

KWR 2019.048 | September 2019

Terugwinnen van metalen uit water, slib en vliegashoudend afval

Resultaten fase 2 - Experimenten

Terugwinnen van metalen uit water, slib en vliegias

Resultaten fase 2 – Experimenten

KWR 2019.048 | September 2019

Opdrachtnummer

401507

Projectmanager

ir. Luc Palmen MTD

Opdrachtgever

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

Kwaliteitsborger(s)

Frank Oesterholt, Emile Cornelissen

Auteur(s)

Julian Muñoz Sierra, Edwin de Buijzer, Kees Roest, Luc Palmen

Verzonden aan

Contactpersonen bij de samenwerkingspartners

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

2019

Meer informatie

Julian Muñoz MSc PDEng
T +31 (0)30 606 96 38
E Julian.Munoz@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



TOPSECTOR
WATER &
MARITIEM

KWR

KWR 2019.048 | September 2019 © KWR

Alle rechten voorbehouden.

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

Samenvatting

Achtergrond

De circulaire economie is ook voor de waterketen en slib-eindverwerking steeds belangrijker. In de watersector zijn reeds verschillende opties voor terugwinning en hergebruik onderzocht en geïmplementeerd. Uit eerder onderzoek van KWR is gebleken dat er kansen zijn voor het terugwinnen van (schaarse) zware metalen en aardmetalen (KWR 2016.021). Verwijdering van metalen leidt bovendien tot verbetering van de kwaliteit van het water en slib waarmee potentieel nieuwe afzetmogelijkheden ontstaan voor die stromen.

Voorgaand onderzoek

Bij aanvang van dit onderzoek was veel onbekend over de vracht, concentratie en verschijningsvorm van metalen in de water- en slibverwerkingsketen. De ontwikkelde methode voor monstervoorbehandeling en -analyse op basis van ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometer) is gepubliceerd (KWR 2017.066). Met deze meetmethode is voor 66 elementen (voornamelijk metalen) in 33 stromen uit de drink- en afvalwaterketen en slib-eindverwerking bepaald in welke concentratie ze voorkomen. Tevens is een indicatie verkregen in welke vorm de stoffen aanwezig waren (opgelost of als deeltje). Deze gegevens zijn gepubliceerd (KWR 2018.019). Uit deze studie is gebleken dat alle 66 onderzochte elementen in één of meerdere van de stromen aanwezig zijn.

Daar werden onder meer de volgende conclusies getrokken:

- De concentratie metalen gemeten bij de drinkwaterproductielocatie zijn laag (veelal beneden de rapportagegrens). Daardoor is ook de vracht laag en lijkt onderzoek naar verwijdering en terugwinning uit de betreffende stromen niet zinvol.
- Onderzoek naar het verwijderen van metalen op rioolwaterzuiveringsinstallaties (RWZI's) 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 hoge concentratie metalen in vliegias is nader onderzoek naar terugwinning uit deze stroom aan te bevelen.
- 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, is een selectie van metalen ontstaan waarvan het interessant is om die nader te onderzoeken, zijnde koper, zink, zilver, titanium, palladium, ijzer, goud en wolfram.
- Naast innovatievere technologie is aanbevolen om nader onderzoek te richten op effectieve, bekende technologieën zoals ionenwisseling.

Doel onderzoek

Het doel van deze projectfase is het testen van kansrijke technologieën op het verwijderen en/of terugwinnen van het metalen uit water, slib en/of vliegias. In voorliggend rapport is het onderzoek beschreven dat gebaseerd is op bovenstaande conclusies, welke in overleg met de projectgroep nader zijn geconcretiseerd. Het onderzoek richt zich derhalve op combinaties van de volgende factoren:

- Stromen: influent van de RWZI Amersfoort en vliegias van HVC na ontsluiting in zuur. Aanvullend hierop is een beperkt aantal experimenten uitgevoerd op de brijnoplossing die ontstaat bij een Reversed osmose (RO) membraanfiltratie installatie die RWZI effluent verder zuivert.
- Doelmetalen: koper, zink, zilver, titanium, palladium, ijzer, goud, wolfram, lithium, kobalt en arseen. Ten opzichte van de aanvankelijk voorgestelde doelmetalen zijn lithium en kobalt toegevoegd vanwege schaarste en toepassingen in o.a. technologie voor hernieuwbare energie en arseen vanwege het effect op de slibkwaliteit.
- Technologieën op laboratoriumschaal:
 - precipitatie waarbij metalen door toevoeging van chemicaliën als vaste stof neerslaan uit oplossing
 - ionenwisseling waarbij metalen in de vloeistoffase worden uitgewisseld tegen andere stoffen
 - elektrochemie waarbij metalen onder invloed van een elektrische spanning op elektroden of in de vloeistoffase afgescheiden worden.

De focus in hierbij in eerste instantie gericht op het verwijderen van in ieder geval koper en zink, omdat deze metalen interessant zijn voor het opschonen van het zuiverings-slib en voor het terugwinnen uit vliegias, en omdat er aanwijzingen waren dat het mogelijk is om de genoemde technologieën hiervoor in te zetten.

Aanvankelijk was het doel om ook aandacht te besteden aan een kosten-baten analyse en aan de milieu-impact van het terugwinnen of verwijderen van metalen. De inspanningen hebben zich echter voornamelijk gericht op de experimenten. Er is beperkt aandacht besteed aan het in kaart brengen van de kosten en baten van processen voor het opschonen of terugwinnen van metalen en de invloed daarvan op de huidige waardeketen van metalen t.b.v. de milieu-impact. Zowel in de hier toegepaste behandelingsmethoden als in de conventionele mijnbouwtechnieken worden grote hoeveelheden chemicaliën gebruikt om verrijking en scheiding te bewerkstelligen. Ook zijn in beide gevallen procesinstallaties benodigd. In de mijnbouw is echter sprake van delving van primaire grondstoffen, waar bij behandeling van waterige stromen sprake is van terugwinning. De impact van deze factoren zijn in dit project niet gekwantificeerd.

Methoden

Belangrijke onderdelen van de methoden zijn de monstervoorbewerking, monsteranalyse, de experimentele set-up en condities waaronder de experimenten zijn uitgevoerd, alsmede het interpreteren en rapporteren van alle resultaten. Deze separate methodeonderdelen zijn in detail omschreven in hoofdstuk 2 met eventuele verwijzingen naar bijlagen. Op deze plek wordt volstaan met presentatie van een samenvatting van de 13 typen uitgevoerde experimenten.

Experiment	Influent	Ontsloten vlieggas	Brijn	Omschrijving
Precipitatie direct	X	X	X	Neerslagvorming door toevoeging van zoutzuur of natronloog
Precipitatie in serie		X		Neerslagvorming door stapsgewijze verandering zuurgraad, met tussentijdse afvoer van neerslag
Precipitatie (direct) gevolgd door ionenwisseling		X		Combinatie: neerslagvorming en verdere behandeling bovenstaande vloeistof met ionenwisseling
Ionenwisseling: evenwicht	X	X	X	Evenwichtsbepaling (batch test) door variatie verhouding ionenwisselingshars en vloeistof
Ionenwisseling: kolom proef		X		Kolomtest (continu) ionenwisseling met regeneraatbepaling na bepaalde looptijd
Elektrolyse		X		Elektrochemisch proces gericht op depositie elektrode
Elektrocoagulatie		X		Elektrochemisch proces gericht op ins-situ coagulatie en neerslagvorming in vloeistoffase

Resultaten en conclusies

De resultaten van de analyses van doelmetalen, in enkele gevallen aangevuld met de overige van de 64 metalen, zijn voor elk uitgevoerd experiment gepresenteerd in tabel en/of grafiekvorm en bediscussieerd in hoofdstuk 3, met eventuele verwijzing naar bijlagen. Hier wordt volstaan met het beschrijven van de belangrijkste conclusies, waarbij deze in belangrijke mate gegroepeerd zijn naar stofstroom, technologie en metaal.

Algemeen: wel verrijking, nog geen isolatie

- Met elk van de geteste (combinatie) van technologieën is aangetoond dat het mogelijk is om een fractie van de metalen te scheiden en om een verschuiving te realiseren in de relatieve aanwezigheid van metalen in het mengsel. Deze verrijking is aangetoond in alle verschillende stofstromen die bij een technologie ontstaan, d.w.z. voor precipitatie in de bovenstaande vloeistof en het precipitaat, voor ionenwisseling in het effluent en het regeneraat, en voor elektrochemie in de vloeistoffase en in de afzetting.
- Uit de 13 verschillende typen uitgevoerde experimenten is gebleken dat het, met name vanwege de complexiteit van de matrix vanwege het grote aantal aanwezige elementen, niet mogelijk is om een beperkt aantal metalen zeer selectief te isoleren op basis van één scheidingsstap. Hieruit wordt geconcludeerd dat een serie aan technologieën benodigd zal zijn om uit de betreffende stofstromen gericht metalen te isoleren.

Influent:

- De verwijdering van koper, titanium en ijzer met precipitatie is aanzienlijk, de behaalde verwijdering van zink is beperkt.
- Opschoning van het influent met precipitatie of ionenwisseling is in principe mogelijk. Dit kan er toe leiden dat de slibkwaliteit toeneemt. Het is niet realistisch om het influent volstroms met precipitatie te behandelen aangezien grote hoeveelheden chemicaliën benodigd zijn voor aanpassing van de zuurgraad.
- Voor wat betreft koper blijkt op basis van de behaalde resultaten dat de normen van het Uitvoeringsbesluit meststoffenwet (Ubm) voor afzet van slib in de landbouw nog niet behaald zijn, maar wel dat een stap in de goede richting gezet kan worden door inzet van ionenwisseling.
- Middels ionenwisseling kan een hoge verwijdering gerealiseerd worden voor lithium, titanium, ijzer, zilver, zink en koper. IJzer wordt reeds zeer goed verwijderd bij een lage harsverhouding.

Vliegas:

- Opschoning van het ontsloten vliegas dan wel opconcentratie van metalen middels precipitatie, ionenwisseling en elektrochemie is aangetoond.
- Middels precipitatie door stapsgewijze zuurgraad (pH) verhoging in serie is aangetoond dat verschuivingen optreden in de samenstellingen van betrokken stofstromen.
- Middels precipitatie kan ijzer zeer goed verwijderd worden over een brede range van zuurgraden. Titanium slaat grotendeels neer bij een pH van 3 – 5. Van de overige onderzochte doelmetalen blijkt zink en koper vooral bij een pH van 5 neer te slaan.
- Middels precipitatie in serie kan een grote reeks aan zeldzame aardmetalen en verschillende andere metalen vergaand verwijderd worden. Anderzijds zijn na deze stapsgewijze pH verhoging in de bovenstaande vloeistof nog aanzienlijke restconcentraties aanwezig van goud, zilver, platina, lithium en rubidium. Al zijn deze concentraties laag, hiermee is sprake van verrijking.
- Koper kan goed verwijderd worden door toepassing van ionenwisseling op de bovenstaande vloeistof na precipitatie bij een pH van 3. Door het verschil in affiniteit met harsen is het mogelijk om de verhouding tussen zink en ijzer aan te passen en de vloeistof te verrijken voor deze metalen.
Uit toepassing van enkel ionenwisseling blijkt dat het toegepaste hars, ondanks een hoge aanwezigheid van ijzer, een hoge verwijdering en affiniteit laat zien voor koper en zink, tevens wordt een aanzienlijke verwijdering van zilver behaald. Uit kolomtesten met ionenwisseling blijkt dat de verhouding van koper en zink ten opzichte van ijzer sterk te veranderen.
- Uit toepassing van elektrolyse blijkt de verwijdering van koper en zink aanzienlijk lager te zijn dan verwacht, waarschijnlijk vanwege de complexiteit van de matrix en de aard en het oppervlak van de elektrode. IJzer, titanium en wolfram worden hier goed verwijderd. Dit biedt een optie voor verdere behandeling van de restvloeistof aangezien deze is verrijkt met koper en zink. Een vergelijkbare observatie geldt voor elektrocoagulatie.

Brijn (Reversed osmose concentraat):

- Precipitatie door pH verhoging leidt van de 10 onderzochte doelmetalen tot neerslag van met name ijzer, titanium en zink.
- Met ionenwisseling bij neutrale zuurgraad kan een groot deel van het zink en een aanzienlijk deel van ijzer verwijderd worden.
- Ondanks de opvallend hoge concentratie van lithium (2.500 µg/L) wordt deze component niet noemenswaardig verwijderd met ionenwisseling of precipitatie.

Precipitatie:

- Aangetoond is dat metalen verwijderd worden in de vorm van een neerslag. De samenstelling van de neerslag is afhankelijk van de zuurgraad waarbij de precipitatie wordt uitgevoerd en de wijze van zuurgraad verandering (direct of stapsgewijs).
- Eenstaps precipitatie is niet geschikt gebleken voor selectieve isolatie van metalen. Echter verrijking in termen van relatieve aanwezigheid van metalen is aangetoond. Hierbij dient in geval van vliegias als uitgangsmateriaal rekening gehouden te worden dat de absolute concentratie ten opzichte van het uitgangsmateriaal lager kan zijn door verdunning met de toegevoegde chemicaliën (natronloog in ons geval). Ionenwisseling is op dit punt gunstiger aangezien componenten worden uitgewisseld in plaats van toegevoegd.
- Precipitatie toegepast op influent kan een aanzienlijk deel van de metalen uit influent verwijderen en daarmee een schoner effluent en slib opleveren. Het is echter niet realistisch om precipitatie volstreams op influent toe te passen gezien de grote hoeveelheden chemicaliën die nodig zijn voor pH verlaging en daarna verhoging.
- Precipitatie lijkt een bruikbare stap aan de voorkant van een raffinageproces op bijvoorbeeld ontsloten vliegias om de bulk van een ongewenste metalen te verwijderen om op die manier de bovenstaande vloeistof te verrijken, dan wel om verrijkt precipitaat te creëren.

Ionenwisseling:

- Verwijdering van metalen met ionenwisseling is aangetoond. De mate van verwijdering en affiniteit is afhankelijk van het type harsvorm, de zuurgraad waarbij gewerkt is en de toegepaste stroom.
- Aangetoond is dat door het verschil in verwijdering van metalen de betreffende ionenwisselingstromen (het effluent of het precipitaat) gezuiverd dan wel verrijkt kunnen worden met metalen.
- Ten opzichte van precipitatie lijkt ionenwisseling selectiever te zijn. Daarnaast vindt opconcentratie van metalen plaats middels uitwisseling in plaats van door toevoeging van chemicaliën wat bij precipitatie tot verdunning kan leiden.
- Ionenwisseling lijkt een bruikbare stap in het raffinageproces gericht op het zuiveren van vloeistoffen of terugwinnen van metalen.

Elektrochemie:

- Vanwege de matrix en elektrodeoppervlak is het niet gelukt om de doelmetalen (koper, zink) te verwijderen, wel is aangetoond dat een met koper en zink verrijkte restvloeistof geproduceerd kan worden.
- Elektrochemische processen lijken vooral kansrijk op een latere positie in het raffinageproces. Zeker wanneer dit proces gericht is op terugwinning van metalen middels neerslag op de elektrodes is het proces gebaat bij een start met een vloeistof die reeds enigszins verrijkt is.

Koper:

- Verwijdering van koper uit het influent van de RWZI met precipitatie door natronloog is beperkt. Verwijdering van koper uit het influent van de RWZI met ionenwisseling is aanzienlijk. Hiermee kan nog niet voldaan worden aan de Ubm richtlijnen voor slib, maar met procesoptimalisatie is de norm wellicht haalbaar.
- Verwijdering van koper uit ontsloten vliegias middels precipitatie met natronloog is goed mogelijk.

- In de combinatie van ionenwisseling na precipitatie kan koper onafhankelijk van de harsvorm met een hoog percentage en goede selectiviteit verwijderd worden.
- Kolomexperimenten met ionenwisseling laten zien dat het mogelijk is om een met koper verrijkt (bijvoorbeeld ten opzicht van ijzer) regeneraat te produceren.
- Elektrochemisch is het in dit onderzoek niet gelukt om koper selectief te verwijderen, echter aangetoond is dat door verwijdering van overige elementen een met koper verrijkte oplossing ontstaat.

Zink:

- Verwijdering van zink uit het influent van de RWZI met precipitatie door natronloog is beperkt. Verwijdering van zink uit het influent van de RWZI met ionenwisseling is mogelijk, echter bij hogere harsverhoudingen.
- Verwijdering van koper uit ontsloten vliegas middels precipitatie met natronloog is goed mogelijk.
- In de combinatie van ionenwisseling na precipitatie kan afhankelijk van de harsvorm aangestuurd worden op verrijking van zink ten opzichte van ijzer.
- Kolomexperimenten met ionenwisseling laten zien dat het mogelijk is om een met zink verrijkt (bijvoorbeeld ten opzicht van ijzer) regeneraat te produceren.
- Elektrochemisch is het in dit onderzoek niet gelukt om zink selectief te verwijderen, echter aangetoond is dat door verwijdering van overige elementen een met zink verrijkte oplossing ontstaat.

Lithium:

- Lithium wordt bij geen van de stromen effectief verwijderd met precipitatie.
- Lithium wordt met ionenwisseling effectief verwijderd uit influent ondanks het feit dat het gebruikte hars niet specifiek voor lithium werd ontwikkeld. Aangezien lithium in belangrijke mate in ongewijzigde vorm en concentratie in het effluent van de RWZI terecht komt is toepassing van ionenwisseling op het effluent kansrijk.

Ijzer:

- Ijzer wordt in elk experiment (combinatie van technologie en stroom) aanzienlijk verwijderd. Deels heeft dat te maken met affiniteit, deels ook met de hoge aanvangsconcentratie.
- Het is in verschillende experimenten gelukt om een stroom te verrijken met koper en zink ten opzichte van ijzer, ondanks de hoge aanvangsconcentratie ijzer:
 - Verwijdering van ijzer uit RWZI influent met ionenwisseling is al met een relatief lage harsdosering mogelijk. Het is hierbij mogelijk om te sturen in de verhouding tussen ijzer en koper.
 - Ijzer slaat reeds bij een geringe pH verhoging uit ontsloten vliegas neer, wat hier en na verdere pH verhoging leidt tot een verandering in de verhouding tussen ijzer en andere metalen zoals koper en zink.

Goud en andere edelmetalen:

- Een kilogram vliegas bevat ongeveer 1,1 mg goud, en ongeveer 50% van het goud kan verwijderd worden door precipitatie in serie. De hoogste concentratie goud is gemeten in de neerslag die gevormd wordt bij een pH van 1,5.
- Bij deze experimenten met precipitatie in serie wordt een zeer aanzienlijk deel van de metalen verwijderd door stapsgewijze verhoging van de pH. De verwijdering van de metalen goud, zilver, platina, lithium en rubidium is echter beperkt (40 – 50%), waardoor een oplossing gecreëerd is die met deze edelmetalen verrijkt is ten opzichte van de overige metalen.

Kansrijke processcenario's en toepassingen:

Op basis van de resultaten van de afzonderlijke testen zijn enkele combinaties van technologieën samengesteld, gericht op het vergroten van de terugwinbaarheid en verrijking van koper en zink uit de vliegasoplossing. De voorgestelde schema's zijn niet uitputtend en conceptueel van aard. Verdere uitwerking tot het niveau van een *process flow diagram* met opsplitsing en terugvoer van stofstromen is nog noodzakelijk om inzicht te krijgen in de accumulatie van stoffen door terugvoer en het effect daarvan op de verrijking en de interacties tussen de stoffen.

In hoofdstuk 4 zijn de potentiële opbrengsten bepaald, gebaseerd op de behaalde verwijderingsrendementen, maar nog zonder rekening te houden met verliezen in de downstream processing en zonder rekening te houden met de verwerkingskosten. De processcenario's zijn opgebouwd uit combinaties van precipitatie, (meervoudige) ionenwisseling en elektrochemie, waarna een verrijkte oplossing aan koper/zink ontstaat (rijker dan aangetoond in de afzonderlijke testen) maar verdere verwerking nog nodig is voor terugwinning. Uitgaande van vliegas, rekening houdend met de verkregen verwijderingsrendementen maar nog niet met de kosten voor (verdere) verwerking bedraagt de opbrengst voor koper maximaal ca. 600 k€. Voor zink zijn deze opbrengsten maximaal 400 k€. De opbrengsten zijn zeer gering met de geteste technologieën wanneer deze stoffen uit het influent gewonnen worden.

De Ash2Phos en Ecophos processen zijn gericht op het terugwinnen van fosfor op basis van vliegas. In deze processen worden vergelijkbare technologiestappen toegepast, waardoor het denkbaar is dat deze bestaande processen naast fosfor ook op metalen gericht worden.

Aanbevelingen

Voor aanbevelingen ten aanzien van het verder uitwerken en uitdenken van mogelijke processchema's dan wel het aanhaken bij bestaande processen wordt verwezen naar de voorgaande alinea. Overige aanbevelingen zijn:

- Precipitatie of ionenwisseling op een deelstroom die in een toekomstig afvalwaterzuiveringsconcept met membraanfiltratie zou ontstaan is wellicht haalbaar vanwege het beperktere volume en hogere concentraties. In geval van precipitatie is de hoeveelheid benodigde chemicaliën voor pH verandering naar verwachting vergelijkbaar vanwege het bufferend vermogen.
- Toevoeging van natronloog blijkt een effectieve manier voor het vormen van neerslagen, echter hierdoor stijgt het natriumgehalte in de oplossing. Tevens is bij deze technologie een grote hoeveelheid chemicaliën benodigd. Het verdient de aanbeveling om combinaties van technieken nader te onderzoeken, waarmee de verrijking toeneemt en het chemicaliënverbruik mogelijk beperkt blijft. Hiervoor zijn verschillende scenario's voorgesteld met combinaties van technologieën. Deze schema's dienen verder uitgewerkt te worden (middels modellering en experimenten), daarbij rekening houdend met recycles, massabalansen, accumulatie en het effect daarvan op de prestatie.

- De toevoeging van natronloog om de zuurgraad van de zure vliegiasoplossing op de gewenste waarde te brengen (bijvoorbeeld pH 3) verhoogt het natriumgehalte aanzienlijk. Het is interessant om te onderzoeken of het vliegias op andere wijzen uitgelooft kan worden.
- Een bulkelektrolyse-experiment (met gecontroleerd potentiaal) met werkelektroden met een groter oppervlak biedt meer mogelijkheden voor het optreden van reacties en dus een snellere extractie van metalen uit de oplossing en een verhoogde elektrolysesnelheid. Een netvormige werkelektrode van glasachtig koolstof (RVC) kan hier een oplossing voor zijn en het wordt aanbevolen dat nader te onderzoeken. Nader onderzoek is nodig om de elektrolysecel te optimaliseren en op basis van cyclische voltametrie-resultaten te bepalen welke metalen eenvoudig verwijderd kunnen worden. Elektrolyse als technologie kan overwogen worden aan het eind van de raffinagelijijn in plaats van aan de voorkant.
- Voor precipitatie is met hydroxide gewerkt. Het wordt aanbevolen om ook neerslagvorming met andere ionen zoals sulfide te onderzoeken.
- Alhoewel de opbrengsten in eerste instantie gering lijken, is het interessant om lithium verwijdering met ionenwisseling uit RWZI effluent nader te onderzoeken.
- Na precipitatie van ontsloten vliegias vormt zich een bovenstaande vloeistof die verrijkt is met edelmetalen (goud, zilver, platina) en rubidium. Nader onderzoek naar verdere verwerking van deze vloeistof gericht op terugwinning van die metalen is aanbevelingswaardig.
- Er zijn verschillende manieren gevonden om ijzer te verwijderen uit verschillende stromen. Het is interessant om te onderzoeken of het hiermee mogelijk is om een circulaire toepassing van ijzer te creëren op de RWZI door inzet van dat ijzer als coagulans of hulpmiddel bij de slibontwatering.
- Met ionenwisseling op het influent zijn interessante rendementen voor koper en zink gehaald. Indicatieve berekeningen laten zien dat het slib nog niet voldoende wordt opgeschoond om aan de Ubm normen te voldoen. Het is interessant om nader te onderzoeken of dat onder bepaalde omstandigheden en met een geoptimaliseerd ionenwisselingsprotocol alsnog haalbaar kan worden.

Inhoud

1	Inleiding	13
1.1	Aanleiding	13
1.2	Doel fase 2	15
1.3	Elementen	15
1.4	Leeswijzer	17
2	Materialen en Methoden	19
2.1	Algemeen	19
2.2	Modellering met PhreeqC	19
2.3	Influent	20
2.4	Vliegas	22
2.5	Brijn (Reversed Osmosis concentraat)	26
2.6	Overzicht experimenten	27
2.7	Concentratiebepaling	28
3	Onderzoeksresultaten en discussie	29
3.1	Inleiding	29
3.2	Influent	29
3.3	Vliegas	35
3.4	Brijn	60
4	Terugwinpotentie	65
4.1	Inleiding	65
4.2	Influent	65
4.3	Vliegas	66
4.4	Brijn (RO concentraat)	68
4.5	Effectiviteit technologie and potentiële terugwinning	69
4.6	Mogelijke combinaties van technologieën	72
5	Conclusies en aanbevelingen	77
5.1	Conclusies	77
5.2	Aanbevelingen	82
6	Referenties	84
	Bijlage I Definitie metalen	85
	Bijlage II Modellering met PhreeqC	87
	Bijlage III Protocol voor wisseling van vorm en regeneratie van de hars	90
	Bijlage IV Protocol IEX adsorptie isothermen	91
	Bijlage V Protocol IEX adsorptie kolom proeven	92

Bijlage VI Protocol voor karakteriseren neerslag vliegias	96
Bijlage VII Concentratiebepaling	97
Bijlage VIII Concentratie metalen in de neerslag van de precipitatie experimenten met influent	98
Bijlage IX Meetresultaten	99
Bijlage X Karakteriseren neerslag vliegias	104

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 daarmee 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.

Bij de start van dit project in 2016 was veel onbekend over concentraties (en daarmee ook vrachten) en speciatie (verschijningsvorm) van metalen in de water- en slibverwerkingsketen op basis waarvan keuzes voor een geschikte verwijdering- en/of terugwinningstechnologie konden worden gebaseerd.

In fase 1 van dit project is daarom eerst een gestandaardiseerde en gevalideerde methode ontwikkeld om tot betrouwbare vrachten van metalen voor diverse speciaties (verschijningsvormen) en stromen te komen. De ontwikkelde methode is gepubliceerd in KWR-rapport 'Terugwinnen van metalen uit water, slib en vliegias: ICP-MS methodeontwikkeling' (KWR 2017.066).

Met deze meetmethode is voor 66 elementen, waaronder zware en zeldzame (aard)metalen, bepaald in welke concentratie en speciatie (totaal, opgelost/colloïdaal¹, residu) ze voorkomen, in 33 stromen uit de drink- en afvalwaterketen en slib-eindverwerking. De resultaten hiervan zijn gepubliceerd in 'Terugwinnen van metalen uit water, slib en vliegias: monitoringsresultaten en potentie' (KWR 2018.019). Het blijkt dat alle 66 onderzochte elementen in een of meerdere van de stromen aantoonbaar aanwezig zijn, dat wil zeggen boven de detectielimiet en rapportagegrens. Op basis van de metingen is onder meer het volgende geconstateerd:

- Het terugwinnen van metalen uit drinkwater is niet zinvol, gezien de beperkte vracht.
- De concentratie metalen verschilt per rioolwaterzuiveringsinstallatie (RWZI), maar vertoont een vergelijkbaar beeld. Daarbij geldt dat in geen van de vier onderzochte RWZI-influenten een dusdanig hoge concentratie (ten opzichte van het gemiddelde) van een specifiek metaal is aangetroffen, dat het terugwinnen hiervan op die locatie kansrijker is.
- Voor 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

¹ Gefiltreerd met een filter met een poriegrootte van 12 – 25 µm

opgeloste vorm in het influent wordt niet of nauwelijks verwijderd in de rioolwaterzuiveringsinrichting.

- Voor titanium, ijzer, barium en in mindere mate zink en aluminium geldt dat zij in opgeloste vorm in (veel) lagere concentraties gemeten zijn in het effluent dan in het influent. Deze metalen in opgeloste vorm worden verwijderd in de RWZI, waarbij het verwijderingsrendement per metaal en per RWZI verschilt.
- Verwijdering van indium, zilver, tantalium, goud, wolfram, en iridium uit de waterlijn van de RWZI is niet zinvol, omdat de aanwezigheid van deze metalen in de waterlijn niet aangetoond is (< rapportagegrens).
- De concentraties palladium zijn erg laag of beneden de rapportagegrens en palladium wordt bovendien goed verwijderd in een RWZI, waardoor verwijdering van palladium uit de waterlijn niet de voorkeur heeft.
- Onderzoek naar het verwijderen van metalen op RWZI's 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 uitgevoerd kunnen worden.
- Van de onderzochte slibachtige en vaste stromen zijn de hoogste concentraties metalen gemeten in de producten van de slib-eindverwerking (o.a. vlieggas). Dit maakt onderzoek naar de verwijdering van metalen uit vlieggas interessant. Alleen tantalium (Ta) is in de slibachtige en vaste stromen niet (compost) of nauwelijks (vlieggas) aangetoond.
- De potentiële opbrengsten, gebaseerd op vracht en de (sterk fluctuerende) marktprijs van het metaal in metallische vorm, kunnen per stroom voor een specifiek metaal oplopen tot circa een miljoen US dollar per metaal, afhankelijk van de vorm waarin het metaal teruggewonnen kan worden. Dit bedrag is exclusief de kosten voor het terugwinnen, opwerken en andere 'downstream' processen.

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, de beschikbare technologie en de meerwaarde van het opschonen van RWZI zuiveringsslib en/of effluentkwaliteit, zijn de metalen koper, zink, zilver, titanium, palladium, ijzer, goud en wolfram geselecteerd voor eventueel vervolgonderzoek naar verwijdering en/of terugwinning in fase 2. Aan deze lijst zijn toegevoegd: lithium vanwege het maatschappelijk belang (batterijen, geneesmiddelen), kobalt (tevens sprake van schaarste en mogelijkheden met ionenwisseling) en arseen (omdat deze relevant is voor de afzet van vlieggas).

Omdat magnesium mogelijk circulair hergebruikt zou kunnen worden bij de productie van struviet op RWZI's, was dit metaal aanvankelijk ook beoogd om te onderzoeken. De competitie met calcium is echter dusdanig groot volgens leveranciers van harsen, dat ionenwisseling niet effectief is voor de selectieve verwijdering van magnesium bij aanwezigheid van calcium in hoge concentratie. Daarom is magnesium in eerste instantie niet meegenomen, maar is magnesium wel – net als de overige metalen – mee bepaald tijdens de uitgebreide analyse.

De focus in fase 2 is daarbij in eerste instantie gericht op het verwijderen en mogelijk terugwinnen van in ieder geval koper en zink, omdat deze metalen zowel interessant zijn voor het opschonen van zuiveringsslib, voor het terugwinnen van deze metalen uit vlieggas en vanwege concrete aanwijzingen (KWR 2018.019) dat het technologisch mogelijk is om deze metalen te verwijderen met ionenwisseling, precipitatie en/of met elektrochemie.

Ionenwisseling en elektrochemie zijn in potentie vrij selectieve technieken, die het gericht terugwinnen van een bepaald metaal ondersteunen. Precipitatie is een minder selectieve technologie die het mogelijk maakt tegelijkertijd ook (vele) andere metalen te verwijderen. Selectieve precipitatie is in principe wel mogelijk. Een voorbeeld hiervan is de tamelijk selectieve verwijdering van calcium uit drinkwater door toevoeging van natrium- of calciumhydroxide, terwijl magnesium grotendeels in de waterfase blijft.

In de Bijlage I is aan de hand van het periodiek systeem der elementen de definitie van metalen opgenomen.

1.2 Doel fase 2

Het doel van fase 2 van dit project is het testen van een kansrijke technologie(n) op het verwijderen en/of terugwinnen van het meta(a)l(en) uit water, slib en/of vliegias.

Op basis van de resultaten uit fase 1 van dit onderzoek, is in samenspraak met de projectpartners besloten om de technologieën ionenwisseling, precipitatie en elektrochemische scheiding te testen op laboratoriumschaal. Het onderzoek richt zich daarbij in eerste instantie op het verwijderen en mogelijk ook terugwinnen van koper, zink, zilver, titanium, palladium, ijzer, goud, wolfram, lithium, kobalt en arseen uit het influent van de RWZI Amersfoort en uit het (ontsloten) vliegias van HVC. Reversed osmosis (RO) concentraat (brijn) is hieraan toegevoegd vanwege toekomstige concepten van afvalwaterzuivering met membraanfiltratie.

Aanvankelijk was het doel om ook aandacht te besteden aan een kosten-baten analyse en aan de milieu-impact van het terugwinnen of verwijderen van metalen. In overleg met de projectgroep hebben de inspanningen zich voornamelijk gericht op de experimenten en is beperkt aandacht besteed aan het in kaart brengen van de kosten van een proces voor het opschonen of terugwinnen en de invloed daarvan op de huidige waardeketen van metalen t.b.v. de milieu-impact. Zowel in de hier toegepaste behandelingsmethoden als in de conventionele mijnbouwtechnieken worden grote hoeveelheden chemicaliën gebruikt om verrijking en scheiding te bewerkstelligen. Ook zijn in beide gevallen procesinstallaties benodigd. In de mijnbouw is echter sprake van delving van primaire grondstoffen, waar bij behandeling van waterige stromen sprake is van terugwinning. De impact van deze factoren zijn in dit project niet gekwantificeerd.

1.3 Elementen

In dit rapport komen verschillende elementen aan de orde. In de tekst is zoveel mogelijk de volledige omschrijving gebruikt, in tabellen en grafieken staat de chemische aanduiding. Hierna volgt een tabel met het chemisch symbool en volledige naam van de elementen, in oplopend atoomnummer. Nadere informatie over metalen is opgenomen in Bijlage I.

