

# Terugwinnen metalen uit water, slib en vlieggas

HVC SVI 25 jaar  
24-september-2018

Kees Roest, Edwin de Buijzer,  
Julian Muñoz Sierra & Luc Palmén  
KWR Watercycle Research Institute



TOPCONSORTIA WATER & WARTIËV

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																																					
<table border="1"> <tbody> <tr> <td>Ce</td> <td>Pr</td> <td>Nd</td> <td>Pm</td> <td>Sm</td> <td>Eu</td> <td>Gd</td> <td>Tb</td> <td>Dy</td> <td>Ho</td> <td>Er</td> <td>Tm</td> <td>Yb</td> <td>Lu</td> </tr> <tr> <td>Th</td> <td>Pa</td> <td>U</td> <td>Np</td> <td>Pu</td> <td>Am</td> <td>Cm</td> <td>Bk</td> <td>Cf</td> <td>Es</td> <td>Fm</td> <td>Md</td> <td>No</td> <td>Lr</td> </tr> </tbody> </table>																		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu																																
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr																																

metaal atomen
  niet-metaal atomen

www.kwrwater.nl

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

# HVC Gefeliciteerd

SVI 25 jaar



# Terugwinnen metalen uit water, slib en vliegas

## Content of Presentation

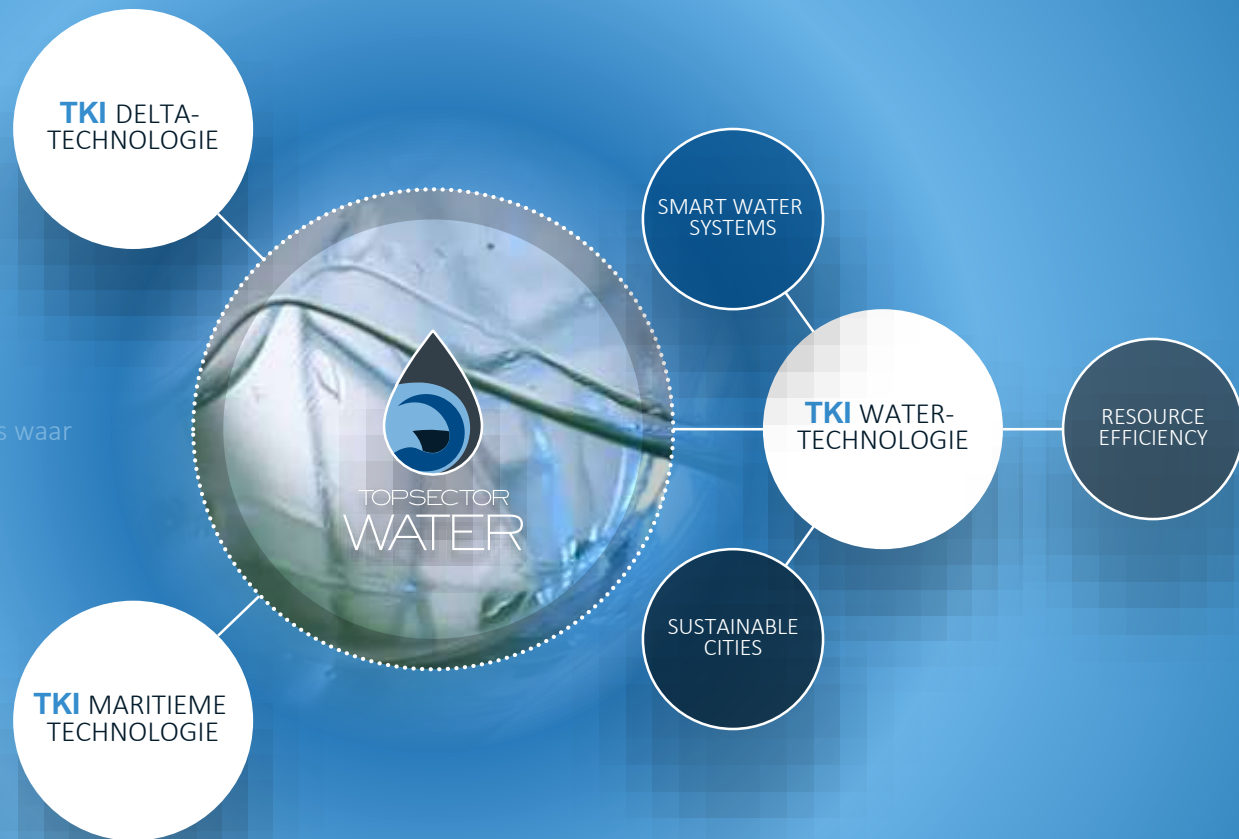
1. TKI Watertechnologie

2. Inleiding/achtergrond/voorstudie

3. Resultaten metingen metalenconcentraties

4. Potentiële opbrengst/projectvervolg

Wateruitdagingen oplossen om de wereld welvaart te verhogen, dat is waar Topsector Water aan werkt.



## INSTRUMENTARIUM

---

- TKI-toeslag (programma en projecten)
- MIT-regeling (innovatiemakelaars en netwerkactiviteiten)
- Subsidie voor programma-ondersteunende activiteiten

## AANSTURING

---

- 1) Bedrijfsleven stelt vragen/ziet kansen
- 2) Onderzoeksorganisaties maken PPS-projectvoorstellen
- 3) Programmaraad toetst
- 4) Bestuur stelt vast
- 5) Onderzoeksorganisaties voeren projecten uit en leggen verantwoording af

