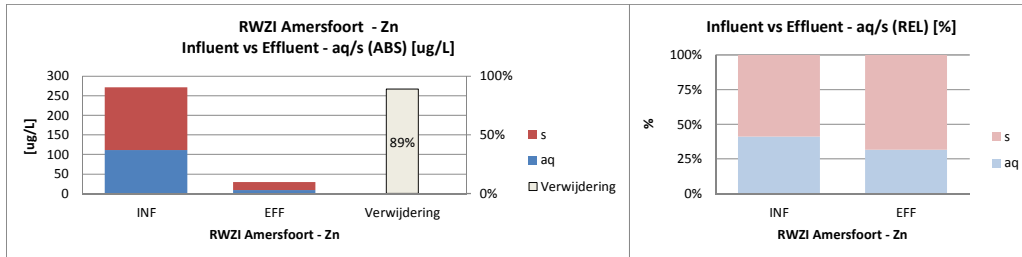
Koper influent 74 µg/L en koper effluent 4,6 µg/L.



Zink

Waarden uit het Compendium voor de Leefomgeving (jaar 2015):

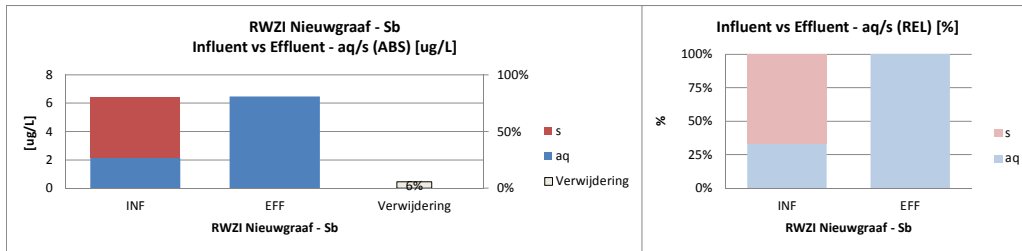
Zink influent 217 µg/L en zink effluent 41 µg/L.