Nummer	Symbol	Naam	Nummer	Symbol	Naam
1	H	waterstof	62	Sm	samarium
2	He	helium	63	Eu	europium
3	Li	lithium	64	Gd	gadolinium
4	Be	beryllium	65	Tb	terbium
5	B	boor	66	Dy	dysprosium
6	C	koolstof	67	Ho	holmium
7	N	stikstof	68	Er	erbium
8	O	zuurstof	69	Tm	thulium
9	F	fluor	70	Yb	ytterbium
10	Ne	neon	71	Lu	lutetium
11	Na	natrium	72	Hf	hafnium
12	Mg	magnesium	73	Ta	tantaal
13	Al	aluminium	74	W	wolfraam
14	Si	silicium	75	Re	renium
15	P	fosfor	76	Os	osmium
16	S	zwavel	77	Ir	iridium
17	Cl	chloor	78	Pt	platina
18	Ar	argon	79	Au	goud
19	K	kalium	80	Hg	kwik
20	Ca	calcium	81	Tl	thallium
21	Sc	scandium	82	Pb	lood
22	Ti	titanium	83	Bi	bismut
23	V	vanadium	84	Po	polonium
24	Cr	chroom	85	At	astaat
25	Mn	mangaan	86	Rn	radon
26	Fe	ijzer	87	Fr	francium
27	Co	kobalt	88	Ra	radium
28	Ni	nikkel	89	Ac	actinium
29	Cu	koper	90	Th	thorium
30	Zn	zink	91	Pa	protactinium
31	Ga	gallium	92	U	uranium
32	Ge	germanium	93	Np	neptunium
33	As	arseen	94	Pu	plutonium
34	Se	seleen	95	Am	americium
35	Br	broom	96	Cm	curium
36	Kr	krypton	97	Bk	berkelium
37	Rb	rubidium	98	Cf	californium
38	Sr	strontium	99	Es	einsteinium
39	Y	yttrium	100	Fm	fermium
40	Zr	zirkonium	101	Md	mendelevium
41	Nb	niobium	102	No	nobelium
42	Mo	molybdeen	103	Lr	lawrencium
43	Tc	technetium	104	Rf	rutherfordium
44	Ru	ruthenium	105	Db	dubnium
45	Rh	rodium	106	Sg	seaborgium
46	Pd	palladium	107	Bh	bohrium
47	Ag	zilver	108	Hs	hassium
48	Cd	cadmium	109	Mt	meitnerium
49	In	indium	110	Ds	darmstadtium

50	Sn	tin	111	Rg	röntgenium
51	Sb	antimoon	112	Cn	copernicium
52	Te	telluur	113	Nh	nihonium
53	I	jood	114	Fl	flerovium
54	Xe	xenon	115	Mc	moscovium
55	Cs	cesium	116	Lv	livermorium
56	Ba	barium	117	Ts	tennessine
57	La	lanthaan	118	Og	oganesson
58	Ce	cerium	119	Uue	ununennium, eka-francium
59	Pr	praseodymium	120	Ubn	unbinilium, eka-radium
60	Nd	neodymium	121	Ubu	unbiunium, eka-actinium
61	Pm	promethium	122	Ubb	unbibium, eka-thorium

1.4 Leeswijzer

Dit rapport gaat in op de resultaten van de lab-schaal experimenten (fase van 2 van dit onderzoek).

Hoofdstuk 2 bevat de beschrijving van de gebruikte materialen en gehanteerde methoden.

In hoofdstuk 3 worden de resultaten van de experimenten met influent, vlieggas en brijn (RO concentraat) gepresenteerd. Hier zijn tevens reeds per stroom de conclusies opgenomen. Om het overzicht te houden is aan het begin van elke paragraaf weergegeven welk experiment wordt besproken aan de hand van de onderstaande tabel. Daarin is aangegeven welke experimenten allemaal zijn uitgevoerd (combinatie van technologie en stofstroom) en welke resultaten in de betreffende paragraaf worden besproken, aan de hand van markeringen.

Experiment	Influent	Ontsloten vlieggas	Brijn
Precipitatie direct	X	X	X
Precipitatie in serie		X	
Precipitatie (direct) gevolgd door ionenwisseling		X	
Ionenwisseling: evenwicht	X	X	X
Ionenwisseling: kolom proef		X	
Elektrolyse		X	
Elektrocoagulatie		X	

- X: Deze experimenten zijn allemaal uitgevoerd
- | |
|---|
| X |
|---|

: De resultaten van dit experiment wordt in betreffende paragraaf omschreven.

In hoofdstuk 4 wordt nader ingegaan op de mogelijkheden voor de toekomst om metalen terug te gaan winnen en de opties voor vervolg.

Het rapport wordt in hoofdstuk 5 afgesloten met de belangrijkste conclusies en aanbevelingen die volgen uit de experimenten en overwegingen uit fase 2 van dit onderzoek.

2 Materialen en Methoden

2.1 Algemeen

Om de concentratie metalen vast te kunnen stellen in de (on)behandelde stromen uit dit onderzoek is gebruik gemaakt van de in fase 1 van dit onderzoek ontwikkelde methode van voorbehandeling en analyse (*Terugwinnen van metalen uit water, slib en vliegias: ICP-MS methodeontwikkeling*, KWR 2017.066).

Samengevat komt dit neer op onderstaand meetprotocol (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 microgolven².

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.

Vervolgens zijn er verdunningsreeksen gemaakt van de monsters, welke geanalyseerd zijn met behulp van inductief gekoppeld plasma en massaspectrometrie (ICP-MS). Voor het bepalen van de concentratie goud in de monsters is een separate ICP-MS analyse nodig.

2.2 Modelling met PhreeqC

Om meer inzicht te krijgen in de verschijningsvorm (speciatie) van een specifiek metaal (of metalen) en om daarop de technologiekeuze op af te stemmen, is het software pakket PhreeqC gebruikt. Met PhreeqC is het mogelijk om (geo)chemische modelberekeningen uit te voeren, zoals bepaling van de oplosbaarheid van metalen en mineralen, de evenwichten, sorptie en wordt een indicatie verkregen over de vermoedelijke speciatie.

Met een beperkte set aan gegevens (niet van alle aanwezige elementen is de concentratie bekend) en een aantal aannamen en vereenvoudigingen is getracht om het model voorspellingen te laten doen ten aanzien van de neerslagvorming die op zal treden bij het doseren van bijvoorbeeld hydroxide aan gefiltreerd influent of de oplossing die ontstaat nadat vliegias is ontsloten met koningswater.

² Door microgolven wordt de druk en temperatuur verhoogd, waardoor de metalen in oplossing gaan.

Op basis van de oplosbaarheidsproducten van mineralen lijken hydroxide-, fosfaat-, cyanide- en sulfidezouten geschikt voor zowel de precipitatie van koper, zink en kobalt. De PhreeqC modellering en de experimenten zijn gericht op hydroxide (cyanide niet vanwege veiligheid, fosfaat niet omdat dit uit afvalwater verwijderd dient te worden, sulfide niet vanwege focus).

De resultaten van de oriënterende modelleringen zijn gebruikt bij de inrichting van de experimenten met influent (par. 2.3.), met vliegias (par. 2.4) en met brijn uit de Reversed osmose (RO) membraanfiltratie van de DECO plant die schoon water produceert uit RWZI effluent (par 2.5). Meer informatie over het model en de berekeningen is weergegeven in Bijlage II.

Een totaal overzicht van alle uitgevoerde experimenten (verschillende technologieën op verschillende stromen) is samengevat in paragraaf 2.6.

2.3 Influent

Het influent is afkomstig van de rioolwaterzuiveringsinstallatie Amersfoort, in beheer bij Waterschap Vallei en Veluwe. Het betreft huishoudelijke afvalwater van de stad Amersfoort en Bunschoten-Spakenburg en afvalwater van bedrijven uit deze regio dat op de riolering wordt geloosd. Ten behoeve van de uitvoering van de proeven is op 8 oktober 2018 ruw influent verzameld in enkele jerrycans. Dit betreft onbehandeld rioolwater dat alleen de roostergoedverwijdering is gepasseerd. De pH bedroeg 7,45 bij een watertemperatuur van 20,7°C.

Om het ruwe afvalwater geschikt te maken voor de uitvoering van de proeven, is gehomogeniseerd en gefiltreerd over een grof (cellulose/papieren)filter, met een poriegrootte van 12 – 25 µm, met behulp van een Buchnertrechter. Er is gebruik gemaakt van Whatman 589/1 rondfilter Ø 110 mm ashless zwartband.

Dit voorgefiltreerde influent is vervolgens gekoeld en in het donker bewaard.

Op het RWZI-influent zijn experimenten met precipitatie en ionenwisseling uitgevoerd.

2.3.1 Precipitatie

Als voorbereiding op de precipitatie proeven is het (voor)gefiltreerde influent aanvullend gefiltreerd met een 0,45 µm membraanfilter.

Bij de precipitatieproeven is gebruik gemaakt van bekerglazen van 1 liter. Door aan 1 liter influent een hoeveelheid HCl (1M) of NaOH (2M) toe te voegen (zie Tabel 2), is de pH aangepast tot de gewenste zuurgraad. Hierbij is de eerste 20 seconden intensief geroerd (200 toeren/minuut) met een magneetroerder en daarna, om het neerslaan niet te verstoren, met 30 toeren/minuut.

De vlok- en neerslagvorming is visueel gevolgd en beoordeeld. Bij het einde van de proef zijn monsters genomen van de neerslag (indien aanwezig) en de bovenstaande vloeistof (supernatant). Deze zijn geanalyseerd op de metalen koper, zink, zilver, titanium, palladium, ijzer, wolfram, lithium, kobalt en arseen.

Enkele van de monsters (bovenwater, neerslag) zijn in een later stadium geanalyseerd op de aanwezigheid van goud en de overige 64 elementen.

2.3.2 Ionenwisseling

In overleg met de leverancier is voor het uitvoeren van de ionenwisselingsexperimenten gebruik gemaakt van Lewatit TP-207 van Lanxess (TP-207). Er is voor dit hars gekozen

omdat hiermee naast koper en zink, ook de doelmetalen ijzer en kobalt gewonnen kunnen worden, naast mogelijk ook titanium, palladium, lithium en wolfram. Bovendien werkt TP-207 goed bij een lage zuurgraad (relevant voor de vliegass oplossing), is het vrij specifiek en blijft een neutrale pH behouden als het in de natriumvorm wordt toegepast. Dit laatste is relevant bij toepassing op influent van de RWZI. Door gebruik te maken van de affiniteit van TP-207 kan mogelijk een scheiding gerealiseerd worden tussen de verschillende metalen.

Volgens het productblad van Lanxess (Lanxess 2019) verwijdert TP-207 tweewaardige kationen uit water met een neutrale zuurgraad in de volgende volgorde (afnemende affiniteit):

Koper (Cu^{2+}) > Vanadium (V^{2+}) > Uranium (UO_2^{2+}) > Lood (Pb^{2+}) > Nikkel (Ni^{2+}) > Zink (Zn^{2+}) > Cadmium (Cd^{2+}) > Kobalt (Co^{2+}) > IJzer(II) (Fe^{2+}) > Beryllium (Be^{2+}) > Mangaan (Mn^{2+}) » Calcium (Ca^{2+}) > Magnesium (Mg^{2+}) > Strontium (Sr^{2+}) > Barium (Ba^{2+}) >>> Natrium (Na^+)

Het hars is aangeleverd in de di-natriumvorm. Om de experimenten bij neutrale pH uit te voeren (met influent) is dit hars in de mono-natriumvorm gebracht. Om de experimenten bij lage pH uit te voeren (met ontsloten vliegass) is dit hars in de waterstofvorm gebracht. Meer informatie over de wisseling van harsvorm en regeneratie is beschreven in Bijlage III.

Voor het uitvoeren van de schudproeven is het Lanxess-laboratoriumprotocol gevolgd (zie Bijlage IV).

Voor de schudproeven met influent bij pH 7,64 en pH 6,5 (na toevoeging van 12% HCl) is 10 ml hars (TP-207 in de Na-vorm) toegevoegd aan 200 ml influent in twee potjes van 250 ml. Deze zijn gedurende 2 uur geroerd met 80 toeren per minuut, waarna van de vloeistof een monster is genomen. Doel van deze (relatief korte) schudproeven was om een eerste inzicht te krijgen of verwijdering aangetoond wordt. Latere proeven (adsorptie evenwicht en kolomexperiment) zijn afhankelijk van deze eerste schudtesten.

Om de verwijdering van metalen door ionenwisseling te kunnen beoordelen is bij elk experiment een referentiemonster (blanco) geanalyseerd van het influent.

Deze monsters zijn op 10 elementen geanalyseerd (zie ook paragraaf 2.3.1). In een later stadium zijn enkele van deze monsters geanalyseerd op 64 elementen en goud.

Bepalen adsorptie evenwicht:

Voor het bepalen van het adsorptie evenwicht van TP-207 voor het influent is eveneens het labprotocol van Lanxess aangehouden (zie Bijlage IV). Doel van deze proef is het bepalen van de beladingscapaciteit in evenwichtstoestand.

Er is 0,5; 1; 2,5; 5; 10; 25 en 50 ml hars (TP-207 Na-vorm) toegevoegd aan 200 ml influent (pH 7,6) in potjes van 250 ml (Figuur 1). Deze zijn gedurende 12 dagen bij 20 °C geroerd met 80 toeren per minuut.



Figuur 1 Proef opzet bepalen adsorptie evenwicht.

2.4 Vliegias

De vliegias is afkomstig van de mono-slibverbrandingsinstallatie van energie- en afvalnutsbedrijf HVC in Dordrecht. Het monster van de vliegias is verkregen door uit het week-mengmonster van HVC van week 36 in 2016 een steekmonster te nemen (HDPE literfles vullen).

Om het vliegias geschikt te maken voor de uitvoering van de proeven is 10 gram vliegias ontsloten met een liter zuur en aanvullend gedestruëerd met behulp van microgolven (september 2018). Er is gebruik gemaakt van koningswater (65% salpeterzuur, 35% zoutzuur, Merck Suprapur) en een gesloten destructiesysteem, de Multiwave Eco (Anton Paar), volgens LAM-059.

De verkregen vliegias oplossing heeft een pH van 0,2 en is gekoeld en in het donker bewaard. Door additie van geconcentreerd NaOH (2,0 M) is deze oplossing op pH 1,0 gebracht.

Op het ontsloten vliegias zijn experimenten uitgevoerd met precipitatie, met ionenwisseling, een combinatie van precipitatie en ionenwisseling, en elektrochemische schedingstechnieken.

2.4.1 Precipitatie

Bij de precipitatieproeven is de zuurgraad van de vliegiasoplossing verhoogd door additie van geconcentreerd NaOH (2,0 M). Hierbij is gebruik gemaakt van de resultaten van de PhreeqC modellering.

Er zijn twee soorten precipitatie-experimenten uitgevoerd met de vliegiasoplossing (pH 1,0): directe precipitatie en precipitatie in serie.

Bij de directe precipitatie experimenten is de pH van de oplossing in één stap verhoogd tot de gewenste zuurgraad. Door additie van NaOH is de zuurgraad verhoogd tot:

- pH 1,0
- pH 3,0 (0,44 l/l vliegias oplossing, bij 25,8 °C)
- pH 5,0 (0,47 l/l vliegias oplossing, bij 27,2 °C).

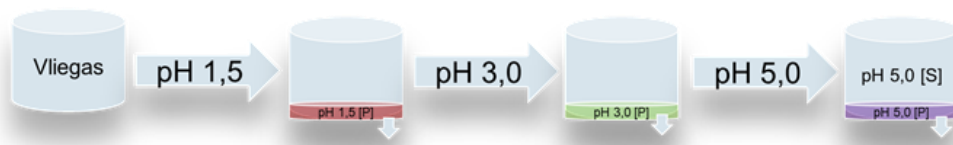
Bij de precipitatie experimenten in serie is de pH stapsgewijs verhoogd met NaOH naar:

- pH 1,5 (0,57 l/l vlieggas oplossing)
- pH 3,0 (0,6 l/l vlieggas oplossing)
- en pH 5,0 (0,61 l/l vlieggas oplossing).

Hierbij zijn de gevormde neerslagen tussentijds afgescheiden en de proef is gecontinueerd met de bovenstaande vloeistof. De gevormde neerslag is verwijderd door 5 minuten te centrifugeren met 2.000 toeren per minuut in een Herolab HiGen GT.

In alle gevallen is hierbij de eerste 20 seconden intensief geroerd (200 toeren/minuut) met een magneetroerder en daarna, om het neerslaan niet te verstoren, met 30 toeren/minuut. De geconstateerde temperatuurstijging is het gevolg van een exotherme reactie als gevolg van het toevoegen van NaOH.

De vlok- en neerslagvorming is visueel gevolgd en beoordeeld. Bij het einde van de directe precipitatie proeven zijn monsters genomen van de neerslag (indien aanwezig) en de bovenstaande vloeistof (supernatant). Tijdens het precipitatie-experiment in serie (Figuur 2) zijn monsters genomen van de neerslag gevormd bij pH 1,5, pH 3,0 en pH 5,0 en tevens van de bovenstaande vloeistof bij pH 5,0.



Figuur 2 Schematische weergave van het precipitatie-experiment in serie.

De monsters zijn geanalyseerd op de metalen koper, zink, zilver, titanium, palladium, ijzer, goud, wolfrum, lithium, kobalt en arseen.

2.4.1.1 Karakteriseren neerslag vlieggas

Om een indruk te krijgen van welk gedeelte van een gevormde neerslag afgescheiden, mogelijk (deels) gezuiverd en daarmee beschikbaar gemaakt kan worden voor terugwinning, is de neerslag gevormd uit de vlieggas oplossing bij pH 3,0 gefractioneerd volgens de Tessier methode die ontwikkeld is om de (im)mobiliteit van metalen in sediment te bepalen (zie Bijlage VI, Tabel 21).

2.4.2 Ionenwisseling

Net als voor het influent (paragraaf 2.3.2) is voor het uitvoeren van de ionenwisseling experimenten met de vlieggasoplossing gebruikt gemaakt van Lewatit TP-207. Met de vlieggasoplossing zijn schudproeven gedaan en proeven om het adsorptie-evenwicht te bepalen.

Nadat de hars in de juiste vorm is gebracht (zie paragraaf 2.3.2) is voor de schudproef 10 ml hars (TP-207 in de H-vorm) toegevoegd aan 200 ml vlieggas oplossing (pH 1,0) in een kolf van 250 ml. De kolf is 4 uur geroerd met 80 toeren per minuut, waarna van de vloeistof een monster is genomen.

Net als de referentie (de oorspronkelijke vliegiasoplossing) zijn deze monsters geanalyseerd op 10 dan wel 64 elementen.

2.4.2.1 Bepalen adsorptie evenwicht

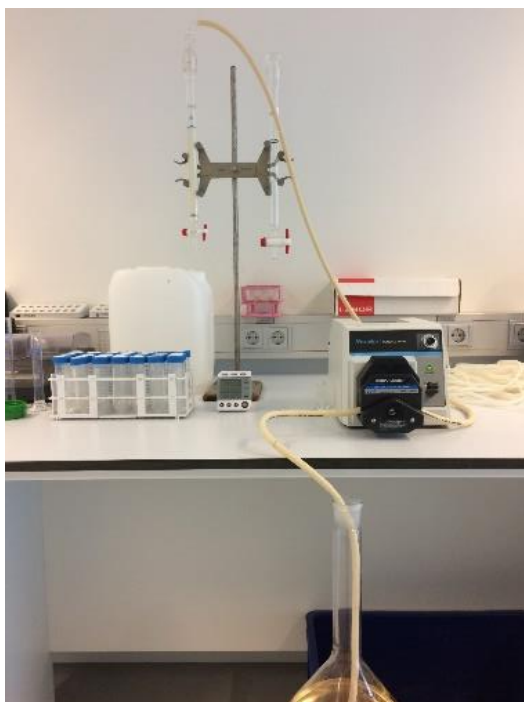
Voor het bepalen van het adsorptie-evenwicht van TP-207 voor de vliegias oplossing is het labprotocol aangehouden zoals opgenomen in Bijlage IV.

Er is 0,5; 1; 2,5; 5; 10; 25 en 50 ml hars (TP-207 H-vorm) toegevoegd aan 200 ml vliegias oplossing (pH 1,0) in potjes van 250 ml. Deze zijn gedurende 12 dagen bij 20 °C geroerd met 80 toeren per minuut, waarna een monster van de vloeistof is genomen en geanalyseerd, net als van de oorspronkelijke vliegiasoplossing.

2.4.2.2 Kolom experimenten

Er zijn enkele kolomexperimenten uitgevoerd om gevoel te krijgen voor de looptijd van een continue proces en om regeneraat te produceren en analyseren op geschiktheid voor het terugwinnen van componenten. Ter voorbereiding op de kolomexperimenten is 10 liter vliegias oplossing gemaakt door 100 gram vliegias op te lossen in koningswater (6%) en 12 uur te laten uitlogen.

De kolomexperimenten voor ionenwisseling (Figuur 3) zijn uitgevoerd met de vliegiasoplossing bij pH 1,0 en pH 3,0 (na precipitatie). Er is gebruik gemaakt van TP-207 hars in de waterstofvorm. Het protocol van Lanxess voor het uitvoeren van kolom experimenten is hierbij aangehouden (Bijlage V), waarbij MiliQ water is gebruikt ter vervanging van het demi-water. De gehanteerde omstandigheden zijn samengevat in Bijlage V in Tabel 20, en de monster zijn geanalyseerd met ICP-MS.



Figuur 3 Proef opzet kolom experiment ionenwisseling.

Na afloop van de reeks experimenten met ionenwisseling is het gehele bedvolume hars verwijderd en geregenereerd met 4 bedvolumen HCl (10%), volgens de procedure zoals vermeld in Tabel 19 van Bijlage III.

2.4.1 Precipitatie gecombineerd met ionenwisseling

Naast proeven met precipitatie of ionenwisseling is ook een combinatie-experiment uitgevoerd. Hiermee is beoogd om metalen (als bijvoorbeeld Cu en Zn) meer selectief te verwijderen en daarmee beter geschikt te maken voor terugwinning.

Hiervoor is 500 ml van de vlieggas oplossing (pH 1,0 met 10 gram vlieggas per liter) met NaOH (2M) naar pH 3,0 gebracht. Het gevormde precipitaat (neerslag) is met behulp van een centrifuge afgescheiden. Met 200 ml van de bovenstaande vloeistof zijn 2 schudproeven uitgevoerd met 20 ml TP-207 hars in de waterstofvorm en de andere in de natriumvorm, gedurende 2 uur.

2.4.2 Elektrochemische scheiding

Een andere methode om metalen uit ontsloten vlieggas te halen is het gebruik van elektrochemische technieken. Om deze technieken te implementeren, zijn er verschillende parameters waarmee rekening moet worden gehouden. Een van deze parameters is het selecteren van het juiste materiaal voor de elektroden voor elektrolyse. Elektrolyse en elektrocoagulatie zijn verkennend onderzocht en worden hieronder verder toegelicht.

2.4.2.1 Elektrolyse

Elektrolyse is het proces waarbij onder invloed van een externe spanningsbron elektrische energie wordt omzet in chemische energie. Elektrolytische cellen zijn bruikbaar in vele situaties, bijvoorbeeld bij de behandeling van pekkel, bij elektrode-reactie studies, bij elektrolyse en bij extractie en raffinage van metalen.

Door een elektrisch potentiaal aan te leggen of een verschil in stroomsterkte aan te brengen zijn metalen selectief neer te slaan (af) te scheiden. Om dit te testen is een experimentele opstelling gebruikt, bestaande uit een potentiostaat (PGSTAT30, Autolab, Nederland), elektrochemische cel van polyethyleen met een volume van 50 ml, magnetische roerder, roerstaaf, werkelektrode (Glassy Carbon), tegenelektrode (platina) en referentie elektrode (Ag / AgCl). De potentiostaat is een instrument dat wordt gebruikt om cyclische voltammetrie te implementeren en de amperometrische testen uit te voeren. Bij alle experimenten met elektrolyse is een magnetische roerder samen met een roerstaaf gebruikt om circulatie van de elektrolyt (de vlieggas oplossing) te creëren (Figuur 4).

De experimenten zijn met 25 ml vlieggas oplossing met een pH van 3,0 uitgevoerd, gedurende een uur bij een constante potentiaal (amperometrisch) van -0,7 V en -1,1 V.

Het metaal dat zich afgezet heeft op de werkelektrode is na afloop van het experiment geoxideerd, door de werkelektrode onder te dompelen in een zoutzuur-oplossing met een pH van 1 (1M HCl) en een positieve potentiaal te hanteren van 0,5 V. Hierbij lost het afgezette metaal op in de zoutzuur-oplossing.

De werkelektrode is na elk experiment en het verwijderen van het afgezette metaal gewogen om te verifiëren of het initiële gewicht is bereikt.



Figuur 4 Proefopstelling met de elektrochemische cel uitvergroet (links).

2.4.2.2 Elektrocoagulatie

Om het elektrocoagulatie experiment uit te voeren is een oplossing van 400 ml vliegias bij pH 3,0 met een geleidbaarheid van 43 mS/cm gebruikt. Er is gebruik gemaakt van de opstelling zoals weergegeven in Figuur 5 met 2 RVS elektroden (twee platen van elk 20 cm² waarvan 12 cm² ondergedompeld is in de oplossing). Een constante stroom toevoer van 0,5 Ampère is aangehouden gedurende 5 minuten, met een maximum spanningstoename van 30 Volt. Voor homogenisatie van de oplossing is een magnetische roerder toegepast. Na 10 minuten is de stroomtoevoer gestopt en is een bezinktijd van 1 uur aangehouden om de vlokken te laten bezinken. Daarna is een monster genomen van het supernatant om te analyseren op metalen.



Figuur 5 Proefopstelling elektro-coagulatie.

2.5 Brijn (Reversed Osmosis concentraat)

In toekomstige waterzuiveringsconcepten, bijvoorbeeld met forward osmose (FO) als eerste zuiveringsstap (zie ook CoRe Water³), zal het vrijkomende concentraat metalen in een (veel) geconcentreerde hoeveelheid bevatten. Om te onderzoeken of het verwijderen van metalen door pH-aanpassing in deze situatie realiseerbaar is, zijn experimenten uitgevoerd met brijn.

Er is gebruik gemaakt van Reversed Osmosis (RO) voeding (als referentie) en RO concentraat (brijn) afkomstig van de RO installatie van de DECO plant van Evides Industriewater. Deze installatie zuivert het effluent van RWZI 'Drie Ambachten'

³ <https://www.kwrwater.nl/actueel/core-water-rwzi-naar-duurzame-waterfabriek/> en <https://www.kwrwater.nl/actueel/waterschappen-en-tki-watertechnologie-sluiten-aan-bij-core-water/>

(Terneuzen) voor de productie van demiwater ten behoeve van DOW. In het CoReWater project zal membraanfiltratie weliswaar op het influent worden toegepast echter met deze beschikbare concentraat RO stroom kan het principe onderzocht worden.

Beide monsters zijn genomen op 8 oktober 2018 en in HDPE jerrycans vervoerd en bewaard.

Op deze brijn zijn experimenten uitgevoerd met precipitatie en met ionenwisseling.

2.5.1 Precipitatie

Voor de precipitatie proeven met de brijn zijn 3 bekerglazen van 1 liter gebruikt. Door aan 1 liter brijn (met een pH van 7,64) een hoeveelheid van 17,6 ml HCl (1M) dan wel 1,2 ml of 8 ml NaOH (2M) toe te voegen, is de zuurgraad aangepast tot respectievelijk pH 3,0; pH 9,0 en pH 11,0.

Hierbij is de eerste 20 seconden intensief geroerd (200 toeren/minuut) met een magneetroerder en daarna, om het neerslaan niet te verstoren, met 30 toeren/minuut.

De vlok- en neerslagvorming is visueel gevolgd en beoordeeld. De monsters van de bovenstaande vloeistof (supernatant) zijn 25 minuten na het doseren van het zuur of loog genomen. Deze monsters zijn geanalyseerd op de metalen koper, zink, zilver, titanium, palladium, ijzer, wolfram, lithium, kobalt en arseen. Ter vergelijking is de concentratie metalen in het RO voedingswater gemeten.

Enkele van deze monsters zijn in een later stadium geanalyseerd op de aanwezigheid van goud en de overige 64 elementen.

2.5.2 Ionenwisseling

Omdat de brijn een nagenoeg neutrale pH heeft (7,64) zijn voor de ionenwisselingsexperimenten met brijn dezelfde materialen en methode gebruikt als voor het influent. De schudproef is in triplo uitgevoerd, eveneens met TP-207 in de natriumvorm en ter vergelijking is de concentratie metalen gemeten in het voedingswater van de RO installatie.

2.6 Overzicht experimenten

Onderstaande tabel bevat een overzicht van de uitgevoerde experimenten met de verschillende technologieën (of een combinatie daarvan) toegepast op de verschillende stromen (influent, ontsloten vlieggas en brijn).

Tabel 1 Overzicht uitgevoerde experimenten.

Experiment	Influent	Vlieggas oplossing	Brijn	Resultaten in paragraaf:
(directe) Precipitatie	X	X	X	§ 3.2.1 / 3.3.1.4 /3.4.1
Precipitatie in serie		X		§ 3.3.1.4
(directe) Precipitatie gevolgd door ionenwisseling		X		§ 3.3.1.7
Karakteriseren neerslag		X		§ Bijlage X
Ionenwisseling: schud proeven		X		§ 3.3.2.1
Ionenwisseling: evenwicht	X	X		§ 3.2.2 / 3.3.2.1
Ionenwisseling: kolom proef		X		§ 3.3.2.4
Elektrolyse		X		§ 3.3.3.1
Elektro-coagulatie		X		§ 3.3.3.2

Zoals aangegeven in de leeswijzer wordt in Hoofdstuk 3 per experiment (combinatie technologie en stofstroom) aan de hand van markeringen aangegeven welke resultaten besproken worden. De markering “X” geeft aan dat het experiment is uitgevoerd, de markering “” geeft aan welk experiment in de betreffende paragraaf besproken wordt.

2.7 Concentratiebepaling

Om een vergelijking te kunnen maken van metaalconcentraties van verschillende stofstromen bij de verschillende experimenten met vlieggas, zijn de meetresultaten zoals deze volgen uit de ICP-MS in de eenheid [μg element / L oplossing dan wel precipitaat] in enkele gevallen omgezet (genormaliseerd) naar concentraties met de eenheid [mg element / kg vlieggas], door rekening te houden met de initiële concentratie van de oplossing (10 g vlieggas/L) en het volume van de neerslag dat per liter oplossing is geproduceerd bij de precipitatie experimenten. Een schematische weergave van deze conversie is weergegeven in Bijlage VII.

Voor de experimenten met influent en RO concentraat zijn de concentraties uitgedrukt in $\mu\text{g/L}$ of mg/kg precipitaat.

3 Onderzoeksresultaten en discussie

3.1 Inleiding

In hoofdstuk 2 is beschreven welke experimenten zijn gedaan. De resultaten hiervan worden gepresenteerd in dit hoofdstuk. Aan het begin van elke paragraaf is middels gebruik van het overzicht uit paragraaf 2.6 zichtbaar gemaakt om welk experiment het gaat.

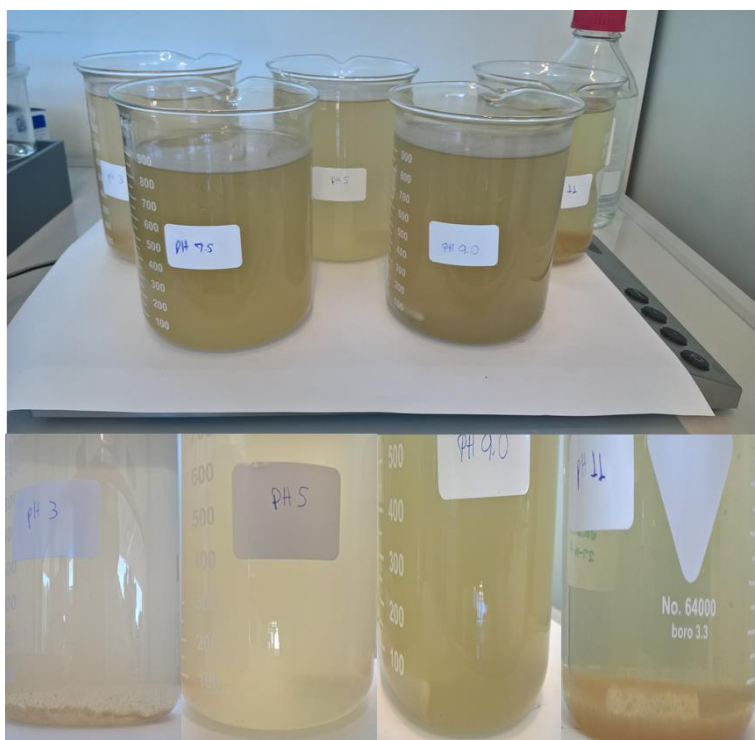
3.2 Influent

Met het gefiltreerde influent van de RWZI Amersfoort zijn precipitatie- en ionenwisselingsexperimenten uitgevoerd.

3.2.1 Resultaten precipitatie op influent

Experiment	Influent	Ontsloten vlieggas	Brijn
Precipitatie direct	X	X	X
Precipitatie in serie		X	
Precipitatie (direct) gevolgd door ionenwisseling		X	
Ionenwisseling: evenwicht	X	X	X
Ionenwisseling: kolom proef		X	
Elektrolyse		X	
Elektrocoagulatie		X	

Van de precipitatie-experimenten door verandering van de pH van het influent zijn de resultaten van de visuele beoordeling opgenomen in Figuur 6. Uit de visuele waarnemingen blijkt dat de hoeveelheid neerslag stijgt bij toenemende pH.



Figuur 6 Visuele beoordeling monsters ontsloten influent bij verschillende pH's.

De gebruikte hoeveelheid zuur of base, de pH en temperatuur zijn samengevat in Tabel 2.

Tabel 2 Precipitatieproeven met influent bij verschillende zuurgraden.

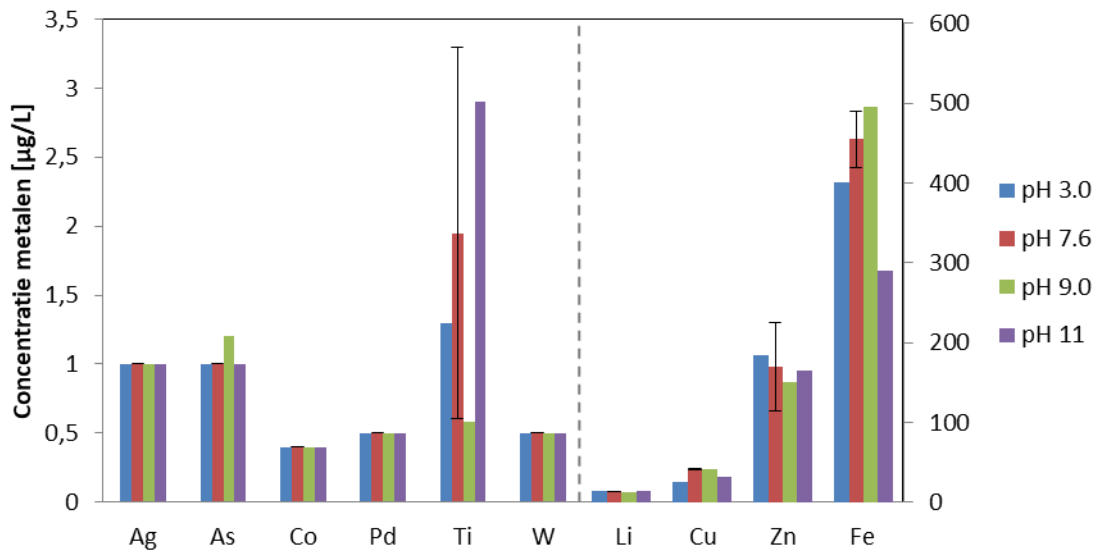
	pH 7,6 (18,9 °C)	pH 3,0 (20,4 °C)	pH 9,0 (20,7 °C)	pH 11 (21,0°C)
Procedure	Controle monster (zonder toevoeging)	9,6 ml HCl added	2.2 ml NaOH added	13,5 ml NaOH added
Waarneming	Geen neerslag	Witte neerslag	Minimale neerslag	Rood bruine rode neerslag. Vlokvorming waargenomen 5 minuten na additie

De hoogste concentratie van de 10 geanalyseerde metalen in het oorspronkelijke influent (met een pH van 7,6) betrof ijzer, zink, koper, lithium en titanium met een respectievelijke concentratie van 455 ± 35 ; 170 ± 56 ; $42 \pm 0,7$; $13,5 \pm 0,7$; $2 \pm 1,3 \mu\text{g/l}$ (Figuur 7 en Tabel 29 in Bijlage IX).