## MAATSCHAPPELIJKE THEMA'S:

- 1) Klimaat en water
- 2) Energie en CO2
- 3) Landbouw en voeding
- 4) Circulaire Economie

## SLEUTELTECHNOLOGIEËN:

- 1) Quantum-/nanotechnologie
- 2) Geavanceerde materialen
- 3) Biotechnologie
- 4) Micro- en nano-electronica
- 5) ICT
- 6) Meet- en detectietechnologie
- 7) Elektrochemische conversie en materialen



# Grondstoffenefficiëntie in de waterketen

## Circulaire Economie – Een duurzame water cyclus

### WATER

- Effluent hergebruik: implementatie van MDR (modulaire duurzame RWZI) & Dinteloord: effluentopslag voor tuinbouw in aquifer
- COASTAR: zout op afstand, zoekt op voorraad
- Urban Waterbuffer
- Zero liquid discharge (ZLD): spuiwater behandeling tuinbouw
- Sewer Mining & CoRe Water: Forward osmosis
- Eutectic freeze crystallisation: verwerking van geconcentreerde zoutoplossingen

### ENERGIE

#### Thermisch:

- Thermische energie uit drinkwater; o.a. 'Calorics'
- Duurzaam Ziekenhuis Hilversum
- Transitie WKO naar HTO

#### Biogas uit organische stof:

- Dynamische filtratie (DynaFil) met optimale A-trap
- Nieuwe efficiënte hydrodynamische actieve cavitatie voor slibontsluiting

#### Nieuwe duurzame energie:

- Power to X
- Solar Power to the People

### COMPONENTEN / STOFFEN

- Duurzame luchthavens: fosfaathergebruik
- Duurzame luchthavens: duurzame waterketen: energie- & grondstoffenfabriek
- Screenap: celluloseterugwinning
- Metalenterugwinning
- NOMixed: behandeling IEX regeneraat door EDR en hergebruik van humuszuren
- IJzerslib toepassing voor coagulant & natuurontwikkeling in fosfaatrijke bodem
- Granulair ijzer voor fosfaat,- zwavelwaterstof- en arseenverwijdering
- Pure kalkkorrelproductie
- Kringloopsluiting: Cleantech Playground
- EuRyDice: terugwinnen grondstof industrieel afvalwater
- Power to Protein