Antimoon

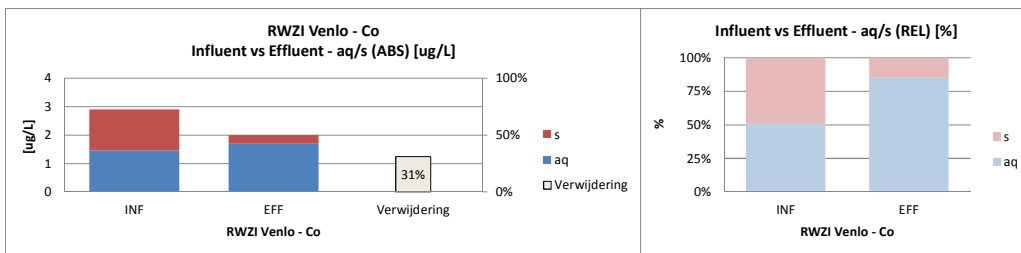
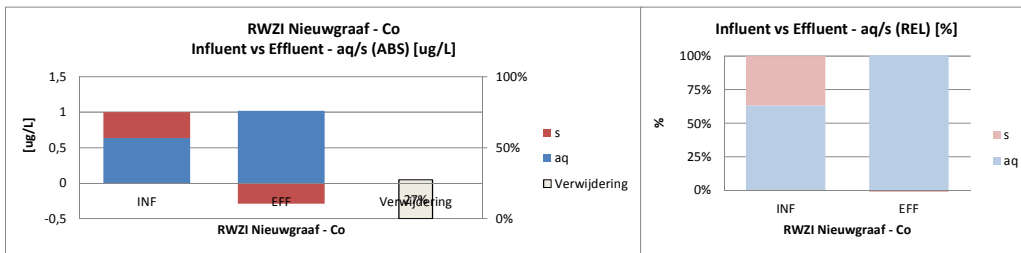
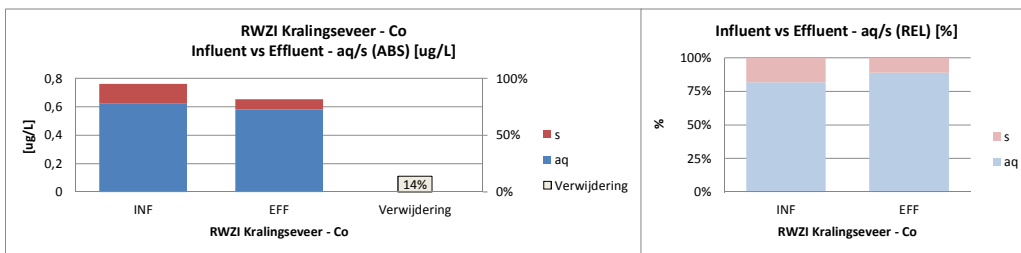
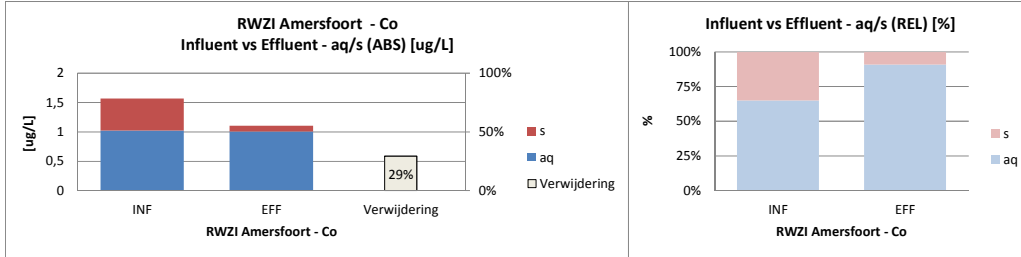
Geen waarden uit het Compendium voor de Leefomgeving bekend.

Alleen Nieuwgraaf, rest < limiet.



Kobalt

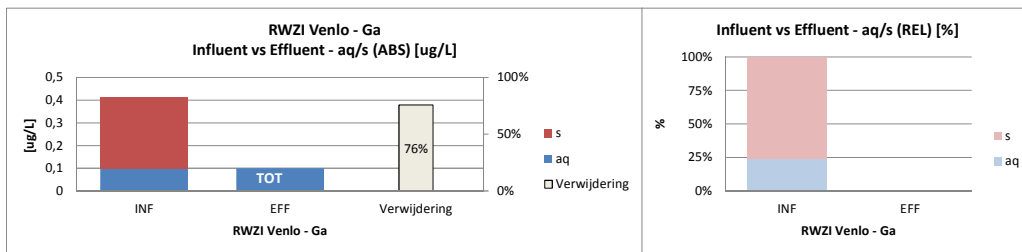
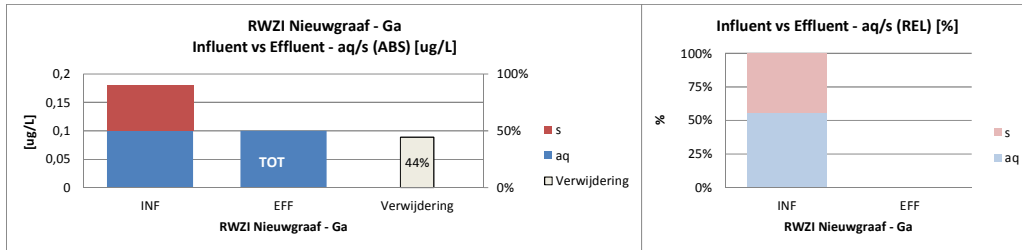
Geen waarden uit het Compendium voor de Leefomgeving bekend.