Voor de meeste metalen zijn de verschillen in concentraties tussen het influent en de bovenstaande vloeistof bij de verschillende pH's beperkt. Rekening houdend met de

standaarddeviatie zijn alleen grote verschillen gemeten voor de concentratie ijzer bij pH 11, koper bij verschillende pH's en titanium bij pH 9 en in mindere mate pH 3.

De bovenstaande vloeistof bij pH 11 bevat circa $36\% \pm 3\%$ minder ijzer dan het oorspronkelijke influent (afname van ca. $450 \mu\text{g/l}$ naar ca. $300 \mu\text{g/l}$). De hoeveelheid koper daalt van $42 \mu\text{g/l}$ tot $32 \mu\text{g/l}$ bij een zuurgraadverhoging tot pH 11. Door verlaging van de zuurgraad tot pH 3,0 daalt de concentratie koper van $42 \mu\text{g/l}$ tot $26 \mu\text{g/l}$ (reductie 37%). Ook is bij deze stap een aanzienlijke reductie van titanium waargenomen van 33%.

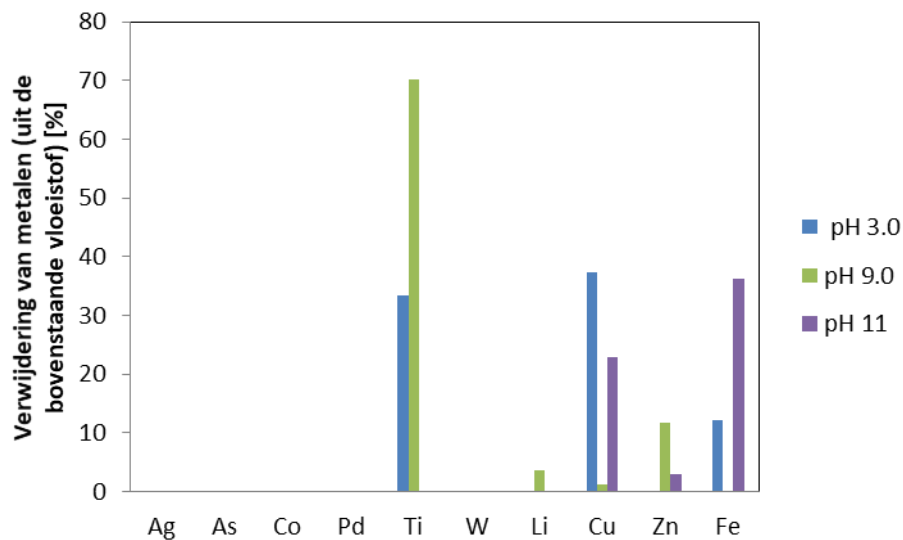


Figuur 7 Concentratie metalen in de bovenstaande vloeistof van de precipitatie experimenten met influent bij verschillende pH's. De metalen Ag – W zijn uitgezet op de linker as, de metalen Li – Fe zijn uitgezet op de rechter as. De detectielimiet bedroeg $<1 \mu\text{g/l}$ voor Ag en As, $<0,4 \mu\text{g/l}$ voor Co $<0,5 \mu\text{g/l}$ voor Pd en W.

De resultaten van de samenstelling van de precipitaten gevormd uit influent zijn opgenomen in Bijlage IX. Hieruit blijkt dat de samenstelling erg afhankelijk is van de pH waarbij de neerslag is gevormd.

Het verwijderingspercentage van de onderzochte metalen middels precipitatie uit influent (met pH 7,6) bij pH 3, 9 en 11 is weergegeven in Figuur 8:

- De verwijdering van titanium, koper en ijzer bij pH 3,0 is respectievelijk ongeveer 33%, 37% en 12%.
- De verwijdering van koper en ijzer is respectievelijk circa 23% en 36% bij pH 11.
- De verwijdering van zink is beperkt. Bij pH 9 is de verwijdering ongeveer 12% en bij pH 11 is de verwijdering 3%.
- De verwijdering van titanium is hoog. Bij pH 9,0 wordt titanium voor 70% verwijderd, als is de standaarddeviatie relatief hoog ($\pm 1,34 \mu\text{g/l}$) voor dit metaal.
- De verwijdering van de metalen zilver, arseen, kobalt, palladium en wolfram zijn onbekend vanwege gehalten beneden de detectielimiet.



Figuur 8 Verwijdering van metalen (uit de bovenstaande vloeistof) bij verschillende pH's, ten opzichte van de concentratie gemeten in influent bij pH 7,6.

3.2.1.1 Discussie

Bij verschillende pH's ontstaan neerslagen met een andere kleur. Dit duidt erop dat – zoals verwacht, mede op basis van de oriënterende modellering met PhreeqC – andere mineralen aanwezig zijn in de neerslagen. Dit is bevestigd door de gevonden verschillen bij de diverse neerslagen en bovenstaande vloeistof. De 'proof of principle' dat het mogelijk is om verschillende metaalcomplexen te laten neerslaan bij verschillende zuurgraden is daarmee bevestigd.

Bij de precipitatieproeven is gebruik gemaakt van HCl om te ontsluiten en NaOH om de pH te verhogen. Hierbij worden ook zouten (namelijk chloride en natrium) aan de oplossing toegevoegd, welke bij kunnen dragen aan het vormen van neerslagen. Daarom betreft het hier een gecombineerd effect van zuurgraad verandering en toevoeging van genoemde zouten.

In neerslagen verkregen door het veranderen van de zuurgraad van het influent (naar pH 3, 9 en 11) is van de (10) gemeten doelmetalen ijzer het meest voorkomend.

Uit de metingen aan de bovenstaande vloeistof van het influent blijkt een verwijderingsrendement voor zink, koper en ijzer van maximaal respectievelijk 12% (bij pH 3), 37% (pH 3) en 36% (pH 11). Door precipitatie bij pH 9 is het zelfs mogelijk om titanium voor circa 70% te verwijderen uit het influent (en 30% bij pH 3).

Als voor het opschonen van het influent en/of het terugwinnen van metalen de pH van het gehele influentvolume van een RWZI verlaagd moet worden tot pH < 1, om vervolgens door middel van het doseren van eenzelfde hoeveelheid base een neerslag (of neerslagen) te creëren, dan is dit niet realistisch toepasbaar op praktijkschaal.

In toekomstige zuiveringsconcepten, bijvoorbeeld op basis van Forward Osmosis (FO), zal het vrijkomende concentraat metalen in een (veel) geconcentreerde hoeveelheid bevatten. Het verwijderen van metalen door pH-aanpassing van deze brijn is dan mogelijk wel haalbaar, omdat het te behandelen volume aanzienlijk kleiner is.

Voor specifieke industriële afvalwaterwaterzuiveringen, die een klein volume afvalwater behandelen met een relatief hoog gehalte aan metalen en het afvalwater mogelijk al wat aangezuurd is, zou deze wijze van opschonen en vervolgens terugwinnen wel een optie kunnen zijn.

Hierbij dient te worden opgemerkt dat het volume van de betreffende stroom na membraanfiltratie weliswaar kleiner is, wat een gunstig effect kan hebben op investeringskosten (CAPEX), echter de benodigde hoeveelheid chemicaliën om de pH wijziging te bewerkstelligen blijft nagenoeg gelijk. Bij toepassing van Forward Osmose op het influent zal de buffercapaciteit namelijk nagenoeg volledig in de ingedikte waterstroom blijven. Er zal wat koolstofdioxide naar de draw solution gaan, wellicht zal er wat spontane scaling optreden, maar de verwachting is dat een groot deel van het waterstofcarbonaat zal ophopen in het ingedikte influent, wat voor een belangrijk deel bepalend is bij pH verandering.

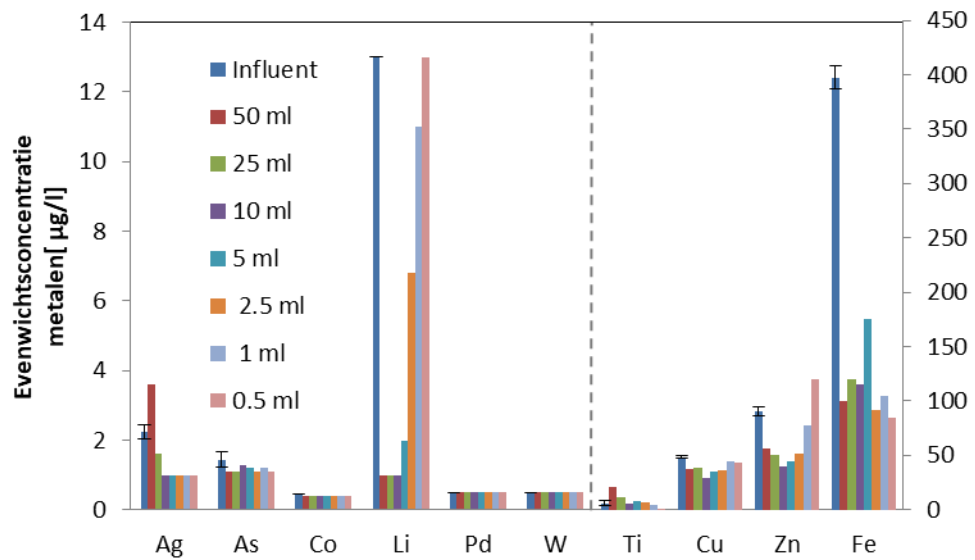
3.2.1.2 Conclusie precipitatie influent

- Het is aangetoond dat door de pH te veranderen neerslagen gevormd kunnen worden die uit verschillende metaalcomplexen bestaan.
- Door de zuurgraad van het influent te verlagen naar pH 3,0 worden koper en titanium voor circa 35% verwijderd. De verwijdering van zink is bij de onderzochte pH waarden beperkt.
- In de neerslagen verkregen door het veranderen van de zuurgraad van het influent is ijzer het meest voorkomende metaal van de 10 geanalyseerde doelmetalen.

3.2.2 Resultaten ionenwisseling influent

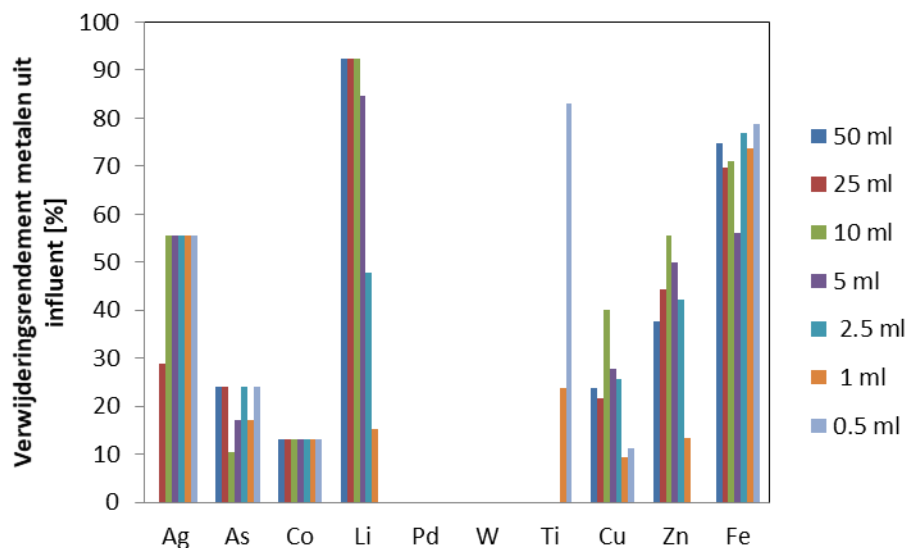
Experiment	Influent	Ontsloten vliegias	Brijn
Precipitatie direct	X	X	X
Precipitatie in serie		X	
Precipitatie (direct) gevolgd door ionenwisseling		X	
Ionenwisseling: evenwicht	X	X	X
Ionenwisseling: kolom proef		X	
Elektrolyse		X	
Elektrocoagulatie		X	

De analyseresultaten voor het bepalen van het adsorptie evenwicht van TP-207 voor de metalen uit het (ontsloten) influent zijn weergegeven in Figuur 9. Hieruit blijkt dat de evenwichtsconcentratie lithium in de behandelde stroom lager is dan de detectielimiet (<1,0 µg/l) bij een hars volume >10 ml per 200 ml influent. Dit wijst op een hoge affiniteit van TP-207 voor dit metaal rond de neutrale zuurgraad van het influent. De analyseresultaten voor palladium, wolfram en kobalt zijn allen onder de detectielimiet.



Figuur 9 Evenwichtsconcentratie metalen in het influent bij verschillende volumina of TP-207 hars in de mono-natrium vorm. Metalen Ag - W op uitgezet op de linker as, de metalen Ti - Fe uitgezet op de rechter as. De detectielimiet bedroeg $<0,5 \mu\text{g/l}$ voor Pd en W en voor Co $<0,4$.

Het hoogste verwijderingsrendement (of adsorptiepercentage) voor de geanalyseerde metalen is behaald voor lithium (92%), titanium (83%), ijzer (78%), zink (56%), zilver (56%) en koper (40%), zie Figuur 10. Voor de verwijdering van arseen en kobalt lijkt TP-207 niet geschikt, ook niet bij hoge doseringen.



Figuur 10 Verwijderingsrendement metalen uit influent bij evenwichtsconcentratie bij verschillende volumina of TP-207 hars in de mono-natrium vorm.

3.2.2.1 Discussie

Voor de doelmetalen palladium, wolfram, en kobalt kan niet bepaald worden of het gebruik van TP-207 hars effectief is, omdat alle metingen onder de detectielimiet liggen.

Dat de evenwichtsconcentratie lithium in de behandelde stroom lager is dan de detectielimiet wijst op een hoge affiniteit van het hars TP-207 voor lithium rond de neutrale pH van het influent. Dit suggereert dat in het influent aanwezig ongebonden lithium op deze wijze relatief eenvoudig verwijderd kan worden en beschikbaar gemaakt kan worden voor hergebruik.

Bij het gebruik van de kleinste hoeveelheid hars (0,5 ml per 200 ml) is voor ijzer al het maximale verwijderingsrendement (60-80%) behaald. Pas bij het gebruik van een kleinere hoeveelheid hars zullen andere (doel)metalen met een lagere affiniteit (volgens Figuur 10 met name zink en lithium) mogelijk niet meer verwijderd worden en kan de verwijdering van ijzer selectiever worden. Hier ligt mogelijk een kans voor terugwinning van ijzer.

De maximale verwijdering van de diverse onderzochte metalen is verkregen bij verschillende hoeveelheden hars, dat is een aanwijzing dat er sprake is van concurrentie tussen de metalen.

Binnen de gehanteerde proefopzet is het niet gelukt om de maximale capaciteit van het hars voor elk van de onderzochte metalen te bepalen, aangezien de verkregen isothermen niet van het type Langmuir of Freundlich zijn. Dit kan te wijten zijn aan de complexe metaalmatrix van het influent en de verschillende uiteindelijke pH's die zijn verkregen bij evenwichtsomstandigheden.

3.2.2.2 Conclusie ionenwisseling influent

- Het hoogste verwijderingsrendement met ionenwisseling uit influent is voor de gemeten metalen behaald voor lithium, titanium, ijzer, zilver, zink en koper (respectievelijk Li 92%, Ti 83%, Fe 78%, Ag 56%, Zn 56% en Cu 40%).
- Ijzer wordt reeds goed verwijderd bij een lage harsdosering. Voor verwijdering van 60-80% van het ijzer uit (ontsloten) influent volstaat al het doseren van 2,5 ml TP-207 hars per 200 ml (en mogelijk zelfs minder).
- Rond de neutrale pH van het influent heeft ionenwisselingshars TP-207 voor lithium een hoge affiniteit ondanks het feit dat dit hars niet specifiek voor lithium ontwikkeld is.

3.3 Vlieggas

Met het ontsloten vlieggas van HVC zijn diverse precipitatie, elektro-chemische en ionenwisselingsexperimenten uitgevoerd. Daarnaast is ook de combinatie van precipitatie en ionenwisseling onderzocht en het gevormde neerslag.

3.3.1 Resultaten precipitatie vlieggas

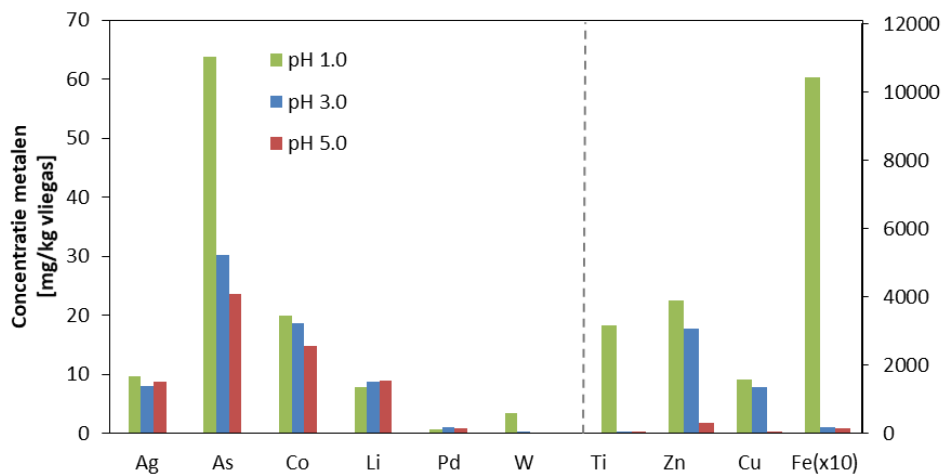
Onder materiaal en methode is beschreven dat er een tweetal series precipitatie experimenten zijn uitgevoerd met de vlieggas oplossing, namelijk directe precipitatie en precipitatie in serie.

3.3.1.1 Directe precipitatie met vlieggas oplossing

Experiment	Influent	Ontsloten vlieggas	Brijn
Precipitatie direct	X	X	X
Precipitatie in serie		X	
Precipitatie (direct) gevolgd door ionenwisseling		X	
Ionenwisseling: evenwicht	X	X	X
Ionenwisseling: kolom proef		X	
Elektrolyse		X	
Elektrocoagulatie		X	

Uit de directe precipitatie-experimenten met de vlieggasoplossing blijkt dat het circa 3 seconden duurt tot neerslagvorming duidelijk zichtbaar is, vanaf het moment van het doseren van de natronloog. Na circa 20 minuten zijn monsters genomen van de bovenstaande vloeistof. De samenstelling van het precipitaat is in deze reeks experimenten niet bepaald, deze is wel geanalyseerd in de volgende reeks experimenten (precipitatie in serie). De analyseresultaten zijn grafisch weergegeven in Figuur 11 (zie ook Tabel 24 in Bijlage IX) en Figuur 12.

Figuur 11 laat de concentraties van metalen in de bovenzvloeistof zien. Deze figuur toont in welke mate metalen door precipitatie worden verwijderd. Zo blijkt dat van de onderzochte 10 doelmetalen ijzer het metaal is dat (ruimschoots) in de hoogste concentratie (ongeveer 104.400 mg/kg vlieggas) aanwezig is in de oorspronkelijke vlieggasoplossing (bij pH 1,0) en bij pH 3,0 en pH 5,0 voor ongeveer 95% wordt verwijderd. De verwijderingspercentages zijn in Figuur 12 getoond.

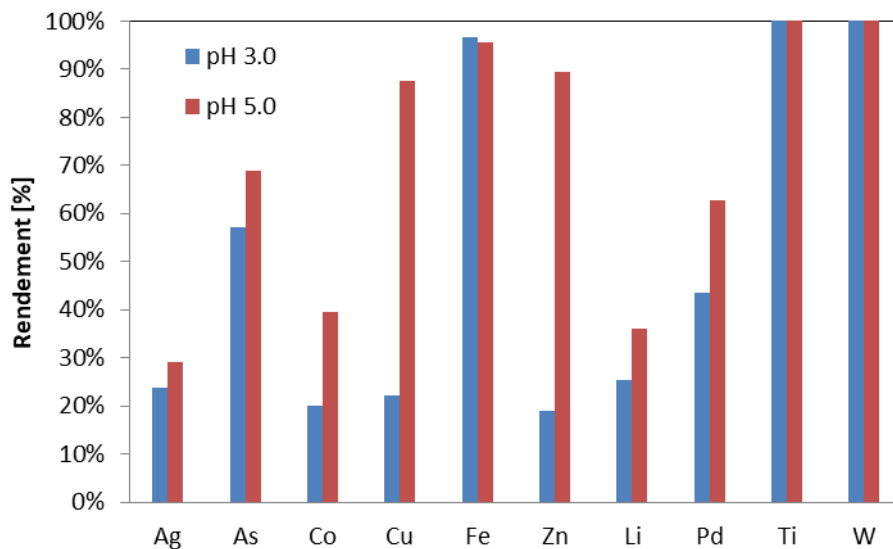


Figuur 11 Concentratie (genormaliseerd naar initiële hoeveelheid vlieggas) van de gemeten metalen in de bovenstaande vloeistof van de vlieggas oplossing bij verschillende pH's. Fe, Zn, Cu, Li concentraties zijn uitgezet op de rechter Y-as, waarbij het gehalte ijzer met een factor 10 verhoogd moet worden. De detectielimiet bedroeg <math><0,1 \mu\text{g}/\text{l}</math> voor W.

Na ijzer zijn zink, titanium en koper het meest aanwezig van de onderzochte metalen in de vlieggasoplossing. Bij pH 3 slaat ongeveer 22% van het zink en koper neer, terwijl bij pH 5 meer dan 88% van beide metalen neerslaat. Opvallend is dat titanium volledig neerslaat bij pH 3,0 en 5,0.

Voor de metalen arseen en palladium geldt dat respectievelijk ongeveer 57% en 44% bij pH 3,0 precipiteerde, terwijl 69% en 63% neersloeg bij pH 5,0. Van de overige geanalyseerde metalen precipiteerde maximaal 25% van het initiële gehalte bij pH 3,0 en tussen de 29 en 50% bij pH 5,0.

Van de overige geanalyseerde metalen precipiteerde niet meer dan 25% van het initiële gehalte bij pH 3,0 en niet meer dan 50% bij pH 5,0. Deze metalen zijn echter in veel kleinere gehalten (<3%) aanwezig in de vliegasplossing.



Figuur 12 Percentage metalen neergeslagen ten opzichte van de initiële concentratie in de vlieggas.

3.3.1.2 Discussie

Ijzer is van de 10 onderzochte metalen het metaal dat (ruimschoots) in de hoogste concentratie aanwezig is in de oorspronkelijke vliegasplossing van pH 1,0. Door de pH te verhogen tot pH 3,0 of te verhogen tot een pH 5,0, is ongeveer 95% van het ijzer neergeslagen en verwijderd uit de vloeistof. Mogelijk is een hoge verwijdering van ijzer op deze manier in combinatie met een vervolgstap interessant voor een selectievere verwijdering van een ander metaal.

Van de geanalyseerde metalen zink en koper die ook in hoge concentraties aanwezig zijn in het ontsloten vlieggas wordt circa 22% neergeslagen bij pH 3,0 en 88% bij pH 5. Dit verschil laat zien dat er een mogelijkheid is om voor deze metalen te sturen in de selectiviteit door middel van aanpassing van de pH. Hierbij dient echter in acht genomen te worden dat ijzer in veel hogere concentraties aanwezig is waardoor verrijking van de neerslag beperkt is.

3.3.1.3 Conclusie directe precipitatie vlieggas

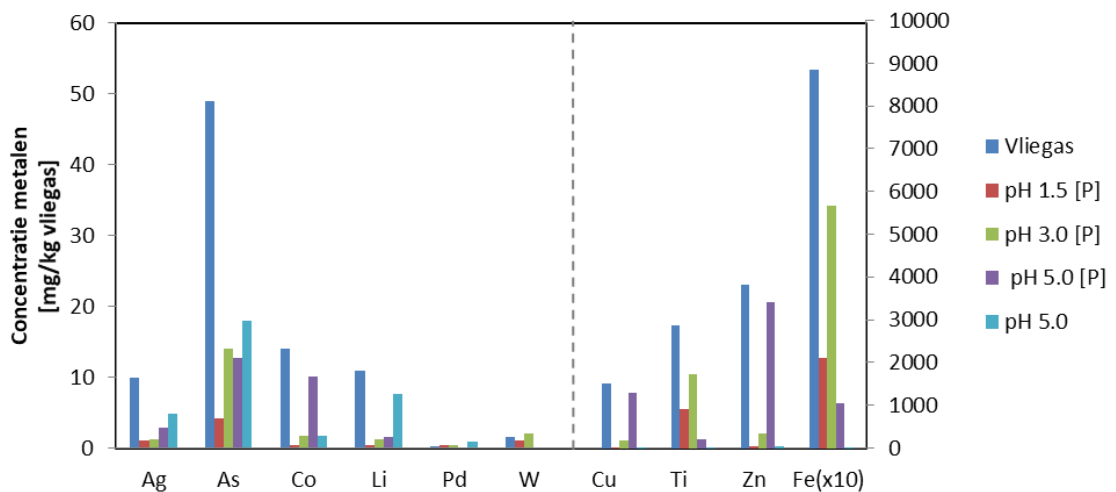
- Van de gemeten metalen hebben ijzer, zink, koper en titanium de hoogste concentratie in de vliegasplossing (bij pH 1,0).
- Ijzer kan goed verwijderd worden uit de vliegasplossing. Door de zuurgraad te verhogen van pH 1,0 naar pH 3,0, of de pH te verhogen van 1,0 naar pH 5,0 wordt ongeveer 95% van het ijzer verwijderd door precipitatie.
- De metalen zink, titanium en koper kunnen afhankelijk van de pH tot ca. 90% verwijderd worden (bij pH 5,0). Echter, vanwege hoge concentratie ijzer en de hoge

mate van verwijdering van ijzer zal verrijking van de neerslag met deze metalen beperkt zijn.

3.3.1.4 Precipitatie met vliegasoplossing in serie

Experiment	Influent	Ontsloten vlieggas	Brijn
Precipitatie direct	X	X	X
Precipitatie in serie		X	
Precipitatie (direct) gevolgd door ionenwisseling		X	
Ionenwisseling: evenwicht	X	X	X
Ionenwisseling: kolom proef		X	
Elektrolyse		X	
Elektrocoagulatie		X	

Het verloop van de concentratie doelmetalen in de gevormde neerslagen uit de vliegas oplossing bij pH 1,5 en vervolgens bij pH 3,0 en daarna pH 5,0 is weergegeven in Figuur 13.



Figuur 13 Concentratie (genormaliseerd naar initiële hoeveelheid vlieggas) metalen in de in serie gevormde neerslagen (P) uit de vliegasoplossing, de initiële oplossing en de bovenstaande vloeistof bij pH 5,0. De metalen Ag – W zijn op de linker as uitgezet. De metalen Cu – Fe zijn op de rechter as uitgezet, waarbij het gehalte ijzer met een factor 10 verhoogd moet worden. De detectielimiet voor Ag bedroeg <1, <0,5 voor Pd en Li en <0,4 µg/l voor Co.

In de neerslag gevormd bij pH 1,5 zijn ijzer en titanium het meest aanwezig, in een concentratie van respectievelijk 20.960 en 920 mg/kg vlieggas. Zink, koper, arseen en wolfram zijn in (veel) kleinere hoeveelheden aanwezig. De andere gemeten metalen zijn beneden de detectielimiet.

Bij pH 3,0 zijn de metalen ijzer, titanium, zink en koper in de hoogste concentraties aanwezig in de neerslag. Het ijzergehalte bedraagt circa 57.000 mg/kg en het titaniumgehalte bedraagt ongeveer 1.730 mg/kg vlieggas in de neerslag. Het gehalte zink en koper zijn respectievelijk ca. 330 en 165 mg/kg vlieggas.

Uit de meetresultaten blijkt ook dat 28% van het arseen precipiteert bij pH 3,0. Uit de oorspronkelijk oplossing (de referentie) is bij pH 5,0 het grootste gedeelte van het koper (86%), zink (89%) en kobalt (72%) neergeslagen, hoewel het ijzergehalte van de neerslag bij deze pH nog steeds hoog is (10.450 mg/kg vliegias). Kijkend naar de samenstelling van het gevormde neerslag bij pH 3,0 en 5,0 valt op dat de verwijdering van zink, koper en kobalt vooral bepaald wordt door de neerslagvorming bij pH 5,0. Het supernatant bij pH 5,0 bevat lage gehalten van de meest aanwezige metalen; het ijzergehalte is slechts 185 mg/kg vliegias, het zinkgehalte is 44 mg/kg vliegias, het kopergehalte is 21 mg/kg vliegias en het titaniumgehalte is 4,4 mg/kg vliegias. De overige metalen arseen, lithium en zilver zijn daarentegen nog steeds in relatief hoge concentraties aanwezig, respectievelijk ca. 19 en 5 mg/kg vliegias. De overall verwijdering (begin vloeistof – vloeistof bij pH 5) is weergegeven in Tabel 3.

Om ook inzicht te krijgen in de concentratie (overige) metalen uit de vliegias, zijn analyses uitgevoerd met de methode ontwikkeld voor het screenen op 64 elementen. De metalen met het laagste gehalte (< 2,5 mg/kg vliegias) zijn opgenomen in Tabel 3. Er is een duidelijk verschil waargenomen tussen de oorspronkelijke vliegiasoplossing en de bovenstaande vloeistof bij pH 5,0 na het verwijderen van de achtereenvolgende neerslagen. Het gehalte dysprosium, erbium, europium, ytterbium, terbium, holmium, lutetium, thulium, hafnium in het supernatant daalde met meer dan 98%, terwijl goud, telluur en cesium slechts met respectievelijk 50%, 44% en 42% zijn verwijderd uit de vloeistof.

Tabel 3 Concentratie metalen < 2,5 mg/kg vliegias bij verschillende pH's, in bovenstaande vloeistof (indirectie [S]) en neerslag na precipitatie in serie (indirectie [P]), en de overall verwijdering (%) uit de vloeistoffase. N.D = niet bepaald.

Element [mg/kg vliegias]	Vliegias (referentie)	pH 1,05 [S]	pH 1,5 [P]	pH 3,0 [P]	pH 5,0 [P]	pH 5,0 [S]	Verwijdering [%]
Os	<0,02	<0,02	<0,001	<0,005	<0,003	<0,02	N.D
Re	<0,02	<0,02	<0,001	<0,005	<0,003	<0,02	N.D
Ir	<0,02	<0,02	0,001	<0,005	<0,003	<0,02	N.D
Ru	<0,02	0,2	0,001	0,04	0,05	0,29	-
Ta	<0,04	<0,04	0,007	0,013	<0,006	<0,04	N.D
Te	<0,1	<0,1	0,015	0,04	0,020	<0,1	N.D
Hf	0,13	<0,1	0,023	0,064	<0,015	<0,1	23%
Tm	0,14	0,11	0,003	0,054	0,065	<0,02	86%
Lu	0,14	0,11	0,003	0,057	0,057	<0,02	86%
Pt	0,31	0,12	0,008	0,048	0,031	0,15	52%
In	0,35	0,18	0,072	0,21	0,033	<0,02	94%
Ho	0,37	0,29	0,007	0,13	0,19	<0,02	95%
Tb	0,39	0,3	0,007	0,14	0,20	<0,02	95%
Be	0,57	0,41	0,013	0,29	0,25	<0,02	96%
Tl	0,83	0,1	0,018	0,11	0,42	0,06	93%
Yb	0,91	0,68	0,020	0,37	0,38	<0,02	98%
Eu	0,94	0,67	0,022	0,32	0,49	0,023	98%
Er	1,1	0,83	0,022	0,37	0,54	<0,02	98%
Au	1,1	N.D	0,042	0,162	0,091	0,55	50%
Pd	1,2	0,97	0,022	0,27	0,58	0,4	67%

Element [mg/kg vlieggas]	Vlieggas (referentie)	pH 1,05 [S]	pH 1,5 [P]	pH 3,0 [P]	pH 5,0 [P]	pH 5,0 [S]	Verwijdering [%]
Se	1,4	<1	0,092	0,49	0,537	<1	29%
Cs	1,9	1,5	0,048	0,32	0,17	1,1	42%
Dy	2	1,5	0,043	0,70	0,99	0,027	99%

Elementen gemeten in een gehalte tussen 2,5 en 50 mg/kg vlieggas zijn gepresenteerd in Tabel 4. Ten opzichte van de vlieggas oplossing zijn de elementen nihonium, samarium, thorium, gadolinium, zirkonium, praseodymium, wolfrum, gallium, uranium, yttrium, antimoon, neodymium en lanthaan voor meer dan 98% verwijderd uit de supernatant bij pH 5,0.

Aan de andere kant bevat de bovenstaande vloeistof bij pH 5,0 een hoger gehalte Li, Rb, Ag en Bo en is het verwijderingsgehalte respectievelijk 38%, 45%, 52% en 54% vergeleken met de initiële vlieggas oplossing. De elementen boor, cerium, lanthaan, en rubidium hebben de hoogste concentratie in vlieggas in dit bereik, met overeenkomstig 50, 43, 33 en 29 mg/kg vlieggas. Deze concentraties zijn vergelijkbaar met het gehalte arseen in de analyse van de 10 elementen.

Tabel 4 Concentratie metalen in de range 2,5 - 50 mg/kg vlieggas bij verschillende pH's, in bovenstaande vloeistof (indicatie [S]) en neerslag na precipitatie (indicatie [P]) in serie, en de overall verwijdering (%) uit de vloeistoffase.