# Terugwinnen metalen uit water, slib en vliegas

## Content of Presentation

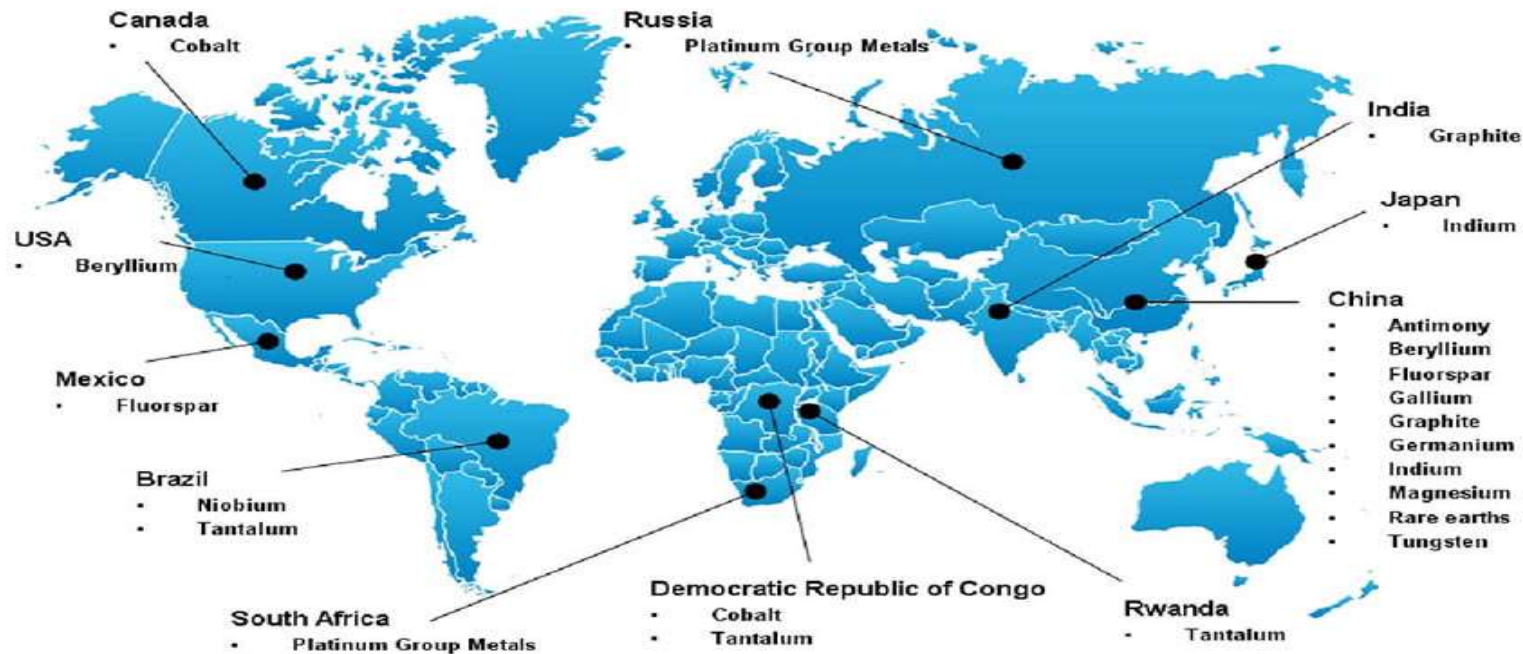
1. TKI Watertechnologie

**2. Inleiding/achtergrond/voorstudie**

3. Resultaten metingen metalenconcentraties

4. Potentiële opbrengst/projectvervolg

## Production concentration of critical raw mineral materials





# List of critical raw materials at EU level

(in alphabetical order; 38 metals)

Antimony, beryllium, bismuth, cobalt, fluorspar, gallium, germanium, graphite, hafnium, indium, magnesium, niobium, PGMs (Platinum Group Metals)<sup>1</sup>, Rare earths<sup>2</sup>, tantalum, tungsten, vanadium

<sup>1</sup> :The Platinum Groep Metals (PGMs) include platinum, palladium, iridium, rhodium, ruthenium and osmium.