Gallium

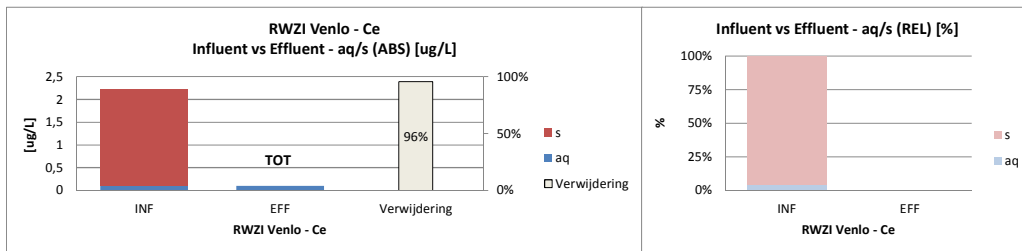
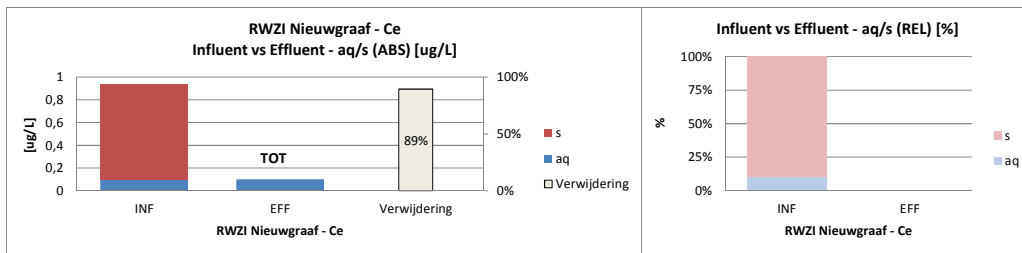
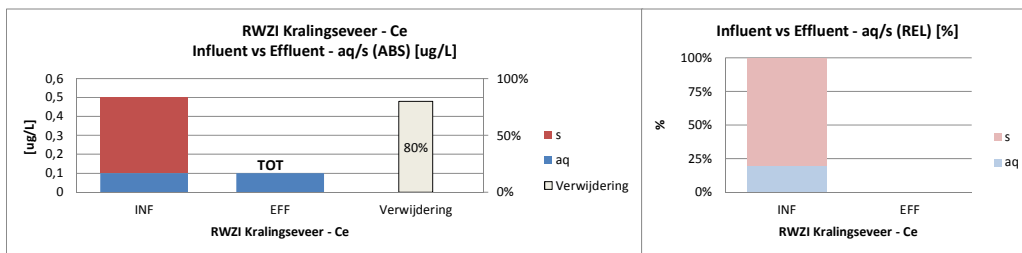
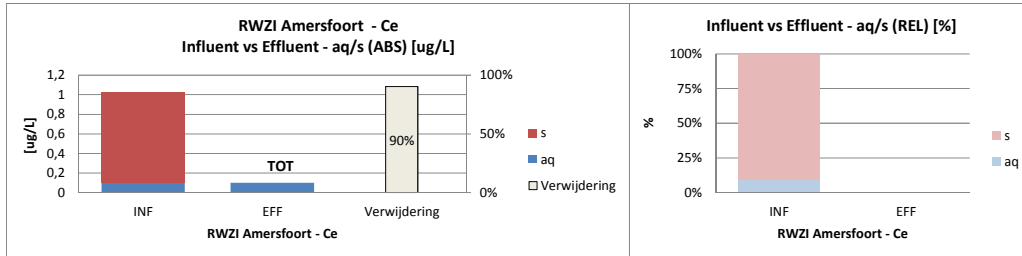
Geen waarden uit het Compendium voor de Leefomgeving bekend.

Alleen data Nieuwgraaf en Venlo, rest < limiet.



Cerium

Geen waarden uit het Compendium voor de Leefomgeving bekend.



Titanium

Geen waarden uit het Compendium voor de Leefomgeving bekend.