Element [mg/kg vlieggas]	Vlieggas (referentie)	pH 1,05 [S]	pH 1,5 [P]	pH 3,0 [P]	pH 5,0 [P]	pH 5,0 [S]	Verwijdering [%]
Nb	2,3	1	0,69	1,61	0,23	<0,01	100%
Sm	2,9	2,2	0,06	1,01	1,51	0,039	99%
Th	3,2	0,55	0,92	1,55	0,22	<0,02	99%
Sc	3,3	2,5	0,84	3,05	0,55	<0,1	97%
Gd	3,4	2,7	0,08	1,13	1,86	0,048	99%
Zr	3,7	1,5	0,79	2,55	0,32	<0,01	100%
Ge	4	2,5	0,35	1,74	1,54	0,21	95%
Cd	4,4	2,8	0,08	0,54	2,65	0,13	97%
Pr	4,4	3,4	0,09	1,54	2,32	0,056	99%
W	6,9	1,2	1,93	3,47	0,57	<0,04	99%
Ga	7,2	3,8	0,40	4,53	1,95	0,044	99%
U	7,6	1,7	0,78	4,23	0,90	0,031	100%
Li	10,5	7,7	0,16	1,36	0,96	6,5	38%
Y	10,5	8,7	0,22	3,78	6,75	0,15	99%
Ag	10,5	6,4	0,21	1,20	0,77	5	52%
Sb	11,5	6,4	3,45	6,17	0,99	0,051	100%
Nd	14,5	11	0,30	4,86	7,91	0,2	99%
Co	16	16	0,27	2,83	13,84	1,8	89%
Rb	29	23,5	0,71	5,29	2,97	16	45%
La	32,5	26,5	0,70	10,09	19,71	0,5	98%

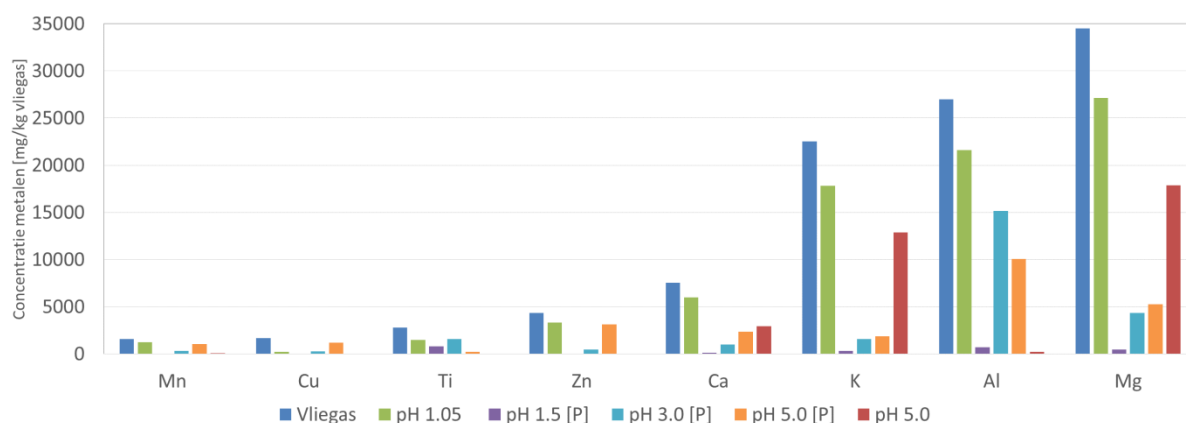
Element [mg/kg vlieggas]	Vlieggas (referentie)	pH 1,05 [S]	pH 1,5 [P]	pH 3,0 [P]	pH 5,0 [P]	pH 5,0 [S]	Verwijdering [%]
Ce	42,5	33,5	1,43	15,73	22,21	0,56	99%
B	49,5	49	0,94	6,63	5,44	23	54%
As	50	38,5	4,08	17,62	8,74	15	70%

Van de elementen met een gehalte tussen 50 en 1.000 mg/kg vlieggas (Tabel 5), zijn barium, strontium en lood het meest voorkomend met een gehalte van respectievelijk 959, 695, 462 mg/kg. Hierbij is lood het metaal met het hoogste verwijderingsrendement (99%) door precipitatie in serie, in vergelijking met de concentratie in de supernatant bij pH 5,0. Andere elementen die sterk zijn verwijderd (> 98%) zijn tin, nikker, chroom en bismut. Voor strontium is het laagste verwijderingspercentage bepaald, namelijk ongeveer 64%.

Tabel 5 Concentratie metalen in de range 50 - 1.000 mg/kg vlieggas bij verschillende zuurgraad, in in bovenstaande vloeistof (indicatie [S]) en neerslag na precipitatie (indicatie [P]) in serie, en de overall verwijdering (%) uit de vloeistoffase.

Element (mg/kg vlieggas)	vlieggas (referentie)	pH 1,05 [S]	pH 1,5 [P]	pH 3,0 [P]	pH 5,0 [P]	pH 5,0 [S]	Verwijdering [%]
Mo	50,5	4,5	13,2	34,2	5,5	1,5	97%
V	66	69	3,5	60,5	16,5	6,3	90%
Sn	69	35,5	19,6	40,2	6,1	0,06	100%
Ni	78	90,5	2,2	16,6	60,4	21,5	72%
Cr	95,5	123,5	2,1	25,6	92,2	1,6	98%
Bi	115	26	31,6	49,2	7,2	0,13	100%
Pb	461,5	277	42,8	240,0	233,4	2,4	99%
Sr	694,5	544,5	10,6	102,1	258,9	250,5	64%
Ba	958,5	615,5	31,9	328,4	545,6	63	93%

Elementen gemeten in concentraties tot 35.000 mg/kg vlieggas zijn opgenomen in Figuur 14. Voor magnesium, aluminium, en kalium zijn de hoogste gehalten gemeten in de vlieggasoplossing met respectievelijk 34.520, 26.970 en 22.520 mg/kg vlieggas. De elementen aluminium, zink, titanium en koper zijn ongeveer voor 99% verwijderd, terwijl magnesium, kalium en calcium voor slechts ongeveer 48%, 43% en 61% zijn verwijderd uit de bovenstaande vloeistof bij pH 5,0 in vergelijking tot de oorspronkelijke vlieggas oplossing.



Figuur 14 Concentratie metalen in de range 1.000 – 35.000 mg/kg in vlieggas bij verschillende pH's in bovenstaande vloeistof en neerslag [P] na precipitatie in serie (zie ook Tabel 25 Bijlage IX)

Zoals eerder vermeld is ijzer het element dat het meest aanwezig is in de vlieggasoplossing, met ongeveer 85.946 mg/kg vlieggas. Een verwijderingsrendement van meer dan 99% is behaald door precipitatie in serie tot pH 5,0. Door het toevoegen van NaOH om de gewenste pH (van 5) te bereiken voor de precipitatie, is het natriumgehalte gestegen van 4.403 naar 2.176.101 mg/kg (Tabel 6).

Tabel 6 Concentratie ijzer en natrium bij verschillende pH's in bovenstaande vloeistof (indicatie [S]) en neerslag na precipitatie (indicatie [P] in serie, en de overall verwijdering (%) uit de vloeistoffase. N.A. = niet van toepassing.

Element (mg/kg vlieggas)	vlieggas (referentie)	pH 1,05 [S]	pH 1,5 [P]	pH 3,0 [P]	pH 5,0 [P]	pH 5,0 [S]	Verwijdering [%]
Fe	85.945,5	37.874,5	19.287,34	51.656,94	10.072,03	147,5	99.8%
Na	4403	1.963.092	49.406,53	48.3216,7	33.5432,7	2.176.101	N.A.

Het gehalte elementen in de verschillende neerslagen is weergegeven in Tabel 7, uitgedrukt in mg per kilogram neerslag. Het hoogste gehalte goud is gevonden in de neerslag bij pH 1,5 (ongeveer 0,221 mg/kg). In de neerslag bij deze zuurgraad is voor bijvoorbeeld wolfram, titanium, zilver, en arseen ook het hoogste gehalte gemeten.

Ten opzichte van de neerslag bij pH 1,5 en 5,0 bevat het precipitaat bij pH 3,0 een hoger koper gehalte (van 153.905 mg/kg). Voor zink geldt dat het hoogste gehalte is gemeten in de neerslag van pH 5,0 (2732.459 mg/kg), ter vergelijking met 257.958 en 254.915 mg/kg bij respectievelijk pH 1,5 en 3,0. Ook kobalt en palladium zijn significant hoger in de neerslag bij pH 5,0 dan bij de andere pH's. Het gehalte lithium is daarentegen ongeveer gelijk in de neerslagen bij de verschillende zuurgraden.

Er dient opgemerkt te worden dat het volume neerslag verkregen bij de verschillende zuurgraden verschilt, namelijk van 0,005 (pH 1,5); 0,045 (pH 3,0) en 0,030 (pH 5,0) liter uit 0,2 liter vlieggasoplossing (van 10 g vlieggas/l).

Tabel 7 Concentratie metalen in (gedroogd) neerslag bij verschillende pH's bij precipitatie in serie.

Element	Vliegias (mg/kg vliegias)	pH 1,5 (mg/kg neerslag)	pH 3,0 (mg/kg neerslag)	pH 5,0 (mg/kg neerslag)
Os	<0,02	0,002	0,000	0,001
Re	<0,02	0,001	0,001	0,001
Ir	<0,02	0,004	0,001	0,001
Ta	<0,04	0,036	0,007	0,003
Te	<0,1	0,080	0,023	0,017
Ru	<0,02	0,005	0,024	0,043
Pt	0,31	0,042	0,028	0,027
Tm	0,14	0,016	0,030	0,056
Lu	0,14	0,016	0,033	0,050
Hf	0,13	0,122	0,037	0,011
Tl	0,83	0,093	0,065	0,366
Ho	0,37	0,036	0,073	0,167
Tb	0,39	0,038	0,079	0,174
In	0,35	0,374	0,119	0,029
Pd	1,2	0,113	0,157	0,502
Be	0,57	0,068	0,169	0,220
Cs	1,9	0,248	0,182	0,145
Eu	0,94	0,114	0,183	0,427
Er	1,1	0,117	0,214	0,469
Au	1,1	0,221	0,094	0,079
Yb	0,91	0,102	0,217	0,326
Se	1,4	0,477	0,283	0,462
Cd	4,4	0,412	0,310	2,299
Dy	2	0,224	0,408	0,857
Sm	2,9	0,311	0,586	1,306
Gd	3,4	0,394	0,656	1,618
Ag	10,5	1,073	0,697	0,665
Li	10,5	0,823	0,787	0,830
Pr	4,4	0,481	0,892	2,010
Th	3,2	4,803	0,897	0,190
Nb	2,3	3,601	0,932	0,200
Ge	4	1,843	1,009	1,337
Zr	3,7	4,122	1,477	0,280
Co	16	1,382	1,637	12,014
Sc	3,3	4,358	1,767	0,474
W	6,9	10,066	2,008	0,494
Y	10,5	1,166	2,186	5,858
U	7,6	4,065	2,450	0,783
Ga	7,2	2,068	2,619	1,694
Nd	14,5	1,577	2,813	6,867
Rb	29	3,696	3,063	2,573
Sb	11,5	17,980	3,571	0,856

B	49,5	4,894	3,833	4,723
La	32,5	3,619	5,840	17,106
Ce	42,5	7,442	9,100	19,272
Ni	78	11,586	9,582	52,441
As	50	21,237	10,197	7,589
Cr	95,5	10,744	14,821	79,999
Mo	50,5	68,647	19,774	4,809
Sn	69	102	23,233	5,273
Bi	115	165	28,473	6,282
V	66	18,057	34,991	14,311
Sr	695	55,037	59,066	225
Pb	462	223	139	58,107
Cu	1.674	130	154	1.027
Mn	1.597	183	176	908
Ba	959	166	190	473
Zn	4.335	258	255	2.732
Ca	7.557	586	565	2.041
Ti	2.776	4.210	918	203
K	22.522	1.754	1.771	1.631
Mg	34.520	2.501	2.510	4.587
Al	26.973	3.692	8.779	8.741
Fe	85.946	100.429	29.886	7.726
Na	4.403	257.259	279.566	291.098

3.3.1.5 Discussie

Uit de analysesresultaten van de monsters van precipitatie in serie blijkt dat de metalen gedeeltelijk, maar wel selectief, verwijderd zijn. Bij pH 1,5 zijn van de 10 geanalyseerde metalen titanium en ijzer in de hoogste gehalten aanwezig in de neerslag (met 920 respectievelijk 20.960 mg/kg vliegas); bij pH 3,0 zijn dat ijzer (56.745 mg/kg vliegas), titanium (1.730), zink (330) en koper (165 mg/kg vliegas). Het grootste deel van het koper (86%) en zink (89%) precipiteerde bij de toename van de pH van 3,0 naar 5,0.

Kijkend naar de samenstelling van de gevormde neerslagen bij pH 3,0 en 5,0 bij precipitatie in serie valt op dat de verwijdering van zink, koper en kobalt vooral bepaald wordt door neerslagvorming bij pH 5,0.

Het gehalte goud in vliegas is ongeveer 1,1 mg/kg vliegas en de maximale concentratie is gemeten in de neerslag bij pH 1,5 (0,221 mg/kg neerslag). Uit vergelijking van de initiële goudconcentratie in ontsloten vliegas en de goudconcentratie in de bovenstaande vloeistof bij pH 5,0 blijkt dat ongeveer 50% van het goud is verwijderd uit de vliegasoplossing door precipitatie in serie. Mogelijk kan goud worden teruggewonnen middels verdere processing uit de neerslag. Anderzijds is na stapsgewijze verhoging van de pH een groot deel van de metalen verwijderd bij pH van 5,0 terwijl dan nog ca. 50% van het goud in de bovenvloeistof aanwezig is; dit biedt een mogelijkheid om goud via deze route terug te winnen. Een vergelijkbare trend is waargenomen voor zilver, platina, lithium en rubidium.

Het gehalte metalen in de neerslagen verkregen bij verschillende pH's bij precipitatie in serie, bevestigt dat de neerslag een verschillende samenstelling heeft. Bijvoorbeeld doelmetaal wolfraam is in een (veel) hoger gehalte aanwezig in de neerslag bij pH 1,5 dan in de andere neerslagen, terwijl kobalt vooral in de neerslag bij pH 5 zit. Van dit mechanisme kan mogelijk gebruik gemaakt worden om metalen selectiever te laten neerslaan en scheiden en daarmee meer geschikt te maken voor terugwinning.

Met precipitatie in serie tot pH 5,0 is een verwijderingsrendement te behalen van meer dan 98% voor een groot aantal metalen, namelijk dysprosium, erbium, europium, ytterbium, terbium, holmium, lutetium, thulium, hafnium, nihonium, samarium, thorium, gadolinium, zirkonium, praseodymium, wolfraam, gallium, uranium, yttrium, antimoon, neodymium, lanthaan, lood, tin, nikkel, chroom, bismut, aluminium, zink en titanium. Indien deze niet tot de doelmetalen behoren biedt deze behandeling de mogelijkheid om het bovenwater na opschoning van deze metalen verder te behandelen gericht op doelmetalen. Aan de andere kant is deze route mogelijk interessant voor terugwinning van zeldzame aardmetalen omdat het precipitaat rijker is doordat de verwijdering van andere metalen relatief lager is.

Het toevoegen van NaOH blijkt een effectief precipitatiemiddel. Echter hierdoor stijgt het natriumgehalte in de vliegias oplossing met bijna een factor 500 (van 4.4 naar circa 2.200 g/kg) waardoor de concentratie van metalen in de gevormde neerslagen afneemt (verdunding). Het toepassen van precipitatie technologie op deze wijze zou in de praktijk tot een (te) hoog verbruik van chemicaliën leiden. Daarom verdient het aanbeveling om eventuele combinaties van technieken verder te onderzoeken.

Om de metalen uit vliegias te kunnen verwijderen is eerst ontsluiting nodig. Hiervoor is het gebruik van zuren nodig. Voor het terugwinnen van fosfaat uit vliegias (het Ecophos proces) en het terugwinnen van fosfaat, ijzer en aluminium uit vlieg- en bodemas (het Ash2Phos proces) wordt eveneens gebruik gemaakt van ontsluiting met zuur. Wellicht is het mogelijk om vliegias eenmalig te ontsluiten en vervolgens naast fosfaat, ijzer en aluminium middels precipitatie (mogelijk in combinatie met bijvoorbeeld ionenwisseling) meer(dere) metalen beschikbaar te maken voor hergebruik.

Karakterisering (volgens Tessier et al.) en bespreking van de precipitatie resultaten door toepassing van de metaal fractionering is beschreven in Bijlage X.

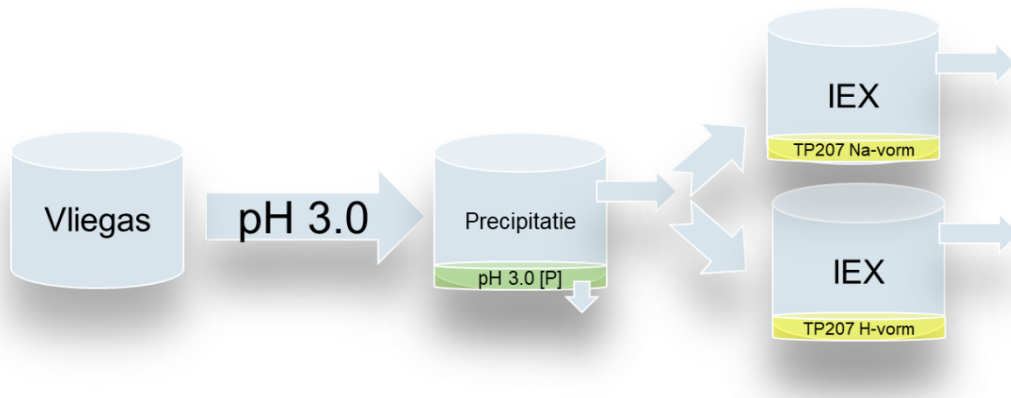
3.3.1.6 Conclusie precipitatie (in serie) vliegias

- Met precipitatie in serie zijn metalen gedeeltelijk en in sommige gevallen semi-selectief te verwijderen. Uit de experimenten blijkt dat door stapsgewijze pH verhoging verschuivingen optreden in de samenstelling van bovenvloeistof en neerslag.
- Met precipitatie in serie tot pH 5,0 is een verwijderingsrendement te behalen van meer dan 98% voor dysprosium, erbium, europium, ytterbium, terbium, holmium, lutetium, thulium, hafnium, nihonium, samarium, thorium, gadolinium, zirkonium, praseodymium, wolfraam, gallium, uranium, yttrium, antimoon, neodymium, lanthaan, lood, tin, nikkel, chroom, bismut, aluminium, zink en titanium.
- Een kilogram vliegias bevat ongeveer 1,1 mg goud en ongeveer 50% van het goud kan verwijderd (en mogelijk teruggewonnen) worden door precipitatie in serie, waarbij de hoogste concentratie goud is gemeten in de neerslag bij pH 1,5. Alternatief is om het goud vanuit de bovenvloeistof te benaderen, omdat daar net als voor zilver, platina, lithium en rubidium nog een relatief groot deel achterblijft nadat een groot deel van de andere metalen zijn neergeslagen.

3.3.1.7 Precipitatie gecombineerd met ionenwisseling voor vlieggas

Experiment	Influent	Ontsloten vlieggas	Brijn
Precipitatie direct	X	X	X
Precipitatie in serie		X	
Precipitatie (direct) gevolgd door ionenwisseling		X	
Ionenwisseling: evenwicht	X	X	X
Ionenwisseling: kolom proef		X	
Elektrolyse		X	
Elektrocoagulatie		X	

Het toevoegen van NaOH blijkt een effectief precipitatiemiddel, maar hierdoor stijgt de concentratie natrium in de vlieggasoplossing met circa een factor 500 (van 4.4 naar bijna 2.200 g/kg, zie paragraaf 3.2.1.1). Het op deze wijze toepassen van deze technologie zou in de praktijk een hoog verbruik van chemicaliën – en daarmee hogere operationele kosten – betekenen.



Figuur 15 Schematische weergaven (directe) precipitatie van de vlieggas oplossing gecombineerd met ionenwisseling.

Daarom is hier tevens precipitatie gecombineerd met ionenwisseling onderzocht (Figuur 15). Een tweede reden om deze combinatie te testen is gebaseerd op het idee dat de bovenzvloeistof na precipitatie reeds ontdaan is van een bepaald aantal metalen waarna verdere behandeling van de bovenzvloeistof tot een hogere selectiviteit kan leiden dan met de oorspronkelijke vloeistof behaald kan worden. Met deze combinatie van technieken kan wellicht een hoger terugwinrendement of een hogere zuiverheid behaald worden.

De concentratie metalen (genormaliseerd naar initiële hoeveelheid vlieggas) gemeten in de vloeistoffen na precipitatie en ionenwisseling met TP-207 in de waterstof- en in de natriumvorm alsmede de verwijderingspercentages zijn weergegeven in Tabel 8.

In beide gevallen is de verwijdering van koper hoger dan 99,8%, wat de selectiviteit van het hars voor dit element bevestigt (zie ook paragraaf 2.3.2). In de waterstofvorm zijn hoge verwijderingsrendementen gevonden voor ijzer, titanium en wolfram. In de natriumvorm wordt de hoogste verwijdering behaald voor kobalt en zink.

Tabel 8 Concentratie (10) metalen in de (bovenstaande) vloeistof van de vliegiasoplossing bij pH 3,0, nadat deze is behandeld met ionenwisseling met TP-207 hars in de H en in de Na vorm, inclusief verwijderingspercentages.

Element [mg/kg vliegias]	Vliegias (referentie)	pH 3.0 hars in de H ⁺ vorm	pH 3.0 hars in de Na ⁺ vorm	Verwijderingspercentage (in %)	
				hars in de H ⁺ vorm	hars in de Na ⁺ vorm
Ag	3,9	6,9	5,8	0,0%	0,0%
As	13,0	20,9	15,8	0,0%	0,0%
Co	7,3	0,99	0,01	86,4%	99,9%
Cu	535,0	1,3	0,8	99,8%	99,9%
Fe	1130,0	4,2	190,8	99,6%	83,1%
Li	7,1	8,8	6,6	0,0%	6,7%
Pd	0,37	0,7	0,23	0,0%	37,7%
Ti	47,5	1,6	9,1	96,7%	80,9%
W	0,05	0,003	0,01	94,5%	75,1%
Zn	2284,5	257,8	0,9	88,7%	99,9%

Deze monsters zijn ook voor de overige elementen geanalyseerd. Hieruit blijkt dat voor onder andere cadmium, lood, chroom, aluminium, mangaan, strontium en barium met de TP-207 hars in de natriumvorm significant lagere concentraties worden bereikt dan dit hars in de waterstofvorm. Deze resultaten zijn nader gepresenteerd in Tabel 27 in Bijlage IX.

3.3.1.8 Discussie

Na precipitatie van de ontsloten vliegias bij pH 3,0 is het terugwinnen van metalen met ionenwisseling afhankelijk van de vorm waarin het hars is gebruikt. Uit de resultaten van 10 gemeten metalen blijkt dat hars in de natriumvorm selectiever is voor zink terwijl de waterstofvorm selectiever is voor ijzer. Hiermee is er een mogelijkheid om vloeistoffen met ijzer of met zink te verrijken.

Verwijdering van koper (>99%) en hoge selectiviteit blijkt onafhankelijk te zijn van de harsvorm. Dit bevestigt de affiniteit van de TP-207 hars van Lanxess voor koper.

3.3.1.9 Conclusie gecombineerd precipitatie en ionenwisseling vliegias

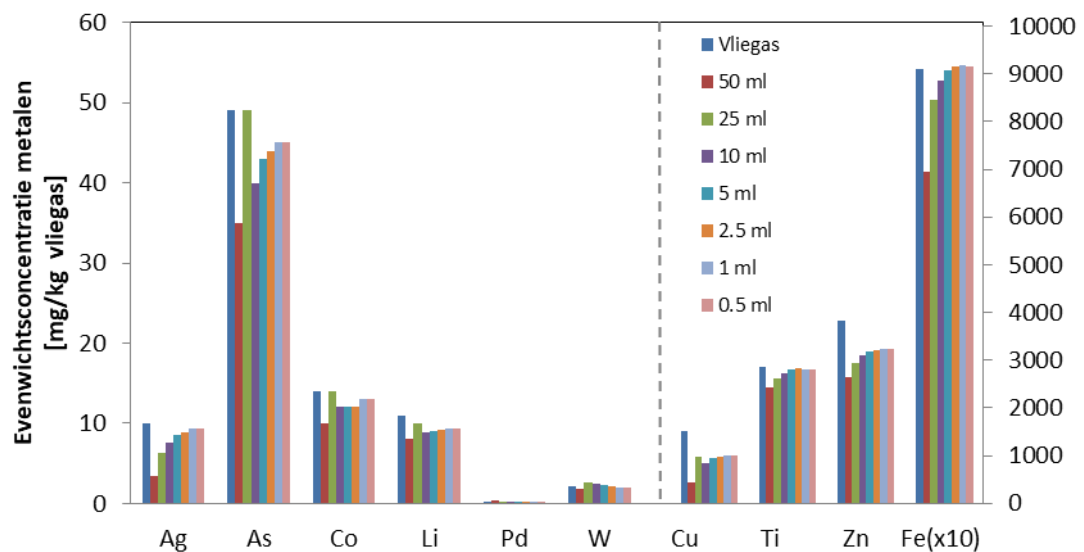
- De analyseresultaten tonen duidelijk aan dat afhankelijk van de vorm van het hars verschillende metalen kunnen worden gescheiden.
- Na precipitatie bij pH 3,0 is het terugwinnen van metalen met ionenwisseling afhankelijk van de vorm waarin het hars is gebruikt.
- De verwijdering van koper (> 99%) en de hoge selectiviteit voor koper blijkt onafhankelijk te zijn van de harsvorm.
- Kijkend naar de meetresultaten van alle 64 elementen vertoont TP-207 hars in de waterstofvorm een hoge selectiviteit voor de volgende elementen: tin, wolfram, thallium, bismut, uranium, titanium, ijzer en molybdeen. Het hars toont in de natriumvorm een hoge affiniteit voor de volgende elementen: cadmium, lanthaan, cerium, platina, neodymium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium, erbium, thulium, ytterbium, lutetium, lood, beryllium, aluminium, chroom, kobalt, nikkel, zink, gallium, en yttrium.

3.3.2 Resultaten ionenwisseling vlieggas

3.3.2.1 Adsorptie evenwicht

Experiment	Influent	Ontsloten vlieggas	Brijn
Precipitatie direct	X	X	X
Precipitatie in serie		X	
Precipitatie (direct) gevolgd door ionenwisseling		X	
Ionenwisseling: schudproeven & evenwicht	X	X	X
Ionenwisseling: kolom proef		X	
Elektrolyse		X	
Elektrocoagulatie		X	

De analyseresultaten voor het bepalen van het adsorptie-evenwicht van TP-2017 voor de doelmetalen uit de vlieggasoplossing zijn weergegeven in Figuur 16. Het betreft hier het vlieggas enkel na ontsluiting en zonder precipitatie (zoals omschreven in paragraaf 3.3.1.7)



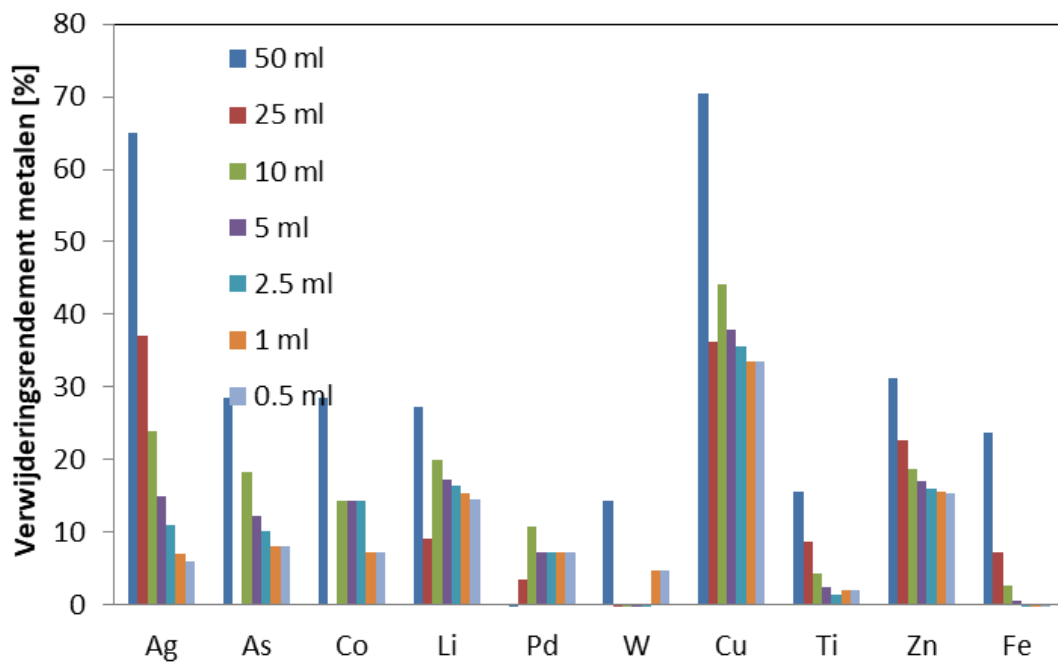
Figuur 16 Evenwichtsconcentratie metalen in vlieggas oplossing bij verschillende volumina TP-207 hars in de waterstofvorm. De metalen Ag – W zijn op de linker as uitgezet. De metalen Cu – Fe zijn uitgezet op de rechter as, waarbij het gehalte ijzer met een factor 10 verhoogd moet worden.

Zoals verwacht daalt de evenwichtsconcentratie als de gedoseerde hoeveelheid hars stijgt. De verwijdering van ijzer is hier zeer beperkt, zo is deze slechts 3% bij toepassing van 10 mL hars. Dit in tegenstelling tot toepassing van ionenwisseling op het influent waarbij de ijzerverwijdering hoog was reeds bij lage harsdosering. Een oorzaak voor dat verschil kan in de lage zuurgraad gevonden worden.

In tegenstelling tot ijzer is voor koper en zink al een hogere adsorptie waargenomen bij het gebruik van 0,5 ml hars, wat in overeenstemming is met de selectiviteit van het hars (zie ook paragraaf 2.3.2). Ongeveer 70% verwijdering van koper wordt bereikt met het doseren van 50 ml hars en 33% met 0,5 ml. Voor zink is de verwijdering bij deze

harshoeveelheden respectievelijk 31% en 15%. De verwijderingspercentages staan in Figuur 17. Voor de andere gemeten doelmetalen varieert de maximaal behaalde verwijdering tussen de 10 – 65%. Een groot gedeelte van het maximaal te behalen verwijderingsrendement wordt vaak al bereikt bij een dosering van 10 a 25 ml hars (per 200 ml vliegasplossing).

Opmerkelijk genoeg verschilt de zuurgraad bij evenwicht van de oplossingen waaraan verschillende hoeveelheden hars zijn toegevoegd aanzienlijk. De laagste pH van 0,29 is gemeten na het toevoegen van een kleine hoeveelheid hars, terwijl de hoogste pH (0,42) is gemeten bij de hoogste dosering van hars (50 ml).



Figuur 17 Verwijderingsrendement metalen uit vliegash oplossing bij evenwichtsconcentratie bij verschillende volumina of TP-207 hars in H vorm.

3.3.2.2 Discussie

De verschillende zuurgraadwaarden van de oplossingen bij evenwicht verklaart mogelijk waarom de maximale harsbelading voor elk van de onderzochte metalen werd geobserveerd bij de laagste harsdosering. Een lage(re) pH waarde is namelijk een indicatie dat meer H^+ van het hars is uitgewisseld met metalen uit de oplossing, waardoor een schijnbaar hogere adsorptie (verwijdering) heeft plaatsgevonden. Daarnaast wordt de belading beïnvloed door de verhouding tussen metalen die kunnen adsorberen en de hoeveelheid hars.

De evenwichtsconcentraties van de metalen, verkregen na het doseren van verschillende hoeveelheden TP-207 hars, geven aan dat voor elk metaal de adsorptiecapaciteit van het hars anders is. Om die reden wordt verwacht dat er sprake is van concurrentie tussen de (metaal)ionen. Uit de gevonden verschillen tussen de affiniteit voor koper/zink versus ijzer wordt afgeleid dat dit een mogelijkheid biedt voor het scheiden van deze metalen.

Gericht op het terugwinnen van koper en rekening houdend met de verwachte adsorptiecapaciteit en maximale uitwisseling kan naar verwachting circa 6,7 liter vliegiasoplossing behandeld worden per 50 ml TP-207 hars. Deze gegevens zijn gebruikt om het kolomexperiment vorm te geven.

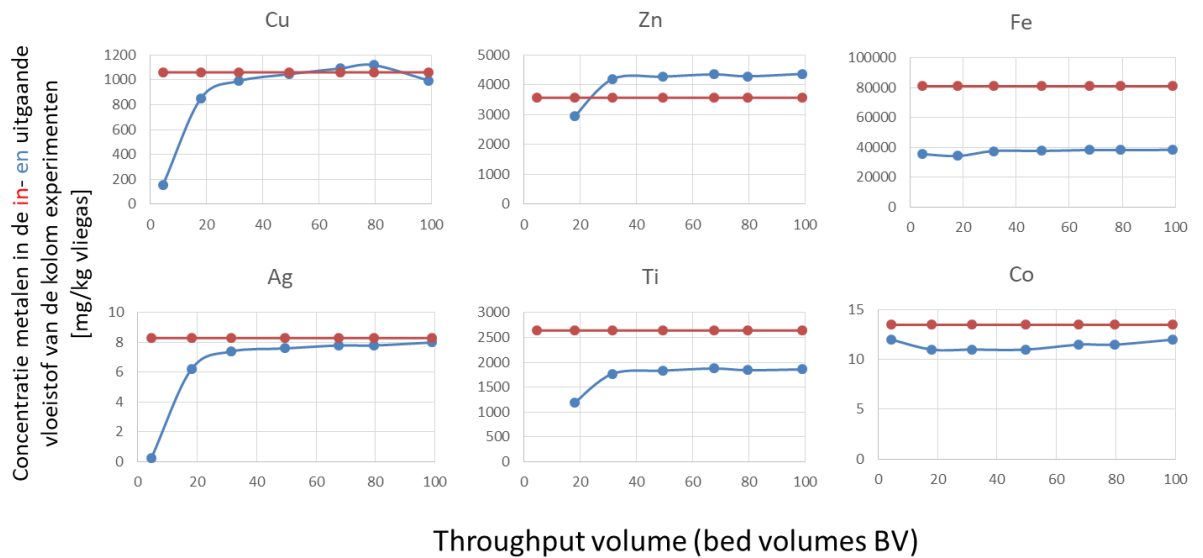
3.3.2.3 Conclusie ionenwisseling (evenwicht) vliegias

- Voor elk onderzocht doelmetaal is de adsorptiecapaciteit van het TP-207 hars anders.
- Gebaseerd op de 10 gemeten doelmetalen blijkt de affiniteit voor koper en zink voor dit hars zoals verwacht hoog te zijn; ook is de verwijdering van zilver aanzienlijk. De verwijdering voor deze metalen is groter dan de verwijdering van ijzer, ondanks de hoge concentratie van ijzer.
- Voor het terugwinnen van koper uit de vliegiasoplossing de verwachte belading is 2 gram koper/liter TP-207 hars.

3.3.2.4 Kolom experiment ionenwisseling vliegias

Experiment	Influent	Ontsloten vliegias	Brijn
Precipitatie direct	X	X	X
Precipitatie in serie		X	
Precipitatie (direct) gevolgd door ionenwisseling		X	
Ionenwisseling: evenwicht	X	X	X
Ionenwisseling: kolom proef		X	
Elektrolyse		X	
Elektrocoagulatie		X	

De resultaten van de kolomexperimenten laten zien dat het doorslagpunt per individueel element bij verschillende hoeveelheden voeding (bedvolumes ofwel BV) ligt. Dit sluit aan bij de beladingsresultaten die uit de adsorptie-evenwichtsproeven volgde (zie Tabel 28 in Bijlage IX). De profielen met de concentratie van koper, zink, ijzer, zilver, titanium en kobalt in de tijd (toename bedvolumes voeding) zijn weergegeven in Figuur 18.