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

# Verkenning mogelijkheden 'grondstof RWZI' (STOWA 2013-31)

- Metalen:  
behoren tot de 'niet geselecteerde grondstoffen'
- Motivatie: nog veel onbekend
- Opgemerkt:  
“nog niet van alle metalen is de concentratie in afvalwater en/of slib bekend. Vooral van de zeldzame aardmetalen (lanthaniden en actiniden) waar potentieel een wereldwijd tekort van wordt verwacht, kan de concentratie mogelijk interessant genoeg (worden) om terugwinning interessant te maken”.



# Terugwinnen zware metalen en zeldzame aardmetalen uit afvalwater en slib-eindverwerking

(KWR vooronderzoek: KWR 2016.021)

- Onderzocht:
  - ✓ Data over 46 kritieke en waardevolle metalen.
- Conclusie:
  - ✓ Weinig data, nog veel onbekend (speciatie).
  - ✓ Er zijn kansen voor het terugwinnen van (schaarse) zware metalen en aardmetalen, waaronder koper, zink, goud en palladium.
  - ✓ Verwijdering metalen leidt tevens tot verbetering kwaliteit (rest)producten en daarmee afzetmogelijkheden.



# Maximale waarden zware metalen in zuiveringslib

\*bron: CBS statline, data 2015

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

# Doelen TKI-project:



1. Onderzoeken mogelijkheden om (zeldzame) metalen uit de drinkwater-afvalwater-slib-as-keten economisch terug te winnen.
2. Testen effectiviteit (op kleine schaal) van de gekozen technologie.

## Daarnaast:

- Ontwikkelen van een meetmethode en het opzetten en uitvoeren van een uitvoerig meetplan.
- Potentiële alternatieve afzetroutes voor communaal afvalwaterzuiveringsslib met verlaagd gehalte aan koper en zink.
- Afzetmogelijkheden van teruggewonnen metalen.
- Duurzaamheidsaspecten.



# Terugwinnen zware metalen en zeldzame aardmetalen uit afvalwater en slib-eindverwerking (KWR 2017.066)

## ICP-MS methodeontwikkeling

- Ontwikkeling:
  - ✓ Basis: Methode voor 'typische' drinkwater(bron) monsters.
  - ✓ Monstervoorbehandeling en meetmethode met inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) geschikt voor de analyse van 64 elementen in diverse matrices, namelijk waterige fasen (RO membraanconcentraat, influent en effluent van een rioolwaterzuiveringsinrichting) en slibachtige fasen (zuiveringsslib en vliegas).
- Rapport:
  - ✓ [www.kwrwater.nl/projecten/terugwinnen-metalen-water-slib-en-vliegas/](http://www.kwrwater.nl/projecten/terugwinnen-metalen-water-slib-en-vliegas/)