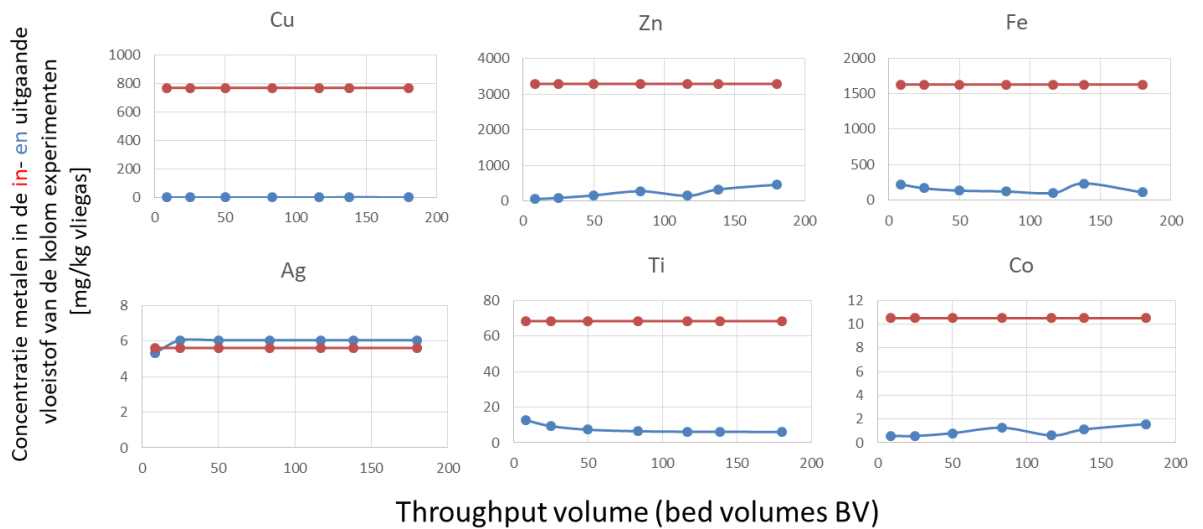
Figuur 18 Concentratie metalen in de ingaande (rood) en uitgaande (blauw) vloeistof van de ionenwisseling kolomexperimenten, op de vlieggasoplossing bij pH 1,0 en bij gebruik van TP-207 hars in de waterstofvorm.

De afstand tussen de profielen van het effluent (blauwe lijn) en het influent (rood lijn) is een maat voor de uitwisseling van ionen. Zodra beide profielen elkaar naderen is het doorbraakpunt bereikt. Op dat moment vindt er geen uitwisseling meer plaats.

Uit de profielen met concentraties in Figuur 18 (zie ook Tabel 29 in Bijlage IX) kan worden afgeleid dat koper en zilver het doorslagpunt bereiken na ongeveer 40 – 60 bedvolumes (BV). De concentratie in het effluent is dan vergelijkbaar met het gehalte in het influent, deze metalen worden hierna niet meer verwijderd. Aan de andere kant is de concentratie ijzer in het effluent bij deze pH circa 46% van de influent concentratie (37.400 mg/kg vlieggas), wat aangeeft dat de uitwisseling van ijzer nog aanzienlijk is. Voor ijzer, kobalt en titanium is het doorslagpunt niet bereikt. Het is overigens belangrijk te melden dat zelfs bij een dergelijke lage pH van 1,0 uitwisseling van ionen plaatsvindt, omdat bij deze lage pH waarden reeds “regeneratie” kan optreden tijdens de adsorptiefase.

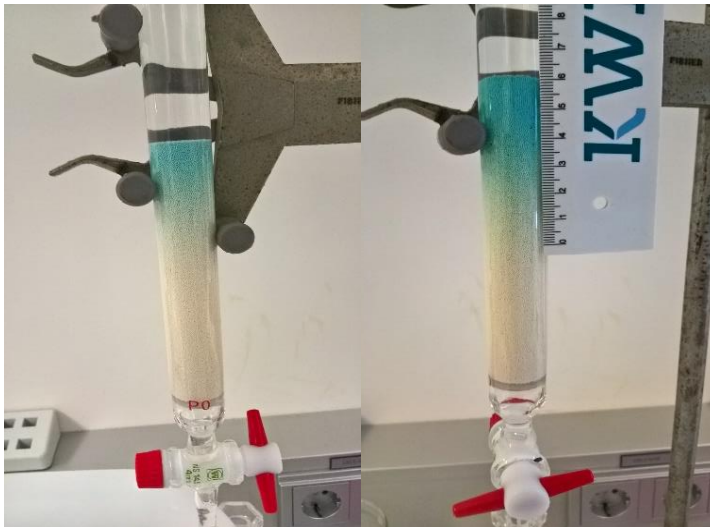
Verder is een afname van de pH van het effluent van 1,09 naar 0,81 waargenomen in de tijd. Dit is veroorzaakt door de afgifte van waterstofionen uit het hars.

In de kolomproef met vlieggasoplossing bij pH 3,0 is na 180 bedvolumes nog geen doorslagpunt bereikt voor de 10 doelelementen, behalve voor zilver (Figuur 19). Dit verschil ten opzichte van het experiment bij pH 1,0 wordt waarschijnlijk veroorzaakt door de betere uitwisseling van waterstofionen bij de hogere pH. Opmerkelijk is de zeer sterke en aanhoudende verwijdering van koper. Het effluent bevat voor zink, ijzer, kobalt en titanium ook minder dan 15% van het gehalte in het influent.



Figuur 19 Concentratie metalen in de ingaande (rood) en uitgaande (blauw) vloeistof van de kolom experimenten met vlieggas oplossing bij pH 3,0 bij gebruik van TP-207 hars in de waterstofvorm.

Tijdens het experiment is een verandering in de kleur van het TP-207-hars waargenomen (zie ook Figuur 20). Ongeveer 7 cm van de bedhoogte veranderde in blauw.



Figuur 20 Kolom ionenwisseling na 3 uur gebruik (links) en rechts na 9 uur in gebruik.

Uit de samenstelling van het regeneraat na regeneratie van de harsen in beide experimenten worden de verschillende adsorptiekenmerken ook zichtbaar (zie Tabel 9). Bij het experiment met de vlieggas van pH 1,0 bereikte koper doorslag (Figuur 18) terwijl dat bij het experiment met vlieggas van pH 3,0 niet het geval was. Dit wordt zichtbaar in teruggevonden hoeveelheden koper, deze is bijna 11.000 mg/kg vlieggas voor het experiment bij pH 1,0 en bijna 180.000 mg/kg vlieggas voor het experiment bij pH 3,0 (zie Figuur 19 en Tabel 30 in Bijlage IX). Initiële koperconcentraties en de

hoeveelheid voeding die over de kolom is geleid zijn ook van invloed op die kopervrachten.

Tabel 9 Concentratie metalen (mg/kg vlieggas) bij pH 1 en 3 na regeneratie van TP-207 hars in de waterstofvorm.

Element (mg/kg vlieggas)	Concentratie metalen in regeneratieoplossing	
	pH 1,0	pH 3,0
Ag	19,6	8,64
As	0,6	25,34
Co	0,36	1.282
Li	0,06	0,39
Pd	0,48	28,8
W	58	8,64
Cu	10.668	177.255
Ti	292	1.737
Zn	37,6	188.001
Fe	32.128	63.464

Op basis van de resultaten van de 10 doelmetalen lijkt terugwinning van koper en zink door behandeling van vlieggas bij pH 3,0 met ionenwisseling potentie te hebben, en dat hierbij sprake is van verrijking met koper en zink ten opzichte van ijzer. Bij pH 1,0 is de capaciteit voor koper geringer al kan de vloeistof ook hier met een korte looptijd verrijkt worden met koper.

Dat beeld verandert echter indien naast de 10 doelmetalen naar alle 64 elementen gekeken wordt. De concentratie van andere elementen zoals aluminium, natrium (door de toevoeging van natronloog voor pH correctie), magnesium en calcium is namelijk aanzienlijk hoger. De concentratie van de 64 elementen in de regeneratieoplossing is opgenomen in Tabel 10.

Tabel 10 Concentratie elementen in de regeneratieoplossing na ionenwisseling in een kolom met vlieggas oplossing bij pH 1,0 en 3,0.

Element	Concentratie (mg/kg vlieggas) in de regeneratieoplossing bij	
	pH 1,0	pH 3,0
Li	0,06	0,39
Be	0,00	5,24
Bo	17,60	12,10
Na	1.010.416	1.481.244
Mg	154	38.664
Al	566	407.085
K	64,00	1.544
Ca	48,00	21.767
Sc	0,68	3,86
Ti	292	1.737
V	8,00	1.541
Cr	8,80	570
Mn	12,00	8.438
Fe	32.128	63.464
Co	0,36	1.282
Ni	10,40	4.020
Cu	10.668	177.255
Zn	37,60	188.001
Ga	0,92	86,40
Ge	0,44	92,16
As	0,60	25,34
Se	0,20	39,17
Rb	0,08	2,48
Sr	4,80	1996
Y	0,44	642
Zr	13,20	47,23
Nh	0,80	2,65
Mo	828	380
Ru	0,12	0,33
Pd	0,48	28,80
Ag	19,60	8,64
Cd	1,08	19,01
In	0,06	0,25
Sn	7,60	14,40
Sb	0,44	1,50
Te	0,02	0,14
Cs	0,004	0,14
Ba	8,40	2909
La	1,84	1860
Ce	2,60	1754
Pr	0,28	179
Nd	0,88	660
Sm	0,20	124
Eu	0,05	33,98

Element	Concentratie (mg/kg vlieggas) in de regeneratieoplossing bij	
	pH 1,0	pH 3,0
Gd	0,21	176
Tb	0,01	20,16
Dy	0,12	104
Ho	0,01	21,89
Er	0,06	57,60
Tm	0,01	6,34
Yb	0,05	28,80
Lu	0,01	4,15
Hf	0,31	1,61
Ta	0,01	0,21
W	58,00	8,64
Re	0,02	0,06
Os	0,004	0,02
Ir	0,01	0,03
Pt	1,84	0,20
Tl	0,12	0,17
Pb	132	1927
Bi	494	23,62
Th	1,44	3,69
U	13,60	27,65
Totaal	1.056.026	2.409.950

In Tabel 11 zijn de concentratiefactoren weergegeven voor de 10 doelmetalen. Hieruit wordt afgeleid in welke mate deze metalen opgeconcentreerd worden in het regeneraat ten opzichte van de uitgangsooplossing. Door de onderlinge verhouding tussen de concentraties of de concentratiefactoren te bekijken wordt geconstateerd dat er ook verrijking optreedt, bijvoorbeeld van koper ten opzichte van ijzer.

Tabel 11 Concentratie van de 10 elementen in de regeneratieoplossing na ionenwisseling in een kolom met vlieggas oplossing bij pH 1,0 en 3,0, en de concentratiefactor.

Element [mg/kg vlieggas]	Vliegasooplossing bij		Concentratie in de regeneratieoplossing bij		Concentratiefactor	
	pH 1,0	pH 3,0	pH 1,0	pH 3,0	pH 1,0	pH 3,0
Ag	8,3	5,616	19,6	8,64	2,36	1,54
As	35	18,72	0,6	25,344	0,02	1,35
Co	13,5	10,512	0,36	1.282	0,03	122
Li	12	10,224	0,056	0,392	0,00	0,04
Pd	0,51	0,5328	0,48	28,8	0,94	54,05
W	8	0,075	58	8,64	7,25	115
Cu	1.062	770	10.668	177.255	10,05	230
Ti	2.642	68,4	292	1.737	0,11	25,39
Zn	3.567	3.290	37,6	188.001	0,01	57,15
Fe	81.004	1.627	32.128	63.464	0,40	39,00

Natrium bedraagt ca. 61% van het totaal van de regeneratievloeistof verkregen bij het experiment bij pH 3,0. Andere elementen die in hogere concentratie aanwezig zijn in het regeneraat zijn aluminium, zink, koper, ijzer, magnesium, calcium en mangaan. Opvallend is dat ook andere elementen zoals molybdeen, bismuth, aluminium en titanium worden teruggewonnen bij het experiment met pH van 1,0.

3.3.2.5 Discussie

Het effluent van de kolomproef bevat voor zink, ijzer, kobalt en titanium minder dan 15% van het gehalte in het influent bij pH 3,0. Dit duidt erop dat de aanvankelijk geschatte laadcapaciteit en tijd van uitputting op basis van het evenwicht mogelijk is onderschat.

De verkleuring van het bed naar blauw kan vermoedelijk worden toegeschreven aan de accumulatie van koper aan het hars. Rekening houdend met propstroom evenwichtsgedrag in het hars, kan worden afgeleid dat ongeveer 12 liter vliegias oplossing nodig zou zijn geweest om een doorslag van dit metaal te bereiken.

Van de 64 gemeten elementen in de regeneratieoplossing lijken zink en koper interessant voor terugwinning. Omdat enkele andere elementen zoals natrium, ijzer en aluminium in zeer hoge concentraties aanwezig zijn in de regeneratieoplossingen moeten deze idealiter eerst verwijderd worden, om zink en koper met hogere rendementen beschikbaar te maken. De kolomexperimenten hebben laten zien dat het mogelijk is om de vloeistof te verrijken met koper en zink bijvoorbeeld ten opzichte van ijzer. Dit wordt mede duidelijk door te kijken naar de ijzer – koper verhouding: deze verhouding is 3,0 bij het experiment met pH van 1,0 en wijzigt ten gunste van koper naar 0,36 bij een pH van 3,0. Op basis hiervan lijkt het interessant om verdere verrijking te onderzoeken middels uitvoer van ionenuitwisseling in serie. In algemene zin neemt het potentieel voor terugwinning en het bereiken van hogere zuiverheden voor metalen zoals zink en koper toe zodra de meest voorkomende elementen zoals ijzer zijn verwijderd; dit is mogelijk middels schakeling van ionenwisseling of in combinatie met andere technologieën. Het toevoegen van natrium (door natronloog) kan dat bemoeilijken.

3.3.2.6 Conclusie kolomexperiment ionenwisseling vliegias

- Bij behandeling van de vliegiasoplossing van pH 3,0 is de verwijdering van zink, ijzer, kobalt en titanium uit het influent (pH 3,0) groter dan 85%.
- Bij behandeling van de vliegiasoplossing van pH 1,0 wordt ondermeer voor koper sneller doorslag bereikt dan bij het experiment met pH van 3,0.
- De kolomexperimenten hebben aangetoond dat verrijking van koper en zink ten opzichte van ijzer mogelijk is. Terugwinning van koper en zink wordt echter bemoeilijkt door aanwezigheid van verschillende andere metalen in hogere concentraties, waardoor verwijdering daarvan voorafgaand aan ionenwisseling dan wel ionenwisseling in serie benodigd is voor verdere verrijking. Voor natrium zal dit een uitdaging worden.

3.3.3 Elektro-chemisch

Er is een elektrolyse en een elektrocoagulatie experiment uitgevoerd met de vliegias oplossing.

3.3.3.1 Elektrolyse vlieggas

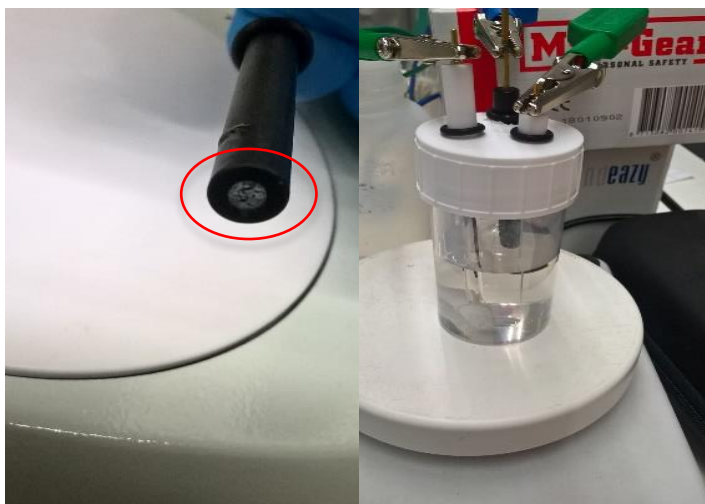
Experiment	Influent	Ontsloten vlieggas	Brijn
Precipitatie direct	X	X	X
Precipitatie in serie		X	
Precipitatie (direct) gevolgd door ionenwisseling		X	
Ionenwisseling: evenwicht	X	X	X
Ionenwisseling: kolom proef		X	
Elektrolyse		X	
Elektrocoagulatie		X	

Gericht op de scheiding van koper en zink is elektrolyse bij een constante spanning van respectievelijk -0,7 V en -1,1 V toegepast, omdat dit de reductiepotentialen zijn voor respectievelijk koper en zink. Uit de resultaten (Tabel 12) blijkt dat de depositie van koper en zink na één uur bij een ingestelde spanning van -0,7 V en -1,1 V te verwaarlozen is en de verandering in gewicht van de werkelektrode in beide situaties slechts 0,2 mg bedraagt. Dit is het gevolg van de depositie van voornamelijk wolfram, titanium en ijzer zoals kan worden afgeleid uit Tabel 12. Wolfram, titanium en ijzer zijn met respectievelijk 82%, 68% en 48% verwijderd. De andere gemeten metalen, waaronder koper en zink, hebben vergelijkbare concentraties als het referentiemonster. De kleine verschillen kunnen worden toegeschreven aan de standaarddeviatie van de analyse van metalen met de ICP-MS. Hieruit kan worden afgeleid dat de gehanteerde elektrolyse-tijd en het oppervlak van de werkelektrode niet voldoende was voor het reduceren van koper en zink.

Tabel 12 Concentratie 10 doelmetalen na electrolyse van de vlieggas oplossing bij pH 3,0, bij een constante spanning van -0.7 V en -1.1 V.

Element (µg/l)	Vlieggas oplossing pH 3,0 (referentie)	-0.7 V	-1.1 V
Ag	29	31	30
As	130	130	135
Co	59	60	60
Li	56	56	56
Pd	2,8	3,1	3,1
W	1,2	0,22	0,18
Ti	57	18	17
Cu	4.455	4.455	4.500
Zn	8.945	8.945	9.000
Fe	1.395	750	690

De lichtkleurige depositie is in Figuur 21 te zien op de zwarte elektrode (in de rode cirkel).



Figuur 21 Neerslag van metalen in de glasachtige koolstofelektrode na elektrolyse (in rode cirkel).

3.3.3.2 Elektrocoagulatie vliegias

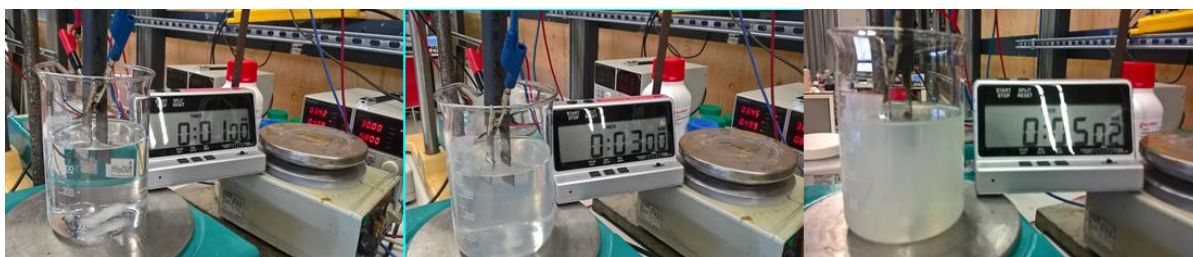
Experiment	Influent	Ontsloten vliegias	Brijn
Precipitatie direct	X	X	X
Precipitatie in serie		X	
Precipitatie (direct) gevolgd door ionenwisseling		X	
Ionenwisseling: evenwicht	X	X	X
Ionenwisseling: kolom proef		X	
Elektrolyse		X	
Elektrocoagulatie		X	

De resultaten van het elektrocoagulatie experiment zijn weergegeven in Tabel 13. Er is duidelijk waargenomen dat zich na 3 minuten (witte) neerslag vormt bij een stroomsterkte van ongeveer $0,042 \text{ A/cm}^2$ (zie ook Figuur 22).

Van de 10 doelmetalen worden ijzer, titanium, wolfram en palladium het best verwijderd uit de vliegiasoplossing. De verwijderingsrendementen zijn respectievelijk 98%, 98%, 70% en 48%. Voor de andere metalen zijn verwijderingsrendementen lager dan 18%. De laagste verwijderingsrendementen zijn gemeten voor arseen, zink en koper, met respectievelijk 8%, 6% en 0%.

Tabel 13 Concentratie 10 doelmetalen voor en na elektrocoagulatie met vliegiasoplossing bij pH 3,0.

Element (µg/l)	Vliegias oplossing pH 3,0	Elektrocoagulatie pH 3,0	Verwijdering (%)
Ag	54,6	45	18%
As	182	185	0%
Co	102,2	87	15%
Li	99,4	85	14%
Pd	5,18	2,7	48%
W	0,728	0,22	70%
Cu	7.490	6.895	8%
Ti	665	12	98%
Zn	31.983	30.045	6%
Fe	15.820	245	98%



Figuur 22 Elektrocoagulatie na 1, 3 en 5 minuten bij een stroom toevoer van 0,5 A en 3,40-3,45 V.

3.3.3.3 Discussie

Het feit dat noch koper noch zink uit de oplossing is verwijderd, geeft aan dat de gehanteerde elektrolyse-tijd niet voldoende is en dat het kleine oppervlak van de glasachtige koolstofelektrode de depositie/reductie van deze metalen niet bevordert. Een bulkelektrolyse-experiment (met gecontroleerd potentiaal) met werkelektroden met een groter oppervlak biedt meer mogelijkheden voor het optreden van reacties en dus een snellere depositie van metalen uit de oplossing en een verhoogde elektrolysesnelheid. Een netvormige werkelektrode van glasachtig koolstof (RVC) kan hiervoor een oplossing zijn en het wordt aanbevolen om deze bij toekomstige experimenten te gebruiken (het RVC-oppervlak is dan 10,5 cm², in plaats van 0,7 cm² zoals nu gebruikt). Nader onderzoek is nodig om de elektrolysecel te optimaliseren en op basis van cyclische voltametrie-resultaten te bepalen welke metalen op deze wijze eenvoudig verwijderd kunnen worden.

De resultaten van de elektrocoagulatie zijn tot op zekere hoogte in overeenstemming met de waarnemingen van de elektrolyse-experimenten, waarbij ijzer, titanium en wolfram de metalen zijn met de grootste verwijdering door een constante spanning aan te leggen. Het spanningsbereik waargenomen bij een constante stroom van 0,5 A gedurende de test van 5 minuten was ongeveer 3,40 - 3,45 V.

De verwijdering van koper en zink zijn lager dan verwacht. Hierboven zijn aanpassingen van de elektrochemische set-up beschreven om deze verwijdering te verbeteren. Echter, het achterblijven van koper en zink in de vloeistoffase biedt ook mogelijkheden voor verrijking doordat andere metalen wel elektrochemisch neergeslagen worden.

3.3.3.4 Conclusie elektrochemisch vliegias

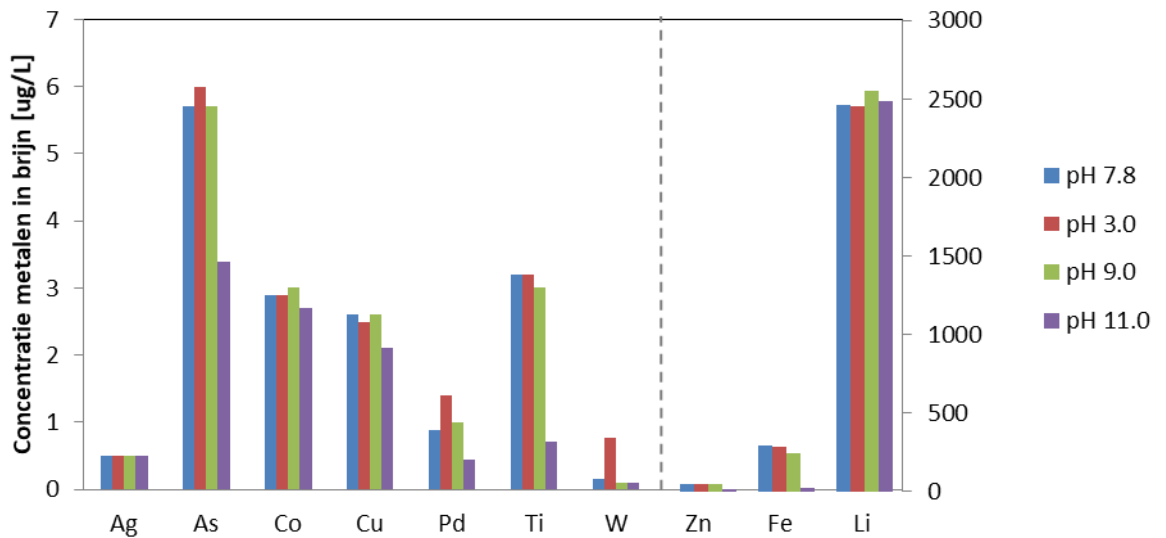
- Door afzetting op de werkelektrode bij elektrolyse zijn van de 10 doelmetalen met name wolfram, titanium en ijzer verwijderd uit de vliegiasoplossing.
- Het oppervlak van de elektrode was te klein om in 1 uur tijd door elektrolyse bij pH 3,0 de concentratie koper en zink te verlagen. De werkelektrode heeft hiervoor een veel groter oppervlak nodig, naast optimalisatie van de tijdsduur van de spanningstoevoer.
- Met elektrocoagulatie zijn ijzer, titanium, wolfram en palladium verwijderd met een rendement van respectievelijk 98%, 98%, 70% en 48%. Het verwijderingsrendement voor koper en zink is zeer beperkt.

3.4 Brijn

3.4.1 Resultaten precipitatie brijn

Experiment	Influent	Ontsloten vliegias	Brijn
Precipitatie direct	X	X	X
Precipitatie in serie		X	
Precipitatie (direct) gevolgd door ionenwisseling		X	
Ionenwisseling: evenwicht	X	X	X
Ionenwisseling: kolom proef		X	
Elektrolyse		X	
Elektrocoagulatie		X	

De meetresultaten van de precipitatie experimenten met brijn (RO-concentraat) zijn weergegeven in Figuur 23. Het onbehandelde brijn heeft een pH van 7,8.



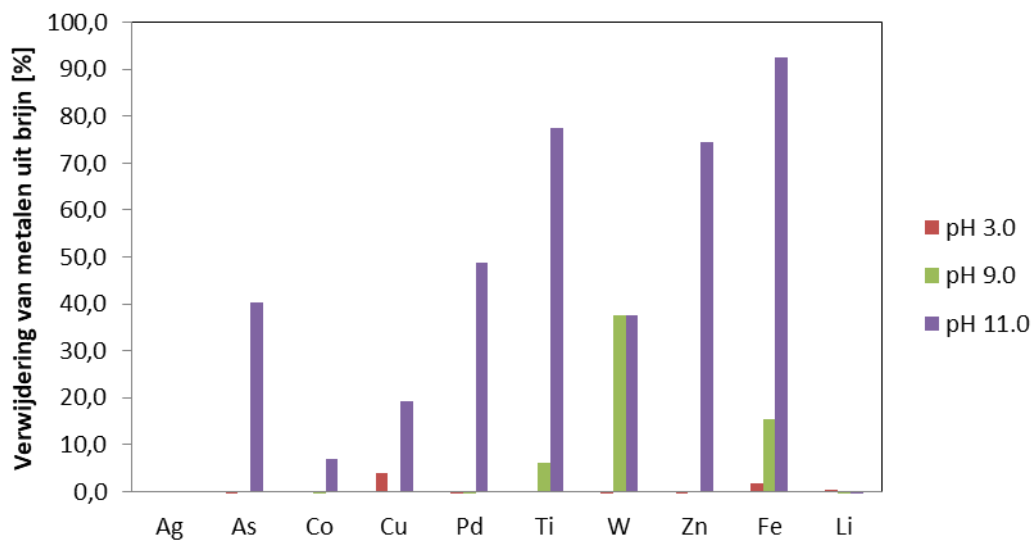
Figuur 23 Concentratie metalen in brijn bij verschillende pH's. De metalen Ag - W zijn op de linker as uitgezet. De metalen Zn - Li zijn op de rechter as uitgezet.

Uit de analyseresultaten (Figuur 23) blijkt dat de brijn, als ook de bovenstaande vloeistof bij de verschillende pH's van de precipitatie experimenten (Figuur 24), een hoge concentratie lithium bevat van bijna 2.500 µg/l.

Na lithium zijn ijzer en zink het meest aanwezig. De initiële brijn bevat circa 290 µg/l ijzer en 47 µg/l zink. De overige geanalyseerde doelmetalen zijn in concentraties aanwezig van minder dan 6,0 µg/l.

Door neerslagvorming bij lage pH (3,0) worden slechts geringe hoeveelheden koper, ijzer en lithium verwijderd (resp. 3,8%, 1,7% en 0,4%, zie Figuur 24). Bij pH 9,0 is een verwijdering van wolfram van 37,5% behaald met precipitatie. De verwijdering van ijzer en titanium in dit experiment zijn gering (resp. 15,5 en 6,3%).

Bij hoge pH (11,0) heeft zich een grote hoeveelheid neerslag gevormd. Hierbij is voor ijzer, titanium en zink een hoog verwijderingspercentage behaald (meer dan 70%, en voor ijzer zelfs meer dan 90%). Daarnaast wordt palladium, arseen en wolfram hier ook meer dan 35% is verwijderd.



Figuur 24 Verwijdering van metalen uit brijn m.b.v. precipitatie bij verschillende pH, ten opzichte van het gehalte in RO voedingswater.

3.4.1.1 Discussie

Door de zuurgraad van het RO concentraat te verlagen naar pH 3,0 ontstaat een neerslag, waarmee nauwelijks (<5%) metalen worden verwijderd. Als de pH echter verhoogd wordt tot pH 9,0 dan vormt zich een neerslag welke bijna 40% van het aanwezige wolfram bevat, en daarnaast geringe hoeveelheden ijzer (16%) en titanium (6%). Wordt de zuurgraad verder verhoogd tot pH 11,0 dan wordt meer dan 90% van het aanwezige ijzer afgescheiden met de neerslag, daarnaast wordt titanium en zink aanzienlijk verwijderd (70%) en is de verwijdering van palladium, arseen en wolfram redelijk (>35%).

Hieruit blijkt dat het mogelijk is om met precipitatie een geconcentreerde waterstroom te ontdoen van een groot aandeel van de aanwezige onderzochte doelmetalen, met name ijzer, titanium en zink. Als de RWZI van de toekomst als eerste zuiveringsstap een membraanstap zal bevatten dan is het mogelijk om op het concentraat precipitatie toe te passen om daarmee zowel het water op te schonen van een aantal metalen en tevens een neerslag te creëren welke het terugwinnen van de metalen (bijvoorbeeld ijzer) mogelijk maakt.

Hierbij dient te worden opgemerkt dat het volume van de betreffende stroom na membraanfiltratie weliswaar kleiner is, wat een gunstig effect kan hebben op investeringskosten (CAPEX), echter de benodigde hoeveelheid chemicaliën om de pH wijziging te bewerkstelligen blijft nagenoeg gelijk. Bij toepassing van membraanfiltratie op het influent zal de buffercapaciteit namelijk nagenoeg volledig in de ingedikte waterstroom blijven. Er kan wat koolstofdioxide meegaan, wellicht zal er wat spontane scaling optreden, maar de verwachting is dat een groot deel van het waterstofcarbonaat zal ophopen in het ingedikte influent, wat voor een belangrijk deel bepalend is bij pH verandering.

3.4.1.2 Conclusie precipitatie brijn

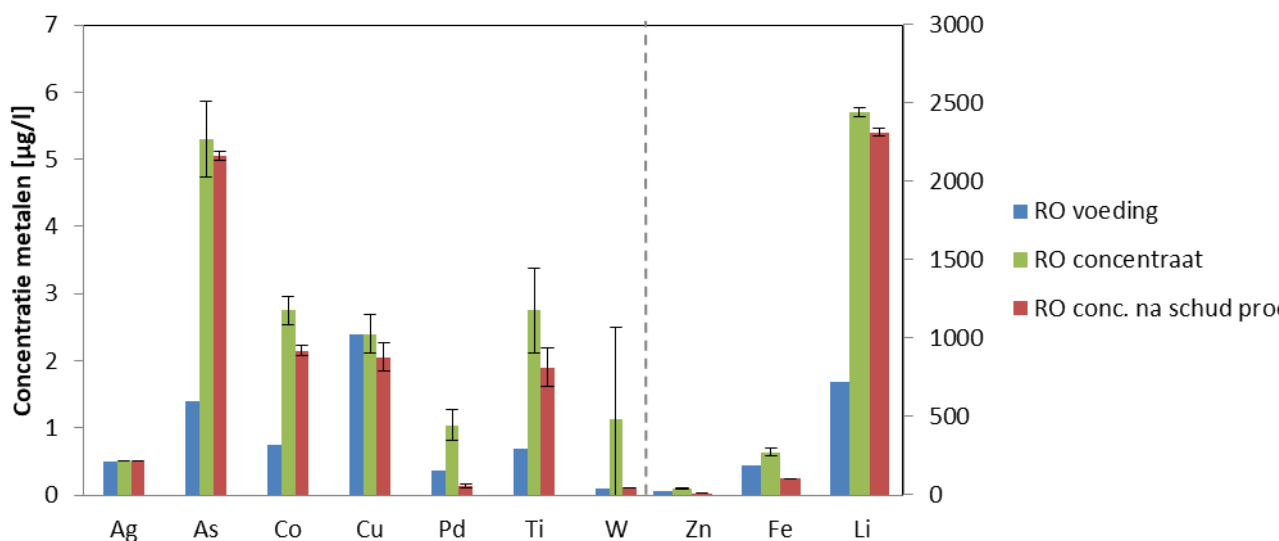
- Precipitatie door (sterke) verhoging van de zuurgraad (tot pH 9-11) leidt tot een neerslag waarin van de geanalyseerde 10 doelmetalen met name ijzer, titanium en zink dominant aanwezig zijn. Hiermee wordt dit water gereinigd en kunnen deze metalen beschikbaar komen voor hergebruik.

3.4.1 Resultaten ionenwisseling brijn

Experiment	Influent	Ontsloten vlieggas	Brijn
Precipitatie direct	X	X	X
Precipitatie in serie		X	
Precipitatie (direct) gevolgd door ionenwisseling		X	
Ionenwisseling: schudproeven	X	X	X
Ionenwisseling: kolom proef		X	
Elektrolyse		X	
Elektrocoagulatie		X	

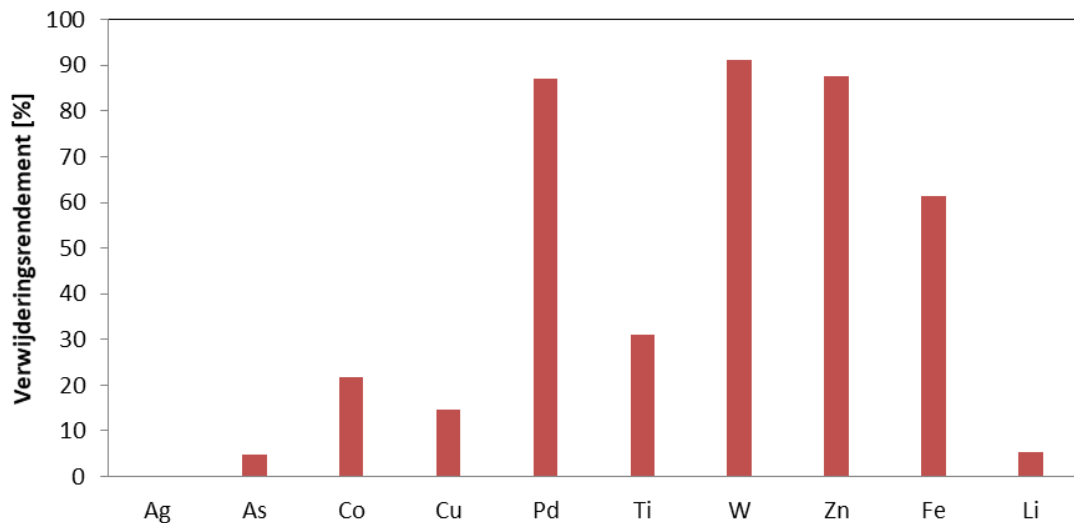
De analyseresultaten van de schudproef met brijn en TP-207 hars in de natriumvorm zijn weergegeven in Figuur 25 en Tabel 31 in Bijlage IX. In dezelfde grafiek zijn tevens de meetresultaten opgenomen voor het voedingswater van de omgekeerde osmose installatie (RO voeding).

Lithium is het meest voorkomend metaal in de brijn (RO concentraat), het wordt met circa 70% opgeconcentreerd in de RO installatie (Figuur 25). Lithium wordt daarentegen nauwelijks (<10%) verwijderd door het gebruik van het genoemde hars bij de neutrale pH van de brijn (Figuur 26).



Figuur 25 Concentratie metalen in RO voeding, RO concentraat (brijn) en RO concentraat behandeld met 5 ml TP-207 in de natriumvorm.

Uit Figuur 26 blijkt dat bijna 88% en 61% van het zink en ijzer zijn uitgewisseld met natrium uit het hars. Het verwijderingspercentage voor wolfram is buiten beschouwing gelaten omdat de standaarddeviatie voor dit metaal erg groot is. Ook palladium wordt in hoge mate verwijderd. De andere geanalyseerde metalen zijn allen uitgewisseld voor minder dan 35%.



Figuur 26 Verwijderingsrendement doelmetalen uit brijn met TP-207 hars in de mono natriumvorm.

3.4.1.1 Discussie

Circa 88% van het zink en 61% van het ijzer in de brijn kan met ionenwisseling bij neutrale pH uitgewisseld worden tegen natrium. Lithium is van de 10 gemeten doelmetalen het meest voorkomende metaal en wordt nauwelijks uitgewisseld. Voor koper is het verwijderingspercentage lager dan 20%.

De standaarddeviatie voor het bepalen van wolfram in de brijn is groot. Een duidelijke reden hiervoor is niet gevonden, maar mogelijk is er sprake geweest van vervuiling van de kolom in de ICP-MS.

3.4.1.2 Conclusie ionenwisseling brijn

- Met ionenwisseling bij neutrale zuurgraad kan bijna 90% van het aanwezige zink en 60% van het ijzer verwijderd worden uit de brijn.

4 Terugwinpotentie

4.1 Inleiding

In dit hoofdstuk worden de verschillende experimenten allereerst per onderzochte stroom (influent, vliegas en brijn) vergeleken. In lijn met de doelstelling van het onderzoek richten we ons daarbij in eerste instantie op het verwijderen en mogelijk terugwinnen van koper (Cu), zink (Zn), zilver (Ag), titanium (Ti), palladium (Pd), ijzer (Fe), goud (Au), wolfram (W), lithium (Li), kobalt (Co) en arseen (As).

Door de uitkomsten vervolgens te combineren zijn enkele scenario's ontwikkeld waarmee zo goed mogelijk aan de doelstelling van dit project voldaan zou kunnen worden, namelijk verwijderen en/of terugwinnen van een of meerdere doelmetalen uit het influent van een rioolwaterzuiveringsinrichting, membraanconcentraat en/of vliegas.

4.2 Influent

Om het influent (deels) te schonen van bovengenoemde doelmetalen, en de verwijderde metalen mogelijk beschikbaar te krijgen voor hergebruik, dienen de metalen in een beschikbare vorm aanwezig te zijn, wat normaliter gemaximeerd wordt door aanzuren. Zowel (directe) precipitatie als ionenwisseling bij verschillende pH's is onderzocht. Met beide technologieën is aangetoond dat metalen verwijderd kunnen worden.

In de experimenten met influent is het hoogste verwijderingsrendement behaald voor lithium met ionenwisseling (mono natriumvorm), namelijk 92%. Ook voor andere doelmetalen als titanium (83%), ijzer (78%), zilver (56%) en koper (40%) zijn hogere verwijderingsrendementen behaald met ionenwisseling dan met directe precipitatie, waarbij voor zink, koper en ijzer een verwijdering <37% is gevonden. Bovendien zijn deze verwijderingspercentages voor precipitatie verkregen bij verschillende zuurgraden, namelijk bij pH 3, pH 9 of pH 11, waardoor in meerdere stappen chemicaliën (zuur/base) toegevoegd moeten worden om deze rendementen te behalen. Het gebruik van chemicaliën varieerde van 9,6 L/m³ influent zoutzuur (34% om de zuurgraad tot pH 3,0 te reduceren) tot 13,5 L/m³ natriumhydroxide (1,0 M tot pH 11 te verhogen). Voor het opschonen van het influent is van de onderzochte technologieën ionenwisseling de meest geschikte gebleken.

Verwijdering en terugwinning van lithium met ionenwisseling uit het influent is interessant in verband met de waarde van dit metaal (zie ook paragraaf 4.4). Uit eerder onderzoek is gebleken dat lithium in opgeloste vorm nauwelijks wordt verwijderd in een RWZI waardoor het in vergelijkbare hoeveelheden in het effluent van de RWZI aanwezig is. Daarom zou verwijdering van lithium met ionenwisseling ook op het schonere effluent plaats kunnen vinden. Verwijdering en terugwinning van ijzer heeft potentie met ionenwisseling en zou vanuit circulair economisch oogpunt interessant zijn aangezien ijzerzouten vaak als coagulant op RWZI's wordt toegepast.

Uit eerder onderzoek (KWR2018.019) is gebleken dat het influent van de RWZI Amersfoort gemiddeld 92 µg/l koper bevatte en het afgevoerde zuiverings-slib circa 331 mg koper per kg droge stof. Dit is een verhouding van 0,28 (met eenheid [g droge stof/L influent]). Het onbehandelde influent van de RWZI Amersfoort gemeten in dit

onderzoek bevat 42 µg/l koper. Door behandeling met ionenwisseling met TP-2017 hars is een verwijderingsrendement van 40% behaald, deze verwijdering is echter niet geoptimaliseerd. Uitgaande van dit verwijderingsrendement en de bovenstaande verhouding kan verwacht worden:

- dat het af te voeren slib circa 200 mg/kg droge stof aan koper zal bevatten indien het influent de eerder gevonden 92 µg/l koper bevat. Dit is nog ruim boven de norm (< 75 mg/kg droge stof) uit het Besluit gebruik meststoffen (Bgm) en de criteria voor het gebruik van zuiverings-slib in de Nederlandse landbouw zoals opgenomen in het Uitvoeringsbesluit meststoffenwet (Ubm) (KWR2018.019).
- dat het af te voeren slib circa 90 mg/kg droge stof aan koper zal bevatten indien het influent de recenter gemeten 42 µg/l koper bevat. Die waarde is nog steeds hoger dan de genoemde Ubm norm maar komt daar dicht bij in buurt.

Voor zink kan met eenzelfde redenering afgeleid worden:

Uit eerder onderzoek (KWR2018.019) is gebleken dat het influent van de RWZI Amersfoort destijds gemiddeld 251 µg/l Zn bevatte en het afgevoerde zuiverings-slib circa 1305 mg Zn per kg droge stof. Dit is een verhouding van 0,192. Het onbehandelde influent van de RWZI Amersfoort gemeten in dit onderzoek bevat 170 µg Zn/l en door behandeling met ionenwisseling met TP-2017 hars is een verwijderingsrendement behaald van 56%, maar deze verwijdering is niet geoptimaliseerd. Door uit te gaan van dit verwijderingsrendement en de bovenstaande verhouding, kan verwacht worden dat het af te voeren slib circa 400 mg Zn per kg droge stof zal bevatten. Dit is nog boven de norm van 300 mg Zn/kg droge stof uit het Besluit gebruik meststoffen en de criteria voor het gebruik van zuiverings-slib in de Nederlandse landbouw zoals opgenomen in het Uitvoeringsbesluit meststoffenwet (Ubm) (KWR2018.019).

Op basis van deze redenering kan afgeleid worden dat het met slechts de inzet van ionenwisseling onder de geteste condities het niet lukt om het af te voeren zuiverings-slib aan de richtwaarden te laten voldoen voor inzet in de Nederlandse landbouw. Echter met onderzoek naar een combinatie van harsen en/of optimalisatie van de condities van het gebruikte hars zou het influent, en daarmee het slib, verder opgeschoond kunnen worden dan in de huidige experimenten is aangetoond. In dat onderzoek kan ook verder bekeken worden of koper en zink dan terugwinbaar zouden zijn.

4.3 Vliegias

Om alle in vliegias aanwezige metalen beschikbaar te maken voor hergebruik, is vliegias eerst opgelost in sterk zuur. Door de zo verkregen vliegiasoplossing (pH 1,0) met natronloog (direct) naar pH 5,0 te brengen vormt zich een neerslag waarin zich alle titanium, een groot deel van het ijzer (95%), zink en koper (beide bijna 90%) en aanzienlijke hoeveelheden arseen en palladium (> 60%) bevindt. De overige doelmetalen worden hier voor 30 – 50% neergeslagen. Hiermee is het principe van verrijking door precipitatie aangetoond.

Vergelijkbare verwijderingsrendementen, bijvoorbeeld voor koper (86%) en zink (89%), zijn behaald door precipitatie in serie (tot pH 5) waarbij de pH stapsgewijs werd verhoogd en tussentijds gevormde neerslag werd verwijderd. Daarbij blijkt dat de samenstelling van de neerslagen verkregen bij oplopende pH verschilt, ook voor de overige elementen naast de 10 doelmetalen. De neerslag verkregen bij pH 1,5 bevat verhoudingsgewijs veel titanium, arseen, lood, bismut, molybdeen, tin, goud en wolfrum, terwijl de neerslag verkregen bij pH 5,0 relatief veel kobalt, nikkel,

strontium, koper, zink, mangaan en chroom bevat. Dit toont het principe van het selectief neerslaan aan door variatie van de pH middels toevoeging van natronloog. Zodoende kunnen verschillende stromen geproduceerd worden die mogelijk geschikt zijn voor het terugwinnen van bepaalde metalen.

De resultaten toonden aan dat het mogelijk is om sommige metalen uit de oplossing effectief terug te winnen in de vorm van een precipitaat gevormd bij een verschillende zuurgraad. Afhankelijk van het metaal (metalen) dat teruggewonnen moet worden, kan chemische precipitatie in serie een interessante technologie zijn om nader te onderzoeken.

De aanbeveling voor verder onderzoek is om te focussen op het type metaalvorm (bijv. hydroxide, oxiden, nul valent) die het potentieel voor terugwinning, verhandelbaarheid en circulaire economie van de beoogde metalen zullen vergroten. Een neerslagproces gecombineerd met andere technologieën moet het terugwinnen en de zuiverheid van metalen optimaliseren, en het gebruik van chemicaliën minimaliseren (i.v.m. de operationele kosten). Ionenuitwisseling en elektrochemische precipitatie zijn technologieën die vermoedelijk specifiek zijn in het selectief scheiden van de metalen voor hergebruik.

Door precipitatie te combineren met ionenwisseling wordt een hoge koperverwijdering (> 99%) bereikt. De hoge selectiviteit voor koper blijkt onafhankelijk te zijn van de harsvorm bij een pH van 3,0. Voor zink werd een verwijdering van 99% bereikt met de hars in natriumvorm terwijl met hars in de waterstofvorm ijzer voor 99% werd verwijderd. Hieruit wordt duidelijk dat het terugwinnen van metalen met ionenwisseling afhankelijk is van de vorm waarin het hars wordt toegepast, en waarmee sturing op verrijking van de regeneratie-oplossingen voor bepaalde metalen mogelijk is.

Terugwinning van zink en koper uit de regeneratievloeistof van ionenwisseling lijkt veelbelovend. De kolom experimenten met ionenwisseling en de analyse van het regeneraat hebben aangetoond dat verrijking van koper en zink ten opzichte van ijzer mogelijk is. Terugwinning van koper en zink wordt echter bemoeilijkt door aanwezigheid van verschillende andere metalen in hogere concentraties, waardoor verwijdering daarvan voorafgaand aan ionenwisseling dan wel ionenwisseling in serie benodigd is voor verdere verrijking. Daarnaast bevat het regeneraat relatief hoge concentraties van de zeldzame aardmetalen zoals yttrium, lanthaan, cerium, en neodymium in vergelijking tot de concentraties in biosolids zoals slib (2019 WERF Recovery of rare earth elements from wastewater). Zelfs zonder optimalisatie van de ionenwisseling zijn in dit onderzoek bij een lage pH van 1,0 boven verwachting goede resultaten behaald voor bijvoorbeeld ijzer (46%), ondanks de lage pH (verwacht werd dat de uitwisseling bij zulke lage pH waarden beperkt zou zijn omdat de operatie pH in het bereik van de regeneratie pH zit. Bij een pH van 3,0 is ionenwisseling met de TP-207 hars effectief gebleken voor verwijdering van koper, zink, kobalt, titanium en ijzer. Ondanks het feit dat geen testen zijn uitgevoerd met ionenwisseling in serie, laten de resultaten potentie zien bij verschillende pH waarden om vloeistoffen te verrijken met bepaalde metalen middels regeneratie, zeker als daarbij geschakeld wordt met harsen met verschillende affiniteiten. Voor de geteste ionenwisseling is een pH van 3,0 de beste optie om koper en zink terug te winnen; hierbij worden ook zeldzame aardmetalen tot een factor van 2000 opgeconcentreerd in het regeneraat.

Door elektrocoagulatie en elektrolyse zijn met name de doelmetalen ijzer (98%), titanium (98%) en wolfram (70%) te verwijderen uit de vliegiasoplossing bij een pH van

3,0. Voor koper en zink is de verwijdering zeer beperkt (respectievelijk 8 en 6%). Deze optie lijkt interessant omdat er veel ijzer wordt verwijderd terwijl relatief veel koper en zink in oplossing blijft (verrijking van koper/zink t.o.v. ijzer). Wellicht kan koper en zink vervolgens met ionenwisseling (TP-207 hars) uit de vloeistof verwijderd (en teruggewonnen) worden.

Om de effectiviteit van elektrolyse voor het verwijderen van (doel)metalen te bepalen voor de vliegiasoplossing is nader onderzoek nodig. Inzetten op een specifiek reductiepotentiaal voor bijvoorbeeld koper en zink lijkt een optie voor het opwaarderen van vloeistoffen die reeds verrijkt zijn met deze metalen in plaats van de elektrochemische stap vooraan in het proces te zetten.

In algemene zin geldt dat toepassing van ionenwisseling tot een gerichtere opconcentratie of verrijking kan leiden in vergelijking met precipitatie omdat de metalen in het geval van precipitatie worden “verdund” door de toegevoegde metalen terwijl deze bij ionenwisseling uitgewisseld worden tegen een ander ion.

4.4 Brijn (RO concentraat)

Om met behulp van precipitatie metalen effectief te verwijderen uit brijn is een hoge pH noodzakelijk (ca. 9 – 11). Door de neerslagvorming is voor ijzer, titanium en zink een verwijderingspercentage te behalen van meer dan 70%, voor ijzer zelfs groter dan 90%. Tegelijkertijd worden ook andere doelmetalen (palladium, arseen, wolfram) redelijk verwijderd (>35%). Door de neerslag af te scheiden komen deze metalen potentieel beschikbaar voor terugwinning.

Als ionenwisseling wordt toegepast op het concentraat van een RO-installatie dan kan bij neutrale zuurgraad bijna 90% van het aanwezige zink, 60% van het ijzer en minder dan 20% koper uitgewisseld worden.

Het verwijderingsrendement voor zink en ijzer is voor beide technologieën enigszins vergelijkbaar (60-90%), net als voor koper (ca 20%). Voor andere doelmetalen zoals arseen en titanium is (directe) precipitatie effectiever, en voor kobalt en palladium is ionenwisseling effectiever. De geschiktheid van de technologie is afhankelijk van het doelmetaal(/metalen) waarop gericht wordt. Ionenwisseling kan bij neutrale zuurgraad worden toegepast.

Bij deze brijnexperimenten, maar ook bij de vliegiasexperimenten, is vastgesteld dat lithium lastig te verwijderen is, zowel met precipitatie als met ionenwisseling; de verwijdering van lithium met ionenwisseling uit influent was echter goed. Desondanks zou het in geval van deze brijn interessant zijn om lithiumverwijdering nader te onderzoeken vanwege de hoge concentratie van 2.500 µg/l. Interesse in hernieuwbare energie technologie (zoals elektrische auto's, zonnepanelen en windturbines) vergroten de vraag naar lithium en kobalt. In de komende decennia worden tekorten verwacht. Omdat recycling van lithium en kobalt beperkt is, is het interessant om terugwinning uit brijnoplossingen, vliegias of uit andere stromen zoals influent nader te onderzoeken om de voorspelde tekorten te beperken en zo bij te dragen aan de energietransitie.

4.5 Effectiviteit technologie and potentiële terugwinning

Een kwalitatief overzicht van toegepaste technologieën en condities op de verschillende stofstromen toont een samenvatting van de mogelijkheden (Tabel 14).

Tabel 14 Effectiviteit van de geteste technologieën. N.D. = niet bepaald.

	PRE (direct) ^a	PRE (serie) ^b	PRE(direct) + IEX ^c	IEX ^d	ELE ^e	EC ^f	Highlights
Influent	+	N.D	N.D	++	N.D	N.D	^a Direct precipitation achieved removal of Zn, Cu and Fe <37% at pH 11.0. High removal of Ti (70%) at pH 9.0 and concentration of Cu and Zn of about 2-3 mg/L in precipitate. ^d High removal of Li 92%, Ti 83%, Fe 78%, Cu 40% with TP-207 in the monosodium form.
Vlieggas	+	+	++	++	-	+	^a Direct precipitation to pH 5.0 achieved >85% removal of Cu and Zn, and Fe (95%) ^b Cu (86%) and Zn (89%) removal were achieved, but provides more opportunity for recovery of other metals (e.g. Ti, Au at pH 1,5) ^c Cu removal was >99% at pH 3,0. Na ⁺ form of the resin promotes higher recovery from the 68 elements, including Zn (99%). 99% of Fe was removed with H ⁺ resin form. ^d High removal of Cu and Zn. High removal of the 68 elements depending of the form of the resin (H ⁺ or Na ⁺) ^e Limited removal of Cu and Zn under their reduction potential, more enriched stream necessary to increase. But as such iron and other are removed from supernatant, which is enriched in Cu and Zn. ^f High removal of Fe (98%), Ti (98%) and W (70%). Low removal of Cu(8%) and Zn(6%) at pH 3,0.
Brijn	+	N.D	N.D	++	N.D	N.D	^a High removal (>70%) at high pH of Fe, Ti and Zn. ^d Removal of Zn(90%), Fe (60%) and Cu (<20%).

Op basis van de positiever resultaten met precipitatie en ionenwisseling, en richtend op de 10 doelmetalen, is in Tabel 15 een schatting gegeven van de metaal hoeveelheden die de verschillende stromen (influent en vlieggas) kunnen opleveren. Deze schatting is gebaseerd op het influent van RWZI Amersfoort (315.000 IE of bijna 40.000 m³/dag) en een vlieggasproductie (HVC en SNB) van ca. 60 kton/jaar (Ref. KWR2016.021).

Tabel 15 Potentie van de totale metaalterugwinning gebaseerd op de RWZI Amersfoort (influent) of de vlieggasproductie in Nederland van HVC plus SNB. Alle waarden in kg/jaar.

Influent	PRE (direct)				IEX	
	Influent	pH 3.0 [P]	pH 9.0 [P]	pH 11.0 [P]	Influent	IEX (Na ⁺)
Ag	15	<15	<15	<15	34	19
As	15	<15	<15	<15	22	2
Co	6	<6	<6	<6	7	1
Pd	7	<7	<7	<7	194	179
Ti	29	<7	<7	16	7	<20
W	7	<7	<7	<7	7	<20
Li	202	<7	<7	<7	88	<236
Cu	620	179	149	149	725	291
Zn	2541	130	224	359	1345	747
Fe	6801	433	538	2541	5941	4222
Vlieggas	PRE(direct)			PRE (serie)		
	Vlieggas	pH 3.0 [P]	pH 5.0 [P]	pH 1.5 [P]	pH 3.0 [P]	pH 5.0 [P]
Ag	600	138	168	60	72	174
As	2940	2190	2640	252	840	768
Co	840	240	474	24	108	606
Pd	17	6051030	26	30	30	0
Ti	171600	202320	202380	55200	103800	12330
W	96	44310	228	66	120	0
Li	660	20700	168	30	72	96
Cu	90300	20700	82080	1140	9900	78000
Zn	229200	44310	208320	2760	19800	204000
Fe	5300400	6051030	5984760	1257600	3404700	627000
Vlieggas	PRE(direct)+IEX				IEX	
	PRE (pH 3.0)	pH 3.0 H ⁺ vorm	pH 3.0 Na ⁺ vorm	IEX pH 1 H ⁺ vorm	IEX pH 3,0 H ⁺ vorm	
Ag	26	0	0	72	90,96	
As	132	0	0	0	0	
Co	37	378	438	120	588,72	
Pd	1	0	8	60	91,44	
Ti	15564	2755	2306	2,4	18,768	
W	48	3	2	150	2,9928	
Li	2940	600	1500	3930	46213,8	
Cu	3159	32024	32053	51090	3816	
Zn	7695	121604	137015	0	187660,8	
Fe	479241	67549	56352	2667000	91842	

Wanneer verder gefocust wordt op koper en zink dan wordt duidelijk dat de potentie van ionenwisseling (in kg/jaar) het hoogst is, zowel voor terugwinning uit influent en vlieggas, vooral bij gebruik van de TP-207 hars in de natriumvorm. Directe precipitatie tot een pH van 5,0 levert ook een hoge opbrengst van deze metalen, maar de kosteneffectiviteit van het toevoegen van chemicaliën voor precipitatie en de vermarkting van het precipitaat dient in overweging genomen te worden. De opbrengst bij ionenwisseling toegepast op vlieggas is bepaald op basis van het regeneraat dat uit

het kolomexperiment is verkregen, en waarbij een verrijking van koper en zink werd waargenomen.

Kijkend naar de mogelijke opbrengsten die behaald kunnen worden met terugwinning van koper en zink (Tabel 16) dan blijkt dat de behaalde concentratiefactor met ionenwisseling toegepast op vliegasoplossing met een pH van 3,0 tot de hoogste waarde kan leiden. Ionenwisseling toegepast op het influent bij neutrale pH kan ook hogere opbrengsten geven voor koper en zink. Operationele kosten (hars, chemicaliën) en kapitaalkosten voor downstream processing zijn echter niet verwerkt in dit overzicht.

Tabel 16 Mogelijke opbrengsten (exclusief proceskosten) van koper en zink terugwinning met verschillende technologieën, voor RWZI Amersfoort resp. vliegasproductie HVC en SNB . Gebaseerd op gemiddelde waarde voor koper van 4,5-9,9 €/kg en zink van 1,45-2,4 €/kg (KWR.2016.021). Alle waarden in €/jaar.

Influent	PRE (direct)				IEX	
	Influent	pH 3.0 [P]	pH 9.0 [P]	pH 11.0 [P]	Influent	IEX (Na ⁺)
Cu	€ 4.466	€ 1.291	€ 1.076	€ 1.076	€ 5.219	€ 2.099
Zn	€ 4.904	€ 251	€ 433	€ 692	€ 2.596	€ 1.442
Vliegas	PRE(direct)			PRE (serie)		
	Fly-ash	pH 3.0 [P]	pH 5.0 [P]	pH 1.5 [P]	pH 3.0 [P]	pH 5.0 [P]
Cu	€ 650.160	€ 149.040	€ 590.976	€ 8.208	€ 71.280	€ 561.600
Zn	€ 442.356	€ 85.518	€ 402.058	€ 5.327	€ 38.214	€ 393.720
Vliegas	PRE(direct)+IEX			IEX		
	PRE (pH 3.0)	pH 3.0 H ⁺ vorm	pH 3.0 Na ⁺ vorm	IEX pH 1.0 H ⁺ vorm	IEX pH 3.0 H ⁺ vorm*	
Cu	€ 22.745	€ 230.573	€ 230.784	€ 367.848	€ 27.475	
Zn	€ 14.851	€ 234.696	€ 264.438	€ 0	€ 362.185	

*) In dit geval vindt feitelijk ook precipitatie plaats door aanpassing van de pH.

In het geval van lithium is de concentratie in het influent vergelijkbaar met de concentratie in het effluent van de RWZI Amersfoort. Middels toepassing van ionenwisseling zou per jaar 179 kg van de 202 kg teruggewonnen kunnen worden. Uitgaande van een marktprijs van 14,5 - 74 € / kg voor lithium zou de opbrengst per jaar slechts tussen 2.600 en 13.300 € / jaar per jaar zijn. Die opbrengst is te gering om een sluitende businesscase te maken.

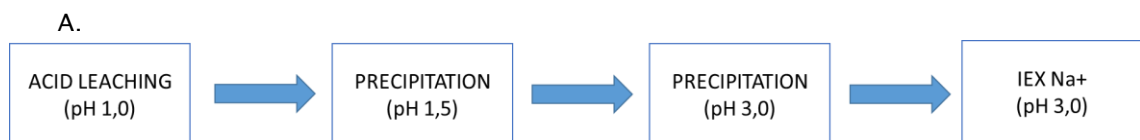
In Europa ontstaat circa 8 miljoen ton rioolslib (droge stof) per jaar. Een vijfde van dat slib wordt verwerkt in een slibverbrandingsinstallatie, wat leidt tot ongeveer 633 kton as per jaar. Uitgaande van een goudconcentratie die vergelijkbaar is aan het gehalte in HVC as (1,1 mg goud per kg vliegas) komt dat overeen met een jaarlijkse hoeveelheid van 700 kg. Tegen een prijs van 35.000 €/kg komt dat overeen met een jaarlijks potentieel van 24,5 M€. Voor de hoeveelheid as van HVC plus SNB (60 kton/jaar) komt dat overeen met 2,3 M€. Wanneer de met precipitatie behaalde verwijdering van ca. 50% wordt gehanteerd en uitgegaan wordt van verdere behandeling van één stroom (bovenvloeistof dan wel precipitaat) is de opbrengst maximaal 1,15 M€.

4.6 Mogelijke combinaties van technologieën

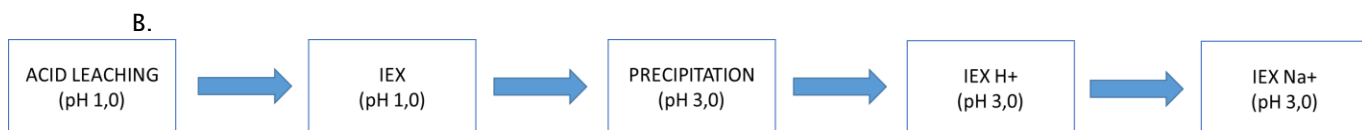
4.6.1 Beschikbare technologie

In deze paragraaf zijn op basis van de gepresenteerde resultaten (highlights en effectiviteit technologie) enkele combinaties van technologieën samengesteld gericht op het vergroten van de terugwinbaarheid of verrijking van bepaalde metalen. De voorgestelde schema's zijn niet uitputtend en zijn conceptueel van aard. De schema's zijn nog niet verder uitgewerkt in daadwerkelijke processchema's (process flow diagram), bestaand uit verschillende zuiveringsstappen en opsplitsing en terugvoer van verschillende stofstromen. Afhankelijk van het doelmetaal en de gekozen technologie kan het nodig zijn om bovenzwaaiend na precipitatie, het precipitaat, het regeneraat of het effluent van ionenwisseling terug te voeren om verlies van metalen te beperken. Hierdoor is nog geen inzicht in de accumulatie van stoffen (i.v.m. terugvoer) en het effect daarvan op de verrijking en de interacties tussen de stoffen.

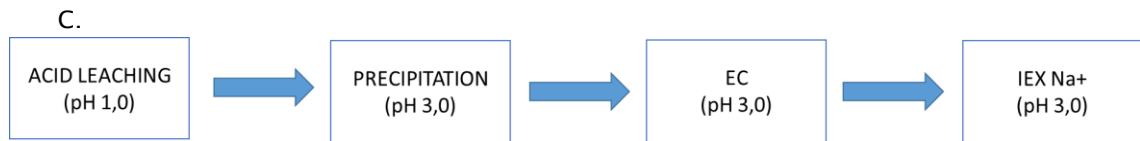
Als voorbeeld is hier gekeken naar de terugwinning van koper en zink uit de ontsloten vliegiasoplossing (pH circa 1), waarbij ook een mogelijkheid ontstaat voor terugwinning van andere elementen. De onderstaande scenario's met combinaties van technologie worden voorgesteld voor nadere verkenning en procesontwerp.



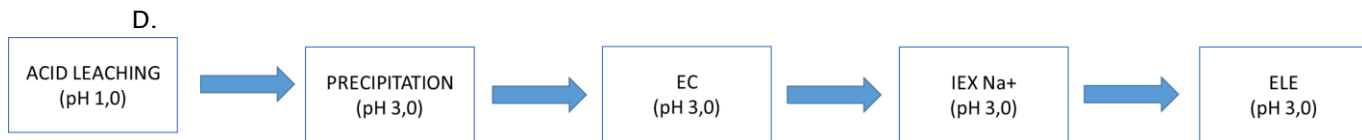
In scenario A wordt allereerst bij een pH van 1,5 de neerslag van titanium, goud, wolfram, en arseen (van de 10 doelmetalen) gestimuleerd. Na precipitatie en ionenwisseling bij een pH van 3,0 is de hoeveelheid geadsorbeerd koper en zink op het hars circa 99%. Verdere terugwinning of zuivering is in deze studie niet onderzocht maar op deze wijze kan een stroom met potentie geproduceerd worden vanwege de verrijking met deze twee metalen.



In scenario B leidt de eerste ionenwisseling stap bij een pH van 1,0 tot een verwijdering van 46% ijzer, zonder al te veel koper en zink te adsorberen. Vervolgens kan verwacht worden dat de combinatie van precipitatie en ionenwisseling bij een pH van 3,0 bij deze lagere ijzer - koper verhouding zelfs efficiënter verloopt. In dit geval kan vervolgens een serie van ionenwisseling worden toegepast. Met eerst het TP-207 hars in de waterstofvorm om ijzer te verwijderen, en daarna hetzelfde hars in de natriumvorm om koper en zink optimaal te adsorberen. Het effect van ionenwisseling in serie is hier niet onderzocht, maar uit de resultaten is gebleken dat verschillend van 68 geanalyseerde elementen selectiever verwijderd worden met een van de harsvormen, met uitzondering van koper dat bij beide harsen een hoge adsorptie vertoont.



Scenario C bestaat uit een combinatie van drie geteste technologieën. Directe precipitatie bij een pH van 3,0 is noodzakelijk om de pH te verhogen na ontsluiting van het vliegias. Na deze precipitatiestap zou elektrocoagulatie toegepast kunnen worden om de verwijdering van ijzer te maximaliseren, met nagenoeg geen verwijdering van koper en zink. Als laatste stap kan de stroom met ionenwisseling met hars in de natriumvorm verder verrijkt worden met koper en zink. Zowel bij deze precipitatiestap als bij de elektrocoagulatiestap wordt ijzer goed verwijderd. Dit ijzer zou hiermee ook teruggewonnen kunnen om als een circulair economische toepassing in te zetten als coagulant/flocculant of als slibontwateringsmiddel bij de RWZI.



De elektrolyse bij pH 3,0 is erg interessant om verder te verkennen als een additionele stap bij scenario C. De in scenario C geproduceerde stroom die verrijkt is met koper en zink kan onder een specifiek reductiepotentiaal behandeld worden om koper (- 0,7V) en zink (-1,1V) middels elektrodepositie te scheiden.

Daarnaast is de inzet van verschillende combinaties van selectieve harsen gericht op verschillende metalen een mogelijkheid voor verdere verkenning. Vooral omdat ionenwisseling de technologie lijkt die de meeste potentie heeft om metalen op te concentreren.

4.6.1 Overige (niet geteste) beschikbare technologie

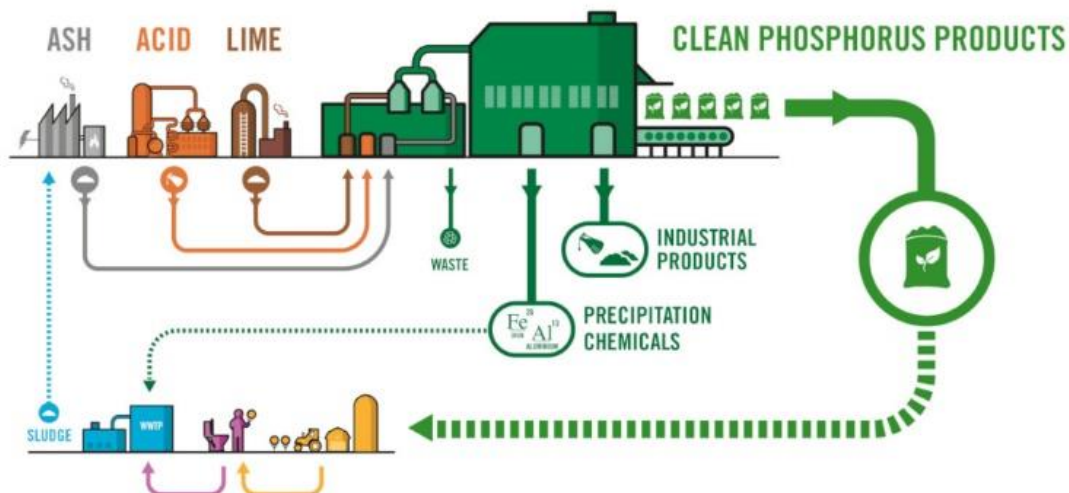
Andere beschikbare processen die toegepast kunnen worden voor terugwinning van metalen uit vliegias zijn *non aqueous solvent leaching* met niet mengbare lixivianten (zoals D2EHPA of TBP) in combinatie met extractie met oplosmiddelen, waarna precipitatie of kristallisatie volgt. Hierbij is wel een hoge energie input nodig voor verdamping van de waterfase (Ref WERF report).