# Resultaten metingen bemonsterrondes TKI-project

64 elementen met ICP-MS; goud en kwik separaat

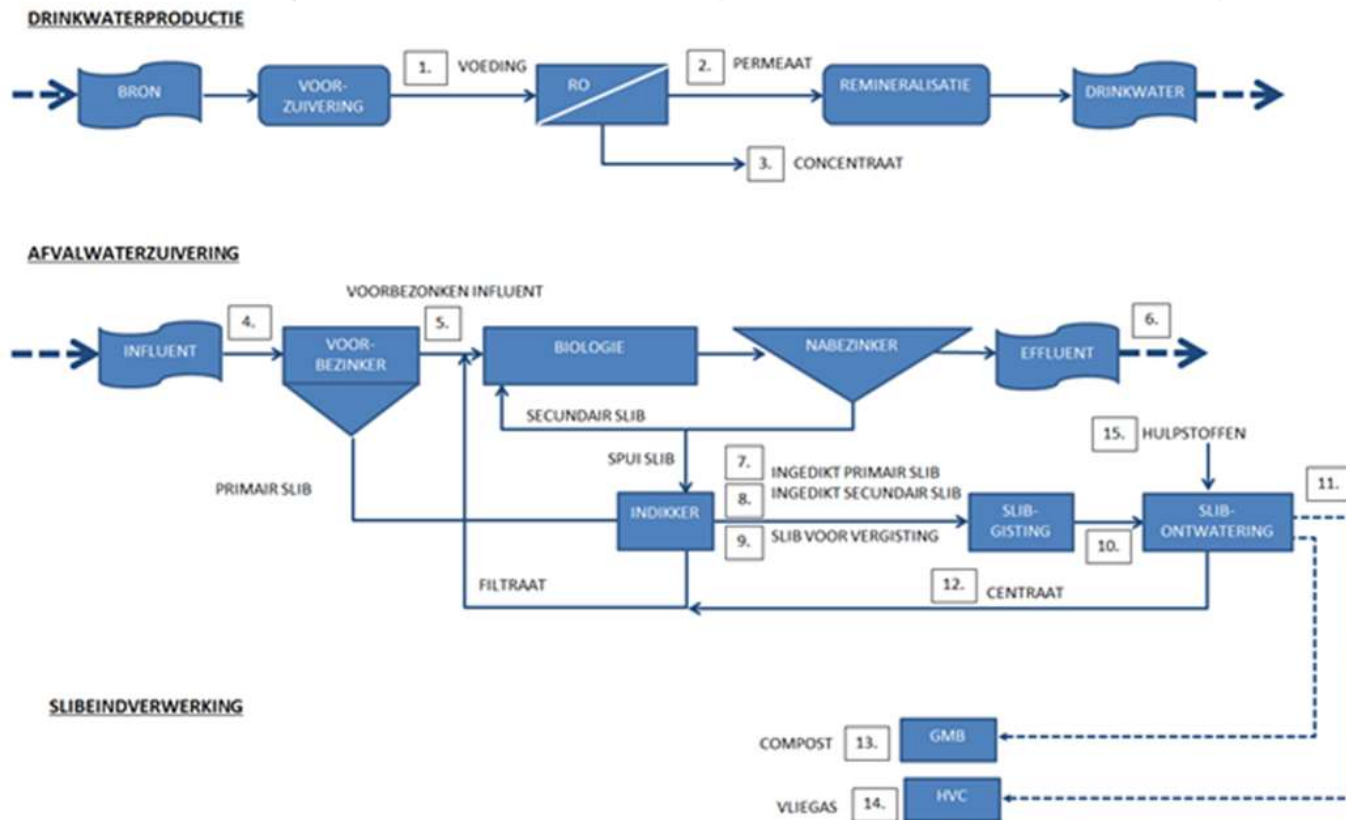
- Monsters/stromen:
  - Drinkwaterbereiding
  - 4 RWZI's
  - Gecomposteerd slib
  - As van slibverbranding
  - Hulpstoffen (PE, FeCl<sub>3</sub>)
  - Experimenten IEX
  
- 2 meetrondes
  - 3 monsters najaar 2016
  - 1 monster voorjaar 2017



Hoogheemraadschap van Delfland



## 2 meetrondes (3 monsters najaar 2016, 1 voorjaar 2017)





# Drinkwaterbereiding

- Relatief lage concentraties metalen en andere elementen
  - Vrij veel elementen onder de detectiegrens
  - Enkele elementen vergelijkbaar met concentraties in RWZI's
- Verschil meetronde 1 en 2 van membraanconcentraat:
  - Vrij groot verschil tussen meetronde 1 en meetronde 2
  - In meetronde 2 hogere concentraties (behalve voor B)
- Geen directe aanleiding tot terugwinning elementen uit bv. membraanconcentraat
- RO is geschikt voor verwijdering van metalen voor productie van drinkwater