Andere mogelijkheden met een innovatiever karakter zijn de adsorptie van metalen met nieuwe gefabriceerde materialen (zoals gedoteerd alginaat), of de productie van nanokristallen (upcycling) door waardevolle fasen zoals delafossiet (CuFeO₂) of gedoteerde oxiden (CuO) te synthetiseren. Dit zijn veel gevraagde materialen die verschillende technische applicaties kennen.

4.6.2 Aansluiten op lopende ontwikkelingen

Het fosforgehalte van as van verbrand rioolwaterslib is hoog. Het is mogelijk om hieruit een schoon en commercieel fosforproduct te extraheren. Naast fosfor zou het met Ash2Phos proces ook metalen gewonnen kunnen worden. Vaak wordt het hoge metaalgehalte als een obstakel gezien voor applicatie, echter gekoppeld aan

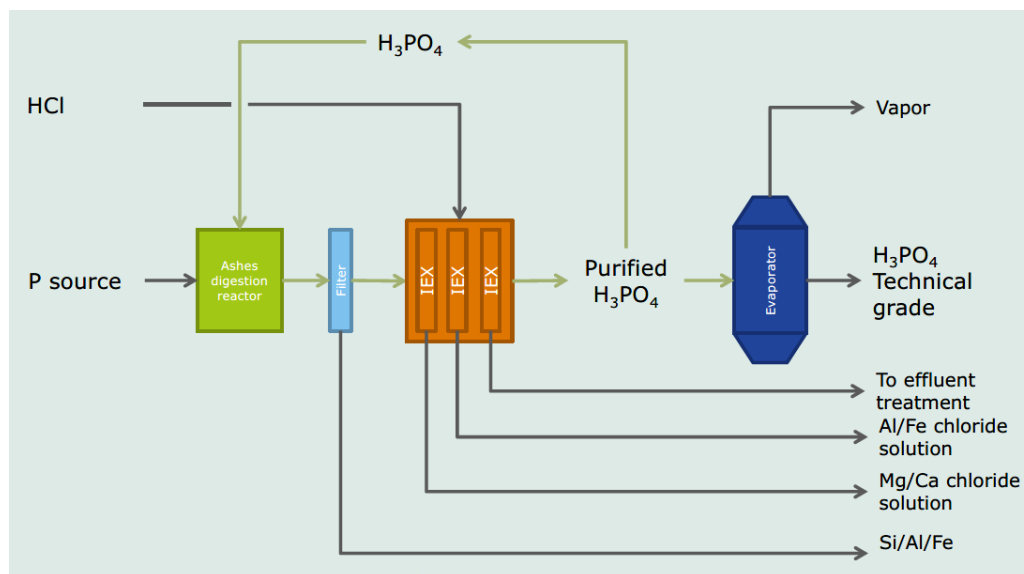
metaalterugwinning kan dit een kans vormen. Op deze wijze zou het Ash2Phos proces gekoppeld met metaalterugwinning het vlieggas kunnen transformeren in een grondstof voor fosfor, zeldzame aardmetalen en waardevolle metalen. Hiermee ontstaat een circulaire oplossing zowel voor fosfor als voor metalen.



Figuur 27 Schematische weergave van het Ash2Phos proces concept. Bron: http://easymining.se/technologies_trashed/ash2phos/

Omdat het Ash2Phos proces als eerste stap de aanzuring heeft en daarna een alkaline stap (bv hydroxide) om de pH te verhogen en waarin precipitaten worden gevormd, zouden de geteste technologieën en de gepresenteerde scenario's A – D geïmplementeerd kunnen worden in het proces. Tenslotte dient er een conversie stap te zijn waarin de intermediairs in eindproducten worden omgezet.

Vergelijkbaar hieraan is Ecophos die in het proces voor terugwinning van fosfor ook destructie van vlieggas en verschillende ionenwisselingstappen hebben toegepast ten behoeve van scheiding en verrijking.



Figuur 28 Schematische weergave van de fosforzuur route van Ecophos. Bron: <http://www.phosphorusplatform.eu>

Bedrijven als Inaschco, Afvalzorg, Ash Cleaning Company Netherlands (ACCN) hebben vergelijkbare ambities om vlieggas in grondstoffen om te zetten. Hiertoe zijn verschillende processen ontwikkeld gebaseerd op winning van bepaalde metaalvormen. Dit is in lijn met de Green Land Soil Deal waarin overeengekomen is met de overheid dat vanaf 2020 tenminste 50% van het bodemas als vrij beschikbaar bouwmetaal moet worden gebruikt.

5 Conclusies en aanbevelingen

5.1 Conclusies

Het doel van het onderzoek in fase 2 was om de effectiviteit van enkele technologieën op labschaal te testen voor de verwijdering van metalen. Testen zijn uitgevoerd met (combinaties) van precipitatie, ionenwisseling en elektrochemie op verschillende stofstromen, te weten het influent van de RWZI Amersfoort, ontsloten vlieggas afkomstig van HVC en het brijn van een Reversed Osmosis (RO) installatie. Het onderzoek heeft zich vooral gericht op de doelmetalen koper, zink, zilver, titanium, palladium, ijzer, goud, wolfram, lithium, kobalt en arseen. Voor bepaalde experimenten is het hele spectrum van 64 metalen geanalyseerd. Hierna volgen de belangrijkste conclusies, naast enkele conclusies van algemene aard gestructureerd per stofstroom, technologie en metaal.

5.1.1 Algemeen

- Met elk van de geteste (combinatie van) technologieën is aangetoond dat het mogelijk is om een fractie van de metalen te scheiden en om een verschuiving te realiseren in de relatieve aanwezigheid van metalen in het mengsel. Deze verrijking is aangetoond in alle verschillende stofstromen die bij een technologie aanwezig zijn, d.w.z. voor precipitatie de bovenzweefstof en het precipitaat, voor ionenwisseling het effluent en het regeneraat, en voor elektrochemie de vloeistoffase en de neerslag.
- Uit de 13 verschillende typen experimenten die zijn uitgevoerd is gebleken dat het, met name vanwege de complexiteit van de matrix vanwege het groot aantal aanwezige metalen, niet mogelijk is om een beperkt aantal metalen zeer selectief te isoleren op basis van één scheidingsstap. Hieruit wordt geconcludeerd dat een serie aan technologieën benodigd zal zijn om uit de betreffende stofstromen gericht metalen te isoleren.

5.1.2 Stofstromen

Uit de resultaten van de experimenten uitgevoerd op het **influent** kan het volgende geconcludeerd worden:

- Opschoning van het influent met precipitatie of ionenwisseling is in principe mogelijk. Dit kan er toe leiden dat de slibkwaliteit toeneemt. Het is niet realistisch om het influent volstrooms met precipitatie te behandelen aangezien grote hoeveelheden chemicaliën benodigd zijn voor aanpassing van de zuurgraad. Precipitatie op een concentraatstroom die in toekomstig afvalwaterzuiveringsconcept met membraanfiltratie zou ontstaan is wellicht haalbaar vanwege het beperktere volume en hogere concentraties. Naar verwachting zijn er dan vergelijkbare hoeveelheden chemicaliën nodig voor de pH verandering als bij volstroomsbehandeling, vanwege de buffereigenschappen van water.
- Op basis van het behaalde verwijderingspercentage van 40% met ionenwisseling voor koper en de verhouding tussen het kopergehalte in influent en slib op de RWZI Amersfoort blijkt dat de normen van het Uitvoeringsbesluit meststoffenwet (Ubm) voor afzet van slib in de landbouw nog niet gehaald worden, maar dat wel een

flinke stap in de goede richting gezet kan worden, mede gegeven het feit dat in dit onderzoek nog geen optimalisatie van het ionenwisselingsproces heeft plaatsgevonden.

- Middels precipitatie op het influent worden verschillende neerslagen gevormd. Koper en titanium worden voor ca. 35% verwijderd door de zuurgraad naar pH 3,0 te verlagen. De verwijdering van zink is hierbij beperkt. Van de 10 onderzochte doelmetalen is ijzer de meest voorkomende component in de neerslagen.
- Middels ionenwisseling kan een hoge verwijdering gerealiseerd worden voor lithium, titanium, ijzer, zilver, zink en koper. Ijzer wordt reeds zeer goed verwijderd bij een lage harsverhouding. De onderzochte ionenwisselingshars heeft een hoge affiniteit voor lithium.

Uit de resultaten van de experimenten uitgevoerd op het ontsloten vliegas kan het volgende geconcludeerd worden:

- Opschoning van het ontsloten vliegas dan wel opconcentratie van metalen middels precipitatie, ionenwisseling en elektrochemie is aangetoond.
- Middels precipitatie door stapsgewijze pH-verhoging in serie is aangetoond dat verschuivingen optreden in de samenstellingen van betrokken stromen.
- Middels precipitatie kan ijzer zeer goed verwijderd worden over een brede range van zuurgraden (1 – 5). Titanium slaat grotendeels neer bij een pH van 3 – 5. Van de overige onderzochte doelmetalen blijkt zink en koper vooral bij een pH van 5 neer te slaan.
- Middels precipitatie in serie kan een grote reeks aan zeldzame aardmetalen en verschillende andere metalen vergaand verwijderd worden bij een uiteindelijke pH van 5,0 (dysprosium, erbium, europium, ytterbium, terbium, holmium, lutetium, thulium, hafnium, nihonium, samarium, thorium, gadolinium, zirkonium, praseodymium, wolfram, gallium, uranium, yttrium, antimoon, neodymium, lanthaan, lood, tin, nikkel, chroom, bismut, aluminium, zink en titanium). Anderzijds zijn na deze stapsgewijze pH verhoging in de bovenstaande vloeistof nog aanzienlijke restconcentraties aanwezig van goud, zilver, platina (allen ca. 50%), lithium en rubidium (beide ca. 40%). Al zijn deze concentraties laag, hiermee is sprake van verrijking.
- Uit toepassing van ionenwisseling op de bovenzijde na precipitatie bij pH 3 blijkt dat terugwinning van metalen afhankelijk is van de harsvorm, echter dat is niet het geval voor koper; daarvoor wordt een hoge verwijdering en selectiviteit bereikt onafhankelijk van de harsvorm. Door het verschil in affiniteit met harsen is het mogelijk om de verhouding tussen zink en ijzer aan te passen en de vloeistof te verrijken voor deze metalen.
- Uit toepassing van enkel ionenwisseling blijkt dat het toegepaste hars, ondanks een hoge aanwezigheid van ijzer, een hoge verwijdering en affiniteit laat zien voor koper en zink, tevens wordt een aanzienlijke verwijdering van zilver behaald. Uit testen met ionenwisseling in een kolom blijkt dat het mogelijk is om de verhouding, die mede afhankelijk is van de pH, van koper en zink ten opzichte van ijzer sterk te vergroten: de ijzer-koper ratio in het regeneraat verandert ten gunste van koper van 3 bij een pH van 1 naar 0,36 bij een pH van 3. Kijkend naar de meetresultaten van alle 64 elementen vertoont het hars in de waterstofvorm een hoge affiniteit voor de volgende elementen: tin, wolfram, thallium, bismut, uranium, titanium, ijzer en molybdeen. Het hars de natriumvorm toon affiniteit voor de volgende elementen: cadmium, lanthaan, cerium, platina, neodymium, samarium, europium, gadolinium, terbium, dysprosium, holmium,

erbium, thulium, ytterbium, lutetium, lood, beryllium, aluminium, chroom, mangaan, kobalt, nikkel, zink, gallium, en yttrium.

- Uit toepassing van elektrolyse blijkt uit analyse van de 10 doelmetalen dat de verwijdering van koper en zink aanzienlijk lager is dan verwacht, vanwege de complexiteit van de matrix en de aard en het oppervlak van de elektrode, terwijl ijzer, titanium en wolfram goed worden verwijderd. Dit biedt echter een interessante optie voor verdere behandeling van de restvloeistof aangezien deze zo is verrijkt met koper en zink. Ook met elektrocoagulatie is de verwijdering van koper en zink zeer beperkt, maar worden ijzer, titanium, wolfram en palladium zeer goed verwijderd.

Uit de resultaten van de experimenten uitgevoerd op de **brijn** van een RO installatie die effluent van een RWZI behandelt kan het volgende geconcludeerd worden:

- Precipitatie door pH verhoging leidt van de 10 onderzochte doelmetalen tot neerslag van met name ijzer, titanium en zink.
- Met ionenwisseling bij neutrale zuurgraad kan een groot deel van het zink en een aanzienlijk deel van ijzer verwijderd worden.
- Ondanks de opvallend hoge concentratie van lithium (2500 µg/L) wordt deze component niet noemenswaardig verwijderd met ionenwisseling of precipitatie.

5.1.3 Technologie

Voor **precipitatie** middels aanpassing van de zuurgraad door toevoeging van zoutzuur dan wel natronloog kunnen de volgende conclusies getrokken worden:

- Aangetoond is dat metalen verwijderd worden in de vorm van een neerslag. De samenstelling van de neerslag is afhankelijk van de pH waarbij de precipitatie wordt uitgevoerd en tevens de wijze waarop, d.w.z. afhankelijk van directe dan wel stapsgewijze pH verhoging met tussentijdse afvoer van neerslag.
- Eenstaps precipitatie is niet geschikt gebleken voor selectieve isolatie van metalen. Echter verrijking in termen van relatieve aanwezigheid van metalen is aangetoond. Hierbij dient in geval van vliegias als uitgangsmateriaal rekening gehouden te worden dat de absolute concentratie ten opzichte van het uitgangsmateriaal lager kan zijn door verdunning met de toegevoegde chemicaliën (natronloog in ons geval). Ionenuisseling is op dit punt gunstiger aangezien componenten worden uitgewisseld in plaats van toegevoegd.
- Precipitatie toegepast op influent kan een aanzienlijk deel van de metalen uit influent verwijderen en daarmee een schoner effluent en slib opleveren. Het is echter niet realistisch om precipitatie volstroms op influent toe te passen gezien de grote hoeveelheden chemicaliën die nodig zijn voor pH verlaging en daarna verhoging.
- Precipitatie lijkt een bruikbare stap aan de voorkant van een raffinage traject op bijvoorbeeld ontsloten vliegias om de bulk van een ongewenste metalen te verwijderen om op die manier de bovenvloeistof te verrijken, dan wel om verrijkte precipitaat te creëren.

Voor **ionenwisseling** kunnen de volgende conclusies getrokken worden:

- Aangetoond is dat metalen verwijderd kunnen worden met de geteste harsen. De mate van verwijdering en affiniteit is afhankelijk van het type harsvorm, de zuurgraad waarbij gewerkt is en de toegepaste stroom.
- Aangetoond is dat door het verschil in verwijdering van metalen de betreffende ionewisselingstromen (het effluent of het precipitaat) gezuiverd dan wel verrijkt kunnen worden met metalen.
- Ten opzichte van precipitatie lijkt ionenwisseling selectiever te zijn. Daarnaast vindt opconcentratie van metalen plaats middels uitwisseling in plaats van door toevoeging van chemicaliën wat bij precipitatie tot verdunning kan leiden.
- Ionenwisseling lijkt een bruikbare stap in het raffinage proces gericht op het zuiveren van vloeistoffen of terugwinnen van metalen.

Voor **elektrochemie** kunnen de volgende conclusies getrokken worden:

- Elektrochemische scheiding is aangetoond in een tweetal experimenten. Vanwege de matrix en elektrodeoppervlak is het niet gelukt om de doelmetalen te verwijderen maar wel is aangetoond dat een verrijkte restvloeistof geproduceerd kan worden.
- Elektrochemische processen lijken vooral kansrijk op een latere positie in de raffinage. Zeker wanneer dit proces gericht is op terugwinning van metalen middels neerslag op de elektrodes is het proces gebaat bij een start met een vloeistof die reeds enigszins verrijkt is.

5.1.4 Metalen

Voor enkele specifieke metalen zijn de belangrijkste conclusies hierna samengevat.

Koper:

- Verwijdering van koper uit het influent van de RWZI met precipitatie door natronloog is beperkt.
- Verwijdering van koper uit het influent van de RWZI met ionenwisseling is aanzienlijk (40%). Hiermee wordt nog niet direct voldaan aan de richtlijnen voor slib van het Uitvoeringsbesluit meststoffenwet (Ubm), maar met optimalisatie van dit proces is – afhankelijk van de ingangconcentratie – de norm wellicht haalbaar.
- Verwijdering van koper uit ontsloten vlieggas middels precipitatie met natronloog is goed mogelijk (tot ca. 90%).
- In de combinatie van ionenwisseling na precipitatie kan koper onafhankelijk van de harsvorm met een hoog percentage en goede selectiviteit verwijderd worden.
- Kolomexperimenten met ionenwisseling laten zien dat het mogelijk is om een met koper verrijkt (bijvoorbeeld ten opzicht van ijzer) regeneraat te produceren.
- Elektrochemisch is het in dit onderzoek niet gelukt om koper selectief te verwijderen, echter aangetoond is dat door verwijdering van overige elementen een met koper verrijkte oplossing ontstaat.

Zink:

- Verwijdering van zink uit het influent van de RWZI met precipitatie door natronloog is beperkt.
- Verwijdering van zink uit het influent van de RWZI met ionenwisseling is mogelijk, echter bij hogere harsverhoudingen.
- Verwijdering van koper uit ontsloten vlieggas middels precipitatie met natronloog is goed mogelijk bij een pH van 5 (ca. 90%).

- In de combinatie van ionenwisseling na precipitatie kan afhankelijk van de harsvorm aangestuurd worden op verrijking van zink ten opzichte van ijzer.
- Kolomexperimenten met ionenwisseling laten zien dat het mogelijk is om een met zink verrijkt (bijvoorbeeld ten opzicht van ijzer) regeneraat te produceren.
- Elektrochemisch is het in dit onderzoek niet gelukt om zink selectief te verwijderen, echter aangetoond is dat door verwijdering van overige elementen een met zink verrijkte oplossing ontstaat.

Lithium:

- Lithium wordt bij geen van de stromen effectief verwijderd met precipitatie.
- Lithium wordt met ionenwisseling effectief verwijderd uit influent, ondank dat het hars niet specifiek voor lithium ontwikkeld is. Opvallend is dat lithium ondanks een hoge concentratie in het RO concentraat niet effectief uit deze stroom verwijderd wordt met ionenwisseling. Ook uit andere stromen wordt lithium beperkt verwijderd met ionenwisseling.

Ijzer:

- Ijzer wordt in elk experiment (combinatie van technologie en stroom) aanzienlijk verwijderd. Deels heeft dat te maken met affiniteit, deels ook met de hoge aanvangsconcentratie.
- Het is in verschillende experimenten gelukt om een stroom te verrijken met koper en zink ten opzichte van ijzer ondanks de hoge aanvangsconcentratie ijzer.
- Verwijdering van ijzer uit RWZI influent met ionenwisseling is al met een relatief lage harsdosering mogelijk. Door toepassing van hars in de waterstofvorm kan de verhouding ijzer – koper aangepast worden van 3 naar 0,36 door aanpassing van de pH van de uitgangsvloeistof.
- Ijzer slaat reeds bij een geringe pH verhoging uit ontsloten vliegias neer, wat hier en na verdere pH verhoging leidt tot een verandering in de verhouding tussen ijzer en andere metalen zoals koper en zink.
- Met ionenwisseling kan een aanzienlijk deel van het ijzer uit de RO brijn verwijderd worden.

Goud en andere edelmetalen:

- Een kilogram vliegias bevat ongeveer 1,1 mg goud, en ongeveer 50% van het goud kan verwijderd worden door precipitatie in serie. De hoogste concentratie goud is gemeten in de neerslag die gevormd wordt bij pH 1,5.
- Bij deze experimenten met precipitatie in serie wordt een zeer aanzienlijk deel van de metalen verwijderd bij stapsgewijze pH verhoging tot pH van 5. De verwijdering van de metalen goud, zilver, platina lithium en rubidium is echter beperkt (40 – 50%), waardoor een oplossing gecreëerd is die met deze edelmetalen verrijkt is ten opzichte van de overige metalen.

5.1.5 Kansrijk vervolg gericht op koper en zink

Op basis van de experimentele resultaten kunnen verschillende combinaties van afzonderlijke geteste technologieën ingezet worden om stromen verder te verrijken voor koper en zink. Hiervoor zijn nog geen proces flow diagrammen en massabalansen bepaald. De geschatte opbrengsten zijn weergegeven in Tabel 15. Uitgaande van vliegias, rekening houdend met de verkregen verwijderingsrendementen maar nog niet met de kosten voor (verdere) verwerking bedraagt de opbrengst voor koper maximaal ca. 600k€. Voor zink zijn deze opbrengsten maximaal 400k€. De opbrengsten zijn zeer gering met de geteste technologieën wanneer deze stoffen uit het influent gewonnen worden.

5.2 Aanbevelingen

- Precipitatie of ionenwisseling op een deelstroom die in een toekomstig afvalwaterzuiveringsconcept met membraanfiltratie zou ontstaan is wellicht haalbaar vanwege het beperktere volume en hogere concentraties. In geval van precipitatie is de hoeveelheid benodigde chemicaliën voor pH verandering naar verwachting vergelijkbaar vanwege het bufferend vermogen.
- Toevoeging van natronloog blijkt een effectieve manier voor het vormen van neerslagen, echter hierdoor stijgt het natriumgehalte in de oplossing. Tevens is bij deze technologie een grote hoeveelheid chemicaliën benodigd. Het verdient de aanbeveling om combinaties van technieken nader te onderzoeken, waarmee de verrijking toe neemt en chemicaliënverbruik mogelijk beperkt blijft. Hiervoor zijn verschillende scenario's voorgesteld met combinaties van technologieën. Deze schema's dienen verder uitgewerkt te worden (middels modellering en experimenten), daarbij rekening houdend met recycles, massabalansen, accumulatie en het effect daarvan op de prestatie.
- De toevoeging van natronloog om de pH van de zure vliegiasoplossing op de gewenste waarde te brengen (bijvoorbeeld pH 3) verhoogt het natriumgehalte aanzienlijk. Het is interessant om te onderzoeken of het vliegias op andere wijzen uitgelooft kan worden.
- Een bulkelektrolyse-experiment (met gecontroleerd potentiaal) met werkelektroden met een groter oppervlak biedt meer mogelijkheden voor het optreden van reacties en dus een snellere extractie van metalen uit de oplossing en een verhoogde elektrolysesnelheid. Een netvormige werkelektrode van glasachtig koolstof (RVC) kan hier een oplossing voor zijn en het wordt aanbevolen dat nader te onderzoeken. Nader onderzoek is nodig om de elektrolysecel te optimaliseren en op basis van cyclische voltametrie-resultaten te bepalen welke metalen eenvoudig verwijderd kunnen worden. Elektrolyse als technologie kan overwogen worden aan het eind van de raffinagelijijn in plaats van aan de voorkant.
- Voor precipitatie is met hydroxide gewerkt. Het wordt aanbevolen om ook neerslagvorming met andere ionen zoals sulfide te onderzoeken.
- Alhoewel de opbrengsten in eerste instantie gering lijken is het interessant om lithium verwijdering met ionenwisseling uit RWZI effluent nader te onderzoeken.
- Na precipitatie van ontsloten vliegias vormt zich een bovenzweefstof die verrijkt is met edelmetalen (goud, zilver, platina) en rubidium. Nader onderzoek naar verdere verwerking van deze zweefstof gericht op terugwinning van die metalen is aanbevelingswaardig.
- Er zijn verschillende manieren gevonden om ijzer te verwijderen uit verschillende stromen. Het is interessant om te onderzoeken of het hiermee mogelijk is om een circulaire toepassing van ijzer te creëren op de RWZI door inzet van dat ijzer als coagulant of slibontwateringsmiddel.
- Met ionenwisseling op het influent zijn interessante rendementen voor koper en zink gehaald. Indicatieve berekeningen laten zien dat het slib nog niet voldoende wordt opgeschoond om aan de Ubm normen te voldoen. Het is interessant om

nader te onderzoeken of dat onder bepaalde omstandigheden en met een geoptimaliseerd ionenwisselingsprotocol alsnog haalbaar kan worden.

6 Referenties

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 Snij, Elize Versteeg, Kees Roest, Terugwinnen zware metalen en zeldzame aardmetalen uit afvalwater en slib-eindverwerking, KWR 2016.021, februari 2016.

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

Lanxess, Properties and application of Lewatit TP 207: technical information, website geraadpleegd 9 augustus 2018.

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

Osuna et al., 2004. M.B. Osuna, E.D. van Hullebusch, M.H.Zandvoort, J. Iza, P.N. Lens, Effect of cobalt sorption on metal fractionation in anaerobic granular sludge. *J. Environ. Qual.*, 33 (2004), pp. 1256-1270

Roest, Kees, Edwin de Buijzer, Luc Palmen, Terugwinnen van metalen uit water, slib en vliegias: Monitoringsresultaten en potentie, KWR 2018.019, april 2018.

Tessier et al., 1979. A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Blsson Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Anal. Chem.*, 51 (1979), pp. 844-851

Van Hullebusch et al., 2005. E.D. Van Hullebusch, A. Peerbolte, M.H. Zandvoort, P.N.L. Lens. Sorption of cobalt and nickel on anaerobic granular sludges: isotherms and sequential extraction. *Chemosphere*, 58 (2005), pp. 493-505 Van Hullebusch et al.

S. Neumann. Working with Ion Exchangers: a practical guide. LanXess.

Bijlage I Definitie metalen

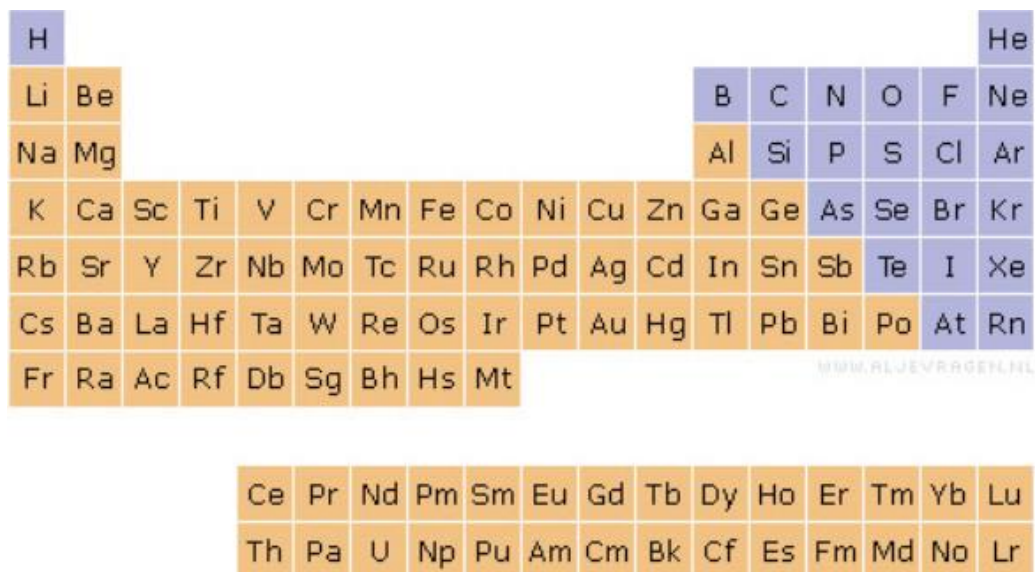
In Figuur 29 is het periodiek systeem der elementen opgenomen waarin een onderverdeling is gemaakt in metalen en niet-metalen. Onder de metalen wordt verstaan de alkalimetalen, aardalkalimetalen en overgangsmetalen, inclusief lantaniden (atoomnummer 58 (Ce) tot en met 71 (Lu)) en actiniden (atoomnummer 90 (Th) tot en met 103 (Lr)).

De alkalimetalen zijn de metalen lithium (Li), natrium (Na), kalium (K), rubidium (Rb), cesium (Cs) en francium (Fr) uit groep 1 van het periodiek systeem. De alkalimetalen zijn 'zachte metalen' (ze kunnen met een mes worden gesneden), zijn erg reactief en vormen ionen met een lading van $1+$. Vanwege de reactiviteit zijn alkalimetalen de meest onedele metalen die er zijn. Alkalimetalen reageren van boven naar beneden in het periodiek systeem steeds heftiger met water. Als bijvoorbeeld een blokje kalium in een bak met water wordt gegooid, reageert het bijzonder heftig. Tijdens de exotherme reactie ontstaat waterstofgas dat door de enorme hitte direct ontbrandt.

De aardalkalimetalen zijn de metalen beryllium (Be), magnesium (Mg), calcium (Ca), strontium (Sr), barium (Ba) en radium (Ra) uit groep 2 van het periodiek systeem. Aardalkalimetalen vormen positieve ionen met een lading van $2+$, bijvoorbeeld Ba wordt Ba^{2+} .

Overgangsmetalen zijn alle metalen uit groep 3 (vanaf Sc) tot en met groep 12 van het periodiek systeem. Overgangsmetalen hebben vaak meerdere elektrovalenties. Zo kan een chroom-ion een lading hebben van $2+$, $3+$ of $6+$. Mangaan-ionen kunnen een lading hebben van $2+$, $4+$ of $7+$.

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.



The image shows a periodic table of elements. Elements are color-coded: metals are yellow, and non-metals are blue. The lanthanide and actinide series are shown below the main table.

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											

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

Figuur 29 Het periodiek systeem der elementen, met verdeling in metalen (geel) en niet-metalen (paars).

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

Bijlage II Modelling met PhreeqC

Met inventariserende modelberekeningen in PhreeqC is getracht om voorspellingen te doen ten aanzien van de neerslagvorming die op zal treden bij het doseren van bijvoorbeeld hydroxide aan gefiltreerd influent of de oplossing die ontstaat nadat vliegias ontsloten is met koningswater.

Het software pakket PhreeqC is ontworpen om een breed scala aan waterige (geo)chemische modelberekeningen uit te voeren, zoals bepaling van de oplosbaarheid van metalen en mineralen, de evenwichten, sorptie en wordt een indicatie verkregen over de vermoedelijke speciatie.

In verband met de hoge ionsterkte in het ontsloten influent en de vliegiasoplossing en de afwezigheid van een geschikt thermodynamisch model om de ionsterkte goed te voorspellen voor deze brede en complexe matrix van stoffen, is een complexer ionsterkte model gebruikt. In PhreeqC is deze echter niet voor alle metalen waar dit onderzoek zich op richt beschikbaar. Daarom is een vereenvoudigde oplossing (waarin minder ionsoorten aanwezig zijn) gebruikt om te bekijken bij welke dosering neerslagreacties starten en welke mineralen zich hierbij vormen en welke metalen hiermee middels precipitatie verwijderd worden.

Op basis van een uitgebreide lijst met oplosbaarheidsproducten van mineralen lijken hydroxide-, fosfaat- en sulfidezouten geschikt voor de precipitatie van koper, zink en kobalt.

Modelling (ontsloten) influent

Als (gefiltreerd) influent (pH van circa 7) ontsloten wordt met zuur, dan daalt de pH tot onder de 1. Als vervolgens de zuurgraad stapsgewijs wordt verhoogd tot pH 7, dan is met behulp van oriënterende modellering met behulp van PhreeqC met een beperkte set aan gegevens (niet van alle aanwezige elementen, bijvoorbeeld CO_3^{2-} , is de concentratie bekend) gebleken dat zich verschillende neerslagen vormen.

In elk van de neerslagen is een bepaald mineraal/metaal-complex dominant aanwezig (zie ook Tabel 17). Door de verschillende neerslagen af te scheiden ontstaan stromen met een (relatief) hoge concentratie van betreffend metaal (en naar verhouding weinig andere metalen). Deze stromen zouden mogelijk ingevoerd kunnen worden in de verwerkingsketen van erts en zodoende tot hergebruik van het metaal leiden.

Tabel 17 Neerslag vorming uit aangezuurd influent (pH 1) bij toename van de zuurgraad, volgens PhreeqC.

pH	mineralen
<2.6	Si bevattende mineralen
>2.6	Koper
>4	MnHPO ₄
>4.74	Diaspore(AlOOH)
>5.79	FCO ₃ Apatite (Ca ₉ .316Na _{0.36} Mg _{0.144} (PO ₄) _{4.8} (CO ₃) _{1.2} F _{2.48})
>5.79	CuprousFerrite (CuFeO ₂)
>6.84	Annite(KFe ₃ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂)
>6.84	Kmica(KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) ₂)
> 6.9	Hydroxyapatite (Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH)

Modellering vliegiasoplossing

Door de hoge concentraties stikstof (NO₃) en chloride (Cl) in ontsloten vliegias is het niet mogelijk gebleken om ontsloten vliegias te simuleren met PhreeqC. Door de hoge concentraties (hoge ion-sterkte) gelden de standaard modellen voor de activiteiten aanwezig in PhreeqC namelijk niet.

Om toch enig inzicht te verwerven ten behoeve van het uitvoeren van de experimenten zijn alleen de concentraties metalen gemeten in ontsloten vliegias (zie KWR 2016.021) ingevoerd. Omdat voor (lang) niet alle gemeten metalen waarden beschikbaar zijn in de database van PhreeqC zijn deze metalen op een concentratie van 0 mg/l gesteld. Om de ladingsbalans kloppend te maken, is aangenomen dat er voldoende chloride-ionen aanwezig zijn. Bij de simulatie is er vanuit gegaan dat de oplossing een zuurgraad heeft van 10 en door vervolgens koningswater te doseren (HCl en HNO₃ in de verhouding 1:3) is de pH (theoretisch) naar 1 gebracht en neemt de ionsterkte toe.

Uit deze oriënterende modellering met PhreeqC - met een beperkte set aan gegevens (niet van alle aanwezige elementen is de concentratie bekend) en een aantal aannamen en vereenvoudigingen om het model werkend te krijgen in het toepassingsgebied van het model - blijkt dat, net als bij het aangezuurde influent, in elk van de gevormde neerslagen uit het ontsloten vliegias een bepaald mineraal/metaal-complex dominant aanwezig is (Tabel 18).

Tabel 18 Neerslag vorming uit ontsloten vliegas (pH <1) bij toename van de zuurgraad, volgens PhreeqC.

pH	mineral	consists of	remark
0.65	As_native	As	-
2.4	ZnCl2	ZnCl2	-
3.4	AgMetal	Ag	-
3.4	Nantokite	CuCl	-
3.4	MnCl2	MnCl2	-
6.14	Zn(OH)2-g	Zn(OH)2	alleen maar op deze pH
6.9	CuprousFerrite	CuFeO2	-
6.9	Goethite	FeOH	-
6.9	CdCl2	CdCl2	alleen maar op deze pH
7.5	Laurionite	PbOHCl	alleen maar op deze pH
7.9	Gibbsite	AlOOH	-
7.9	Diaspore	AlOOH	-
2	Zn(OH)2-c	Zn(OH)2	nooit SI=0, maar altijd SI > -1
2.5	Tenorite	CuO	nooit SI=0, maar altijd SI > -1
3.4	CuMetal	Cu	nooit SI=0, maar altijd SI > -1

Bijlage III Protocol voor wisseling van vorm en regeneratie van de hars

Voor wisseling van vorm van het hars in de H-vorm wordt 2 ml HCl (12%) per ml hars gedoseerd en gedurende 30 minuten gemengd (zie ook Tabel 19). Vervolgens wordt het hars gespeld met MiliQ-water.

Voor het omwisselen van het hars naar de Na-vorm wordt 1 ml NaOH 4% per ml hars toegevoegd gedurende 15 minuten en wordt het hars vervolgens gespeld met MiliQ-water.

Tabel 19 Protocol voor wisseling van vorm en regeneratie van het hars TP-207.

Operation	Solution	Flow rate	Quantity [l per l resin]	Time [min]
Service (downflow)	Waste water	10...25 BV/h	-	-
Backwash	Water	10 - 12 m/h	-	30
Regeneration (downflow)	HCl 6...12% H ₂ SO ₄ 10...15%	4 BV/h	2 - 2,5	30 - 36
Rinse (downflow)	Demin. or softened water	4 BV/h	4	60
Na conditioning 100% of the TC (upflow)	NaOH 4%	4 BV/h	2	30
or 50% of the TC (downflow)	NaOH 4%	4 BV/h	1	15
Agitating (only with 50% - conditioning)	Air			10
Rinse (upflow)	Demin. or softened water	4 BV/h	2	30

Bijlage IV Protocol IEX adsorptie isothermen

Bij het bepalen van adsorptie isothermen met ionenwisseling, worden (minimaal) 6 flessen ingezet, met oplopende hoeveelheid hars. Meestal varieert de ingezette hoeveelheid hars van circa 0,5 tot 50 ml (bijvoorbeeld in een range van 0,5 – 1 – 2,5 – 5 – 10 – 20 – 50 ml) per 200 ml. Het hars wordt ingewogen zoals deze is aangeleverd (meestal vochtig).

Vervolgens het te onderzoeken water met de aanwezige componenten toevoegen (alles goed afmeten/wegen), roervlo toevoegen en minimaal 1 week laten staan bij de gewenste temperatuur (meestal circa 20 °C).

Na filtratie (met een membraanfilter met een poriëgrootte van 0,45 µm) wordt een monster genomen en geanalyseerd.

Vergeet niet om ook een blanco meting (water met componenten, zonder hars en met roervlo) in te zetten. Dit bepaald de startwaarde (na analyse) voor het berekenen van de belading van het hars.

For each isotherm needed glassware

1. At least 7 bottles (200 mL)
2. 7 stirring bars (2 or 3 cm for 100 mL or 1 L respectively)
3. Stirring plates for at least 7 bottles (the blank does not necessarily need to be stirred)
4. IEX adsorbent in the chosen form.

Preparation of the adsorption isotherm (Lanxess guide)

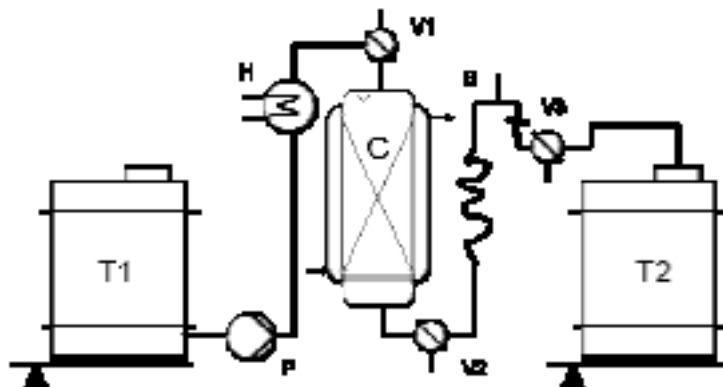
1. Rinse the glassware for low amounts of metals at first with 10 % HCl followed by ultra-pure water.
2. Add the stirring bars to each bottle
3. Measure the resin volume accurately (following protocol by Lanxess). Add the adsorbents to the bottles with ~20 mL ultra-pure water.
4. Add the sample to be examined (200 mL) to the bottles
5. Put the bottles on the stirring plates, rotate without too much swirling of the adsorbent to prevent damage of the beads
6. After reaching the desired adsorption time (when equilibrium is expected to be reached), filtrate the samples over 0,45 µm and bring the samples to the lab (for metals, acid needs to be dosed to the sample).

Bijlage V Protocol IEX adsorptie kolom proeven

Voor de kolom proeven met ionenwisseling wordt gebruik gemaakt van het Lanxess voorschrift voor kolom experimenten op het lab:

1. Vul de kolom met (demi)water.
2. Breng het hars als slurry over in de kolom.
3. Spoel de kolom terug met demi water, om lucht te verwijderen. Gebruik hiervoor bijvoorbeeld een slangenpomp, met een debiet die 20% expansie geeft.
4. Zorg ervoor dat het hars altijd onder water blijft, en dat er geen lucht bij kan. Als er toch lucht bij het hars zit, dan voorzichtig terugspoelen.
5. Bij het opstarten van een nieuw experiment voorzichtig tegen de kolom tikken om het hars zich goed te laten zetten.
6. Bij regeneratie van het hars eerst terugspoelen met spoel(demi)water, en daarna (volgens opgave in het voorschrift van de fabrikant van het hars) met de regeneratievloeistof, weer gevolgd door demi-water.

A filtration experiment is simulating the application of a filter column where the feed stream is continuously run over a fixed filter bed. The standard experimental setup is shown in the figure below. Thereby the feed solution is stored in tank 1 (T1). It is advantageous to install it on a balance so that the consumption of solution can be easily be determined by measuring the weight. A pump (P) is used to pump the feed solution in a continuous volumetric flow rate into the head of the ion exchange column (C). If required the feed stream can be heated up by passing it over a heat exchanger (H) in between the storage tank (T1) and the column (C). In the case heated solutions are operated a column (C) with heating jacketed should be provided. Also an appropriate insulation of the column (C) as well of the heat exchanger (H) and the related tubes is recommended. The three way valve (V1) at the head of the column can be used to remove gas bubbles from the column head. It can also be used to feed regenerants or rinse water in further steps of processing. At the column outlet there is a second three way valve (V2), a siphon (S) and a third three way valve (V3). Valve V2 can be used to drain liquid out of the column, when required. It also serves as in- or outlet for regeneration, rinse or backflush operations. The siphon (S) is connected with V2 and V3 via flexible rubber tubes. By changing its position the filling level of water inside the column can be flexibly adjusted: The height of the siphon will control the height of the liquid level in the column. It also makes sure, that the column will never run dry by suction effects deriving from the outlet flow. Behind the siphon the product flows via the valve V3 towards the purified product collection tank T2. Valve 3 can be used for sampling purpose. The balance below T2 allows to measure the mass of filtered product.



Figuur 30 Schematic representation of the filtration or column experiment setup.

Choice of appropriate specific velocity

Specific velocities (SV) used in ion exchange filtration tests can range between 1 BV/h up to 100 BV/h. It has to be considered, that the higher the SV is, the lower is the operating capacity. On the other hand the lower SV is chosen, the bigger will be the column – supposing it is related to the same volumetric flow rate. The optimum SV which can be chosen depends on both: the hydrodynamics and kinetics of the exchange process as well as background conditions. For instance when the exchange reaction is very slow in kinetics a specific flow rate between 5 BV/h and 10 BV/h can be chosen. For medium range kinetics 10 BV/h up to 20 BV/h is possible. Very fast exchange reactions can be run with > 20 BV/h. When solutions are highly viscous the specific flow rates are chosen < 5 BV/h.

Planning of sample taking procedure

From the pre-evaluations the total volume of filtrate is known. Also the specific flow rate has been decided on. Then the total running time of the experiment is determined by:

$$T_{run} = V_{filtrate} / SV$$

To record a break through curve in minimum 15 samples should be withdrawn, and analysed. The moments of sample taking should be scattered equally over the whole cycle time. Since the particular behaviour close to the break through point is of special interest, the density of measuring points close to the break through point should be arranged higher. To save analytical affords only half of the samples (e.g. leave out the odd sample numbers) can be analysed in a first campaign. Other samples can later be analysed to cover areas of special interest. Availability of personnel should be clarified throughout the whole test period. If the test is running through the night, an auto sampler has to be installed and programmed accordingly. After all this questions have been clarified and required measures have been undertaken, the following practical working steps are carried out:

Measurement of resin volume

A defined volume of resin is measured by means of a measuring cylinder with suitable volume. Measuring the amount of resin it has to be considered, whether the resin volume will swell or shrink while it is operated. Of course the resin volume in its swelled form should not exceed the filling volume of the column.

Filling the column with resin

The column is filled with the measured amount. The level of the resin bed surface is marked on the column with a sticker.

Water test run

Before feeding the column with the original process solution several BV of distilled water should be run through it. Thereby the following issues should be checked: - appropriate flow rate of the pump? - valves are set to the right positions? - any air bubbles caught in the filter bed or elsewhere? - sealings are closing tight? - on-line probes are contacted well?

A test report form has to be prepared according to the recommendations.

Running the filtration experiment

The feed pump is connected with the feed storage tank T1. Before starting the pump the valve V1 is switched in a way that the flow runs straight through the open end of the valve V1. After starting the pump (P) Valve V1 is kept open as long as it is receiving air that is displaced by the upcoming feed stream. As soon as the feed stream arrives at V1 the pump is stopped for a short time and valve V1 is switched into the position to feed the column.

At the same time the pump P1 is restarted again a stop watch is activated. From now on the column is fed with product stream and operating time is running. A sample of the feed stream is withdrawn out of tank T1. Samples of the column effluent are withdrawn in sequences according to the plan.

Throughout the whole experiment the effluent colour as well as the colour of the ion exchange resin bed is inspected. Also it has to be checked, whether any kind of precipitate is formed or the bed plugs from suspended particles or other effects. If the gas buffer at the head of the column (C) is growing too much through the entrapment of air bubbles, the air has to be removed time by time by opening the Valve V1. It has to be made sure, that the resin bed is always flooded with water. The water level in the column has to be checked and readjusted accordingly by changing the position of the siphon (S), if required. All observations as well as special operations have to be written down into the test report formula. The running time, when the observation or operation is done, is an essential information, that should not be forgotten to add to every note. After the test has been run, the bed depth should be measured and compared to the original height of the bed.

Tabel 20 Omstandigheden kolom experimenten met vlieggas oplossing.

Parameter (eenheid)	Experiment pH 1	Experiment pH 3
Debiet (ml/min)	15	10
Bedvolume (ml)	50	30
Kolom diameter (cm)	2	2
Voeding (l)	5	5
Oppervlakte bed (cm ²)	3,1	3,1
Diepte bed (cm)	15,9	9,5
Verhouding hoogte:breedte	8	4,8
Debiet (bedvolume/uur)	18	20
Superficiële snelheid (m/h)	2,9	1,9

Bijlage VI Protocol voor karakteriseren neerslag vliegias

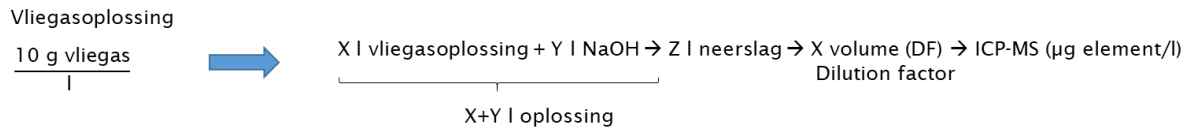
Een gemodificeerde Tessier sequentiële extractieprocedure voorgesteld door Osuna et al. (Osuna et al., 2004) is gebruikt om de 10 elementen te verdelen in: 1) uitwisselbaar, 2) carbonaten, 3) organische stof en sulfiden, en 4) resterende fractie. Hiervoor is 1 gram neerslag behandeld zoals beschreven in Tabel 21 en ontsloten met een magnetron (Multiwave Eco (Anton Paar) om de restfractie te extraheren.

Tabel 21 Benodigde omstandigheden voor sequentiële extractie methode, aangepast door Van Hullebusch et al. (2005).

Fractie	Extractiemiddel	Extractie omstandigheden	
		Schud tijd (uur)	Temperatuur (°C)
Uitwisselbaar	10 ml $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 1 M	1	20 °C
Carbonaten	10 ml CH_3COOH 1 M	1	20 °C
Organische stof en sulfiden	5 ml H_2O_2 30% (pH = 2)	3	35 °C
Resterend	10 ml koningswater (HCl : HNO_3 3:1)		Ontsluiten met magnetron

Bijlage VII Concentratiebepaling

Concentratiebepaling voor precipitatie resultaten:

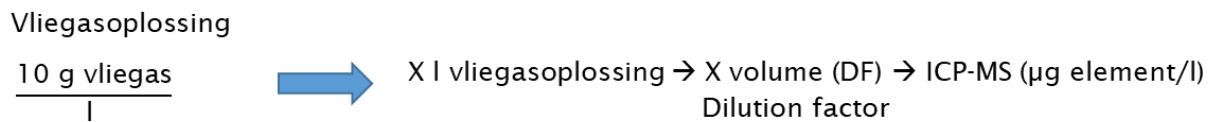


$$\frac{\mu\text{g element}}{1} \cdot DF\left(\frac{1}{\text{neerslag}}\right) = \frac{\mu\text{g element}}{1 \text{ neerslag}} \cdot \frac{Z \text{ l neerslag}}{X+Y \text{ l oplossing}} \cdot \frac{X+Y \text{ l oplossing}}{X \text{ l vliegasplossing}} \cdot \frac{1 \text{ l vliegasplossing}}{10 \text{ g vliegasplossing}} = \frac{\mu\text{g element}}{\text{g vliegasplossing}} = \frac{\text{mg element}}{\text{kg vliegasplossing}}$$

$$\frac{\mu\text{g element}}{1 \text{ neerslag}} \cdot \frac{1 \text{ l neerslag}}{76,82 \text{ g neerslag}} = \frac{\text{mg element}}{\text{kg neerslag}}$$

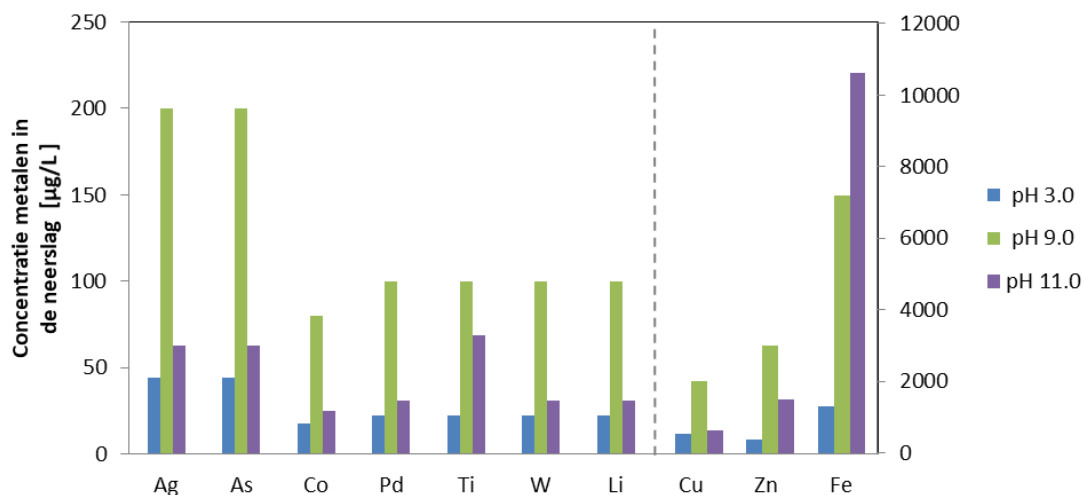
Experimental

Concentratiebepaling voor ionenwisseling resultaten:



$$\frac{\mu\text{g element}}{1} \cdot DF\left(\frac{1}{\text{vliegasplossing}}\right) \cdot \frac{1 \text{ l vliegasplossing}}{10 \text{ g vliegasplossing}} = \frac{\mu\text{g element}}{\text{g vliegasplossing}} = \frac{\text{mg element}}{\text{kg vliegasplossing}}$$

Bijlage VIII Concentratie metalen in de neerslag van de precipitatie experimenten met influent



Figuur 31 Concentratie metalen in de neerslag (in µg/l neerslag) van de precipitatie experimenten met influent bij verschillende pH's.

De concentratie metalen in de neerslag (Figuur 31 en Tabel 23 Bijlage IX) is bepaald aan de hand van het meetprotocol, zoals opgenomen in paragraaf 2.1.

Uit Figuur 31 blijkt dat van de gemeten 10 metalen alleen de concentratie Fe in de neerslag toeneemt bij oplopende zuurgraad. Van de overige metalen is de concentratie het hoogst in de neerslag gevormd bij pH 9. Uit de resultaten blijkt dat er opmerkelijke verschillen bestaan tussen de samenstellingen gevormd bij verschillende pH waarden, enkele voorbeelden:

- De concentratie Ti in de neerslag bij pH 11 is circa 68% hoger dan bij pH 3.
- De concentratie Cu in de neerslag is bij pH 3 bijna 17% minder dan in de neerslag bij pH 11.
- De concentratie Zn in de neerslag is bij pH 9 circa 87% hoger dan bij pH 3 en circa 50% hoger dan bij pH 11.
- Van de 10 gemeten doelmetalen is Fe het meest voorkomende metaal in de neerslagen. Hierbij dient te worden opgemerkt dat naast de betreffende 10 doelmetalen geen overige elementen bepaald zijn.

Bijlage IX Meetresultaten

Tabel 22 Concentratie metalen in de bovenstaande vloeistof van de precipitatie experimenten met influent bij verschillende pH's. Fe, Zn, Cu, Li concentraties zijn uitgezet op de rechter Y-as. De detectielimiet bedroeg <1 µg/l voor Ag en As, <0,4 µg/l voor Co, <0,5 µg/l voor Pd en W`

Metal [µg/L]	pH 3,0	pH 7,6	pH 9,0	pH 11,0
Ag	<1	<1	<1	<1
As	<1	<1	1,2	<1
Co	<0,4	<0,4	0,4	<0,4
Pd	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Ti	1,3	2,0	0,58	2,9
W	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5
Li	14	13,5	13	14
Cu	26	41,5	41	32
Zn	185	170	150	165
Fe	400	455	495	290

Tabel 23 Concentratie metalen in de neerslag van de precipitatie experimenten met influent bij verschillende pH's. Bij meting onder de detectielimiet is deze gerapporteerd als < .

Element [µg/L neerslag]	pH 3,0 [P]	pH 9,0 [P]	pH 11,0 [P]
Ag	<44,4	<200,0	<62,5
As	<44,4	<200,0	<62,5
Co	<17,8	<80,0	<25
Pd	<22,2	<100,0	<31,25
Ti	<22,2	<100,0	68,75
W	<22,2	<100,0	<31,25
Li	<22,2	<100,0	<31,25
Cu	533,3	<2000,0	625
Zn	386,7	3000,0	1500
Fe	1288,9	7200,0	10625

Tabel 24 Concentratie metalen in de bovenstaande vloeistof van de vlieggas oplossing bij verschillende pH's. De detectielimiet bedroeg <0,1 µg/l voor W.

Element [mg/kg vlieggas]	pH 1,0	pH 3,0	pH 5,0
Ag	9,625	8,064	8,673
As	63,75	30,24	23,52
Co	20	18,72	14,7

Li	7,75	8,64	8,82
Pd	0,7	1,0944	0,8967
W	3,375	0,2448	<0,10
Ti	3162,5	17,28	12,936
Zn	3881,25	3074,4	308,7
Cu	1562,5	1339,2	60,27
Fe(x10)	10441,25	169,2	129,36

Tabel 25 Concentratie metalen in de range 1.000 – 35.000 mg/kg in vlieggas bij verschillende pH's in bovenstaande vloeistof en neerslag [P] na precipitatie in serie.

Element (mg/kg vlieggas)	vlieggas (referentie)	pH 1,05 [S]	pH 1,5 [P]	pH 3,0 [P]	pH 5,0 [P]	pH 5,0 [S]	Verwijdering (%)
Mn	1596,5	94	1230,5	35,17583	303,4152	1046,762	94%
Cu	1673,5	23,5	212,5	24,87434	266,0169	1183,544	99%
Ti	2776	3,9	1493,5	808,5492	1587,567	233,3552	100%
Zn	4335	43,5	3324,5	49,54092	440,6073	3148,612	99%
Ca	7557	2953	5972	112,4983	975,7596	2352,058	61%
K	22522	12885	17842,5	336,9377	1587,567	1879,594	43%
Al	26972,5	240,5	21611	708,9567	15173,45	10072,03	99%
Mg	34520	17853,5	27137,5	480,3986	4338,889	5285,501	48%

Tabel 26 Fractioneren metalen in de neerslag van vlieggas oplossing bij pH 3,0 in uitwisselbaar, carbonaten, organisch materiaal en sulfiden, en rest fractie.

Metal [mg/kg neerslag]	Organische stof en sulfiden			
	Uitwisselbaar	Carbonaten	Organische stof en sulfiden	Resterend
Ag	0,048	0,052	0,0465	0,108
As	0,32	0,48	0,305	1,38
Co	0,053	0,084	0,075	0,148
Li	0,11	0,12	0,095	0,112
Pd	0,001	0,001	0,0009	0,01
W	0,0058	0,094	0,0465	0,58
Cu	1,9	10,6	7,625	19,7
Ti	0,059	24,15	1,525	131,1
Zn	0,46	23,45	18,55	41,6
Fe	0,83	563,85	31	772,7

Tabel 27 Concentratie (64) elementen (genormaliseerd naar initiële hoeveelheid vlieggas) in de (bovenstaande) vloeistof van de vlieggasoplossing bij pH 3,0, nadat deze is behandeld met ionenwisseling met TP-207 hars in de H- en in de Na-vorm.

Element [mg/kg vlieggas]	pH 3,0 hars in de H ⁺ vorm	pH 3,0 hars in de Na ⁺ vorm
In	0,001	0,001
Os	0,001	0,001
U	0,001	0,009
Hf	0,003	0,003
Re	0,003	0,003
Ta	0,003	0,003
W	0,003	0,013
Ir	0,006	0,004
Lu	0,006	0,001
Tm	0,006	0,001
Bi	0,007	0,187
Nh	0,007	0,007
Tb	0,007	0,001
Ho	0,010	0,001
Mo	0,010	0,075
Zr	0,012	0,032
Th	0,014	0,014
Sn	0,022	0,202
Yb	0,033	0,001
Er	0,048	0,001
Ga	0,050	0,012
Te	0,056	0,030
Sm	0,059	0,004
Dy	0,060	0,003
Pr	0,094	0,006
Tl	0,096	0,389
Gd	0,099	0,004
Be	0,114	0,001
Eu	0,12	0,03
Pt	0,12	0,14
Sc	0,14	0,14
Se	0,16	0,11
Sb	0,20	0,16
V	0,20	0,08
Ni	0,29	0,01
Nd	0,33	0,02
Ru	0,35	0,29
Ge	0,36	0,22
Pd	0,66	0,23
Y	0,66	0,01
Ce	0,99	0,06
Co	0,99	0,01
La	1,18	0,04
Cu	1,27	0,78
Cs	1,44	1,08
Ti	1,58	9,07

Element [mg/kg vlieggas]	pH 3,0 hars in de H ⁺ vorm	pH 3,0 hars in de Na ⁺ vorm
Cd	2,45	0,01
Ag	6,91	5,76
Pb	8,21	0,58
Li	8,78	6,62
As	20,88	15,84
Rb	20,88	15,84
Cr	33,12	0,30
Fe	4,18	190,80
Zn	257,76	0,92
Bo	342,7	275,0
Ba	475,9	118,8
Sr	503,3	167,8
Mn	1116,0	64,1
Al	1561,7	41,0
Ca	6132,2	1623,6
K	19262,2	13223,5
Mg	28727,3	11970,0
Na	2443897,4	1879401,6

Tabel 28 Concentratie metalen, verwachte belading en volume vlieggas oplossing bij verzadiging bij pH 1,0.

Element	Voedings- concentratie doelstof (mg/l)	Debiet (ml/min)	Verwachte belading (g/l hars)	Geschat volume vlieggas oplossing tot verzadiging [L]	Geschat volume te behandelen vlieggas oplossing per harsvolume (in BV, L oplossing/L hars)
Zn	38,2	15	2,340	3,1	61,3
Ti	28,6	15	0,220	0,4	7,7
Ag	0,1	15	0,002	1,2	24,0
Li	0,11	15	0,006	2,9	58,2
As	0,49	15	0,016	1,6	32,7
Fe	91,08	15	0,864	0,5	9,5
Cu	15,05	15	2,020	6,7	134,2
W	0,021	15	0,000	1,0	19,0
Co	0,14	15	0,006	2,3	45,7
Pd	0,0028	15	0,000	1,4	28,6

Tabel 29 Concentratie metalen in de in- en uitgaande vloeistof van de kolom experimenten met vliegias oplossing bij pH 1,0 bij gebruik van TP-207 hars in de H vorm.

BV	Cu		Zn		Fe		Ag		Ti		Co	
	Inf.	Ef.	Inf.	Ef.	Inf.	Ef.	Inf.	Ef.	Inf.	Ef.	Inf.	Ef.
4,5	1061,5	157	3567		81003,5	35516	8,3	0,23	4,5	1061,5	157	3567
18	1061,5	853	3567	2940,5	81003,5	34246	8,3	6,2	18	1061,5	853	3567
31,5	1061,5	992	3567	4199	81003,5	37584	8,3	7,4	31,5	1061,5	992	3567
49,5	1061,5	1046,5	3567	4276,5	81003,5	37669,5	8,3	7,6	49,5	1061,5	1046,5	3567
67,5	1061,5	1093	3567	4353	81003,5	38265,5	8,3	7,8	67,5	1061,5	1093	3567
79,5	1061,5	1119	3567	4290,5	81003,5	38180	8,3	7,8	79,5	1061,5	1119	3567
99	1061,5	996	3567	4368,5	81003,5	38396,5	8,3	8	99	1061,5	996	3567

Tabel 30 Concentratie metalen in de in- en uitgaande vloeistof van de kolom experimenten met vliegias oplossing bij pH 3,0 bij gebruik van TP-207 hars in de H vorm.

BV	Cu		Zn		Fe		Ag		Ti		Co	
	Inf.	Ef.	Inf.	Ef.	Inf.	Ef.	Inf.	Ef.	Inf.	Ef.	Inf.	Ef.
8	770,4	0,3	3289,7	50,4	1627,2	224,6	5,6	5,3	68,4	12,7	10,5	0,6
25	770,4	0,3	3289,7	85,7	1627,2	168,5	5,6	6,0	68,4	9,4	10,5	0,6
50	770,4	0,2	3289,7	155,5	1627,2	136,1	5,6	6,0	68,4	7,3	10,5	0,8
83	770,4	0,3	3289,7	272,9	1627,2	123,1	5,6	6,0	68,4	6,5	10,5	1,3
117	770,4	0,2	3289,7	144,7	1627,2	103,0	5,6	6,0	68,4	6,2	10,5	0,6
138	770,4	1,3	3289,7	323,3	1627,2	237,6	5,6	6,0	68,4	6,2	10,5	1,1
180	770,4	0,2	3289,7	458,6	1627,2	110,9	5,6	6,0	68,4	6,0	10,5	1,6

Tabel 31 Concentratie metalen in RO voeding, RO concentraat (brijn) en RO concentraat behandeld met 5 ml TP-207 in de Na-vorm.

Metal [µg/l]	RO voeding		RO conc. na schud proeven
	RO voeding	RO conc.	
Ag	0,5	0,5	0,5
As	1,4	5,3	5,05
Co	0,74	2,75	2,15
Cu	2,4	2,4	2,05
Pd	0,37	1,04	0,135
Ti	0,68	2,75	1,9
W	0,1	1,13	0,1

Bijlage X Karakteriseren neerslag vliegas

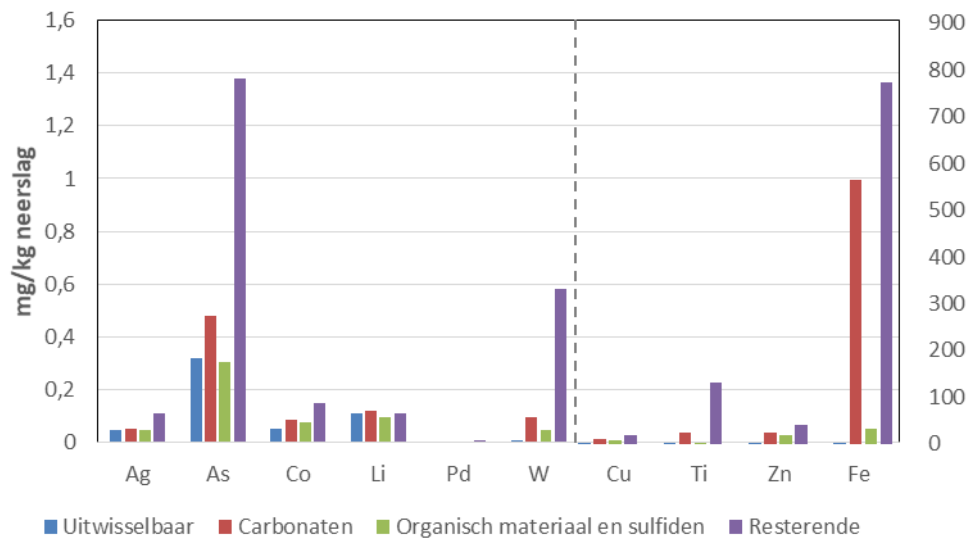
Karakteriseren neerslag vliegas

Experiment	Influent	Vliegas oplossing	Brijn
Karakteriseren neerslag		X	

Het beoordelen van het metaalgehalte door sequentiële extractie is gebaseerd op de beschikbaarheid van metaalbindende vormen, rekening houdend met de volgende vier operationeel gedefinieerde fracties: 1) uitwisselbaar, 2) carbonaten, 3) organisch materiaal en sulfiden, en 4) resterende fractie. Volgens Tessier et al. (1979) worden deze fracties gekenmerkt door metaalbindende vormen met afnemende oplosbaarheid en reactiviteit in de hierboven vermelde volgorde. Daarom worden metalen geassocieerd met de uitwisselbare fractie gedefinieerd als de meest beschikbare en reactieve en die welke zijn geassocieerd met de restfractie als de minst beschikbare en reactieve fractie.

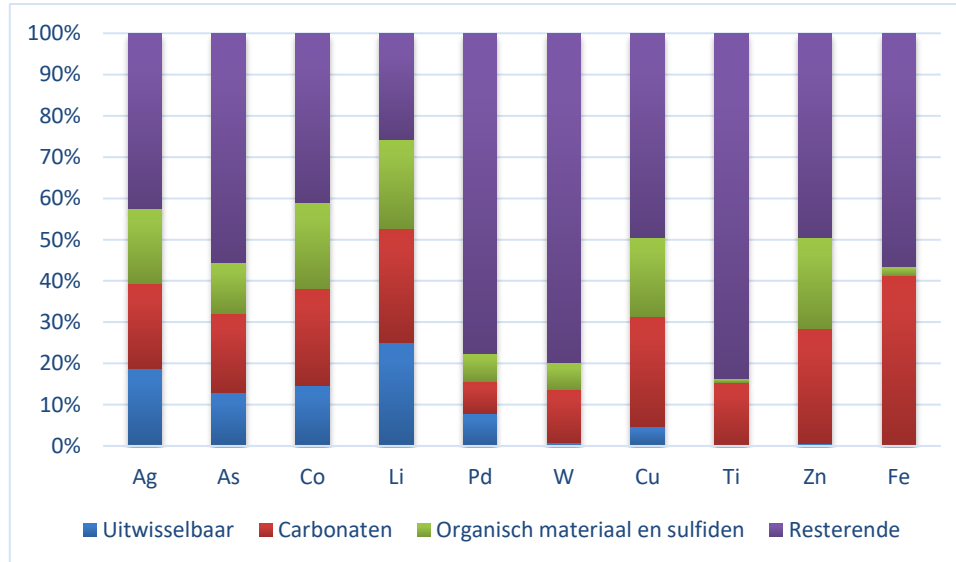
De uitwisselbare vorm van een metaal is onmiddellijk beschikbaar in een neutrale omgeving; de carbonaatvorm is beschikbaar in een zure omgeving; de organische stof/sulfiden zijn potentieel beschikbaar onder reducerende omstandigheden; en de resterende vorm is niet beschikbaar voor uitloging.

De neerslag bij pH 3,0 heeft een hoger gehalte aan metalen in de restfractie dan in de andere fracties (Figuur 32, zie ook Tabel 25 in Bijlage IX). Het gehalte aan As, Co, W, Ti, Fe in de restfractie is significant hoger, met respectievelijk gehalten van ongeveer 1,38; 0,15; 0,58; 131,1 en 772,7 mg/kg neerslag, dan in de uitwisselbare fractie (0,32; 0,05; 0,01; 0,06 en 0,83 mg/kg neerslag). Li is daarentegen het enige metaal waarin de concentratie in alle fracties vergelijkbaar is, met gehalten tussen 0,10 en 0,12 mg/kg neerslag.



Figuur 32 Fractioneren metalen in de neerslag van vlieggas oplossing bij pH 3,0 in uitwisselbaar, carbonaten, organisch materiaal en sulfiden, en rest fractie.

De verdeling van de metalen over de verschillende fracties uit de neerslag verkregen uit de vlieggas oplossing bij pH 3,0 is weergegeven in Figuur 33.



Figuur 33 Verdeling metalen in neerslag uit vlieggasoplossing bij pH 3,0 over de verschillende fracties (in %).

Discussie

De restfractie van de neerslag vlieggas gevormd bij pH 3,0 heeft een hoger gehalte aan metalen dan de andere fracties. Dit betekent dat de vorm waarin de meerderheid van de 10 geanalyseerde metalen zich in de neerslag bevinden niet uitloogbaar zijn uit de neerslag.

In verhouding tot de andere fracties hebben Ti, Zn en Fe een verwaarloosbare concentratie in de uitwisselbare fractie van de neerslag gevormd bij pH 3,0 uit de vlieggas oplossing. Dit betekent dat het gehalte van deze metalen in het precipitaat niet erg reactief is of direct beschikbaar voor substitutie.

Conclusie

- De vlieggas neerslag gevormd bij pH 3,0 heeft een relatief grote restfractie, waarvan de meerderheid van de 10 geanalyseerde (doel)metalen niet uitloogbaar is.
- Ti, Zn en Fe hebben een verwaarloosbare concentratie in de uitwisselbare fractie van de vlieggas neerslag bij pH 3,0 in vergelijking met de andere fracties, wat betekent dat het gehalte van deze metalen in het precipitaat niet erg reactief is of direct beschikbaar voor uitwisseling.

Uit de test met metaal fractionering blijkt dat een groot deel van de onderzochte (10) doelmetalen niet uitloogbaar zijn uit de neerslag verkregen uit de vlieggasoplossing bij pH 3,0. De doelmetalen Ti, Zn en Fe zijn bovendien nauwelijks aanwezig in de zogenaamde uitwisselbare fractie, waardoor deze metalen niet erg reactief en direct beschikbaar zijn voor ionenwisseling in de precipitaatfase.