# RWZI's

- Voor veel elementen is het de eerste keer dat de concentraties in de RWZI zijn gemeten
- Er zit verschil tussen de gemeten concentraties van de verschillende zuiveringen
- Verschil tussen meetronde 1 en meetronde 2:
  - Vergelijkbaar met verschillen tussen de bemonsterde zuiveringen
  - Bijna vergelijkbaar met verschil door het bewaren van een monster (veel verschillen rond 10%, met enkele beperkte uitschieters tot  $\pm 50\%$ : B, Ge, As & Sn)
- Overall lijkt het influent van de RWZI Venlo wat hogere concentraties elementen te bevatten dan de overige 3 bemonsterde RWZI's

# Vergelijking meetdata deze studie (4 RWZI's) & CLO

\*Relatief hoge concentratie chroom & nikkel in influent RWZI Venlo

Parameter	Gemiddelde in influent ( $\mu\text{g/L}$ ), op basis van meetdata uit dit onderzoek	Data influent Nederland ( $\mu\text{g/L}$ ), op basis van data Compendium voor de Leefomgeving (2015)
Koper	92	74
Chroom	18 *	9
Zink	215	217
Lood	13	18
Cadmium	0,24	0,3
Nikkel	28 *	10
Kwik	< 0,12	0,1
Arseen	2,4	3,7

# Resultaten metalen slibverwerking (1)

## Totale concentraties in as en compost in mg/kg.ds

Element	As HVC	Compost		Element	As HVC	Compost	
Lithium	11	3,9		Vanadium	55	15	
Beryllium	0,65	0,24		Chroom	94	36	
Boor	49	35		Mangaan	1393	400	
Natrium	3354	750		IJzer	84641	36235	
Magnesium	26465	5675		Kobalt	15	4,7	
Aluminium	22224	11890		Nikkel	71	25	
Kalium	17799	3125		Koper	1213	430	
Calcium	61795	21065		Zink	3443	1315	
Scandium	4,0	2,1		Gallium	6,1	2,7	
Titanium	2840	290		Germanium	3,7	1,6	

# Resultaten metalen slibverwerking (2)

## Totale concentraties in as en compost in mg/kg.ds

Element	As HVC	Compost	Element	As HVC	Compost
Arsenicum	46	7,6	Zilver	9,9	4
Seleen	0,89	3,1	Cadmium	4,0	1,5
Rubidium	29	7,7	Indium	0,34	0,12
Strontium	663	185	Tin	84	33
Yttrium	9,1	3,4	Antimoon	10	4,3
Zirkonium	1,1	3,5	Telluur	0,074	0,03
Niobium	2,4	0,69	Cesium	1,9	0,83
Molybdeen	43	10	Barium	1063	335
Ruthenium	0,018	0,008	Lanthanium	34	10
Palladium	1,07	0,26	Cerium	44	12

# Resultaten metalen slibverwerking (3)

## Totale concentraties in as en compost in mg/kg.ds

Element	As HVC	Compost	Element	As HVC	Compost
Praseodymium	4,2	1,4	Ytterbium	0,91	0,37
Neodymium	16	5,7	Lutetium	0,14	0,053
Samarium	2,8	1,1	Hafnium	0,030	0,7
Europium	0,89	0,33	Tantalium	0,06	<0,002
Gadolinium	3,2	1,1	Wolfraam	9,2	6,6
Terbium	0,38	0,15	Renium	0,008	0,006
Dysprosium	1,9	0,82	Osmium	0,003	0,003
Holmium	0,37	0,15	Iridium	0,011	0,021
Erbium	1,05	0,43	Platina	0,40	0,081
Thulium	0,14	0,054	Goud	0,90	0,93

# Resultaten metalen slibverwerking (4)

## Totale concentraties in as en compost in mg/kg.ds

Element	As HVC	Compost
Kwik	<0,006	<0,006
Thallium	0,70	0,11
Lood	529	140
Bismut	110	35
Thorium	3,3	0,69
Uranium	8,3	1,8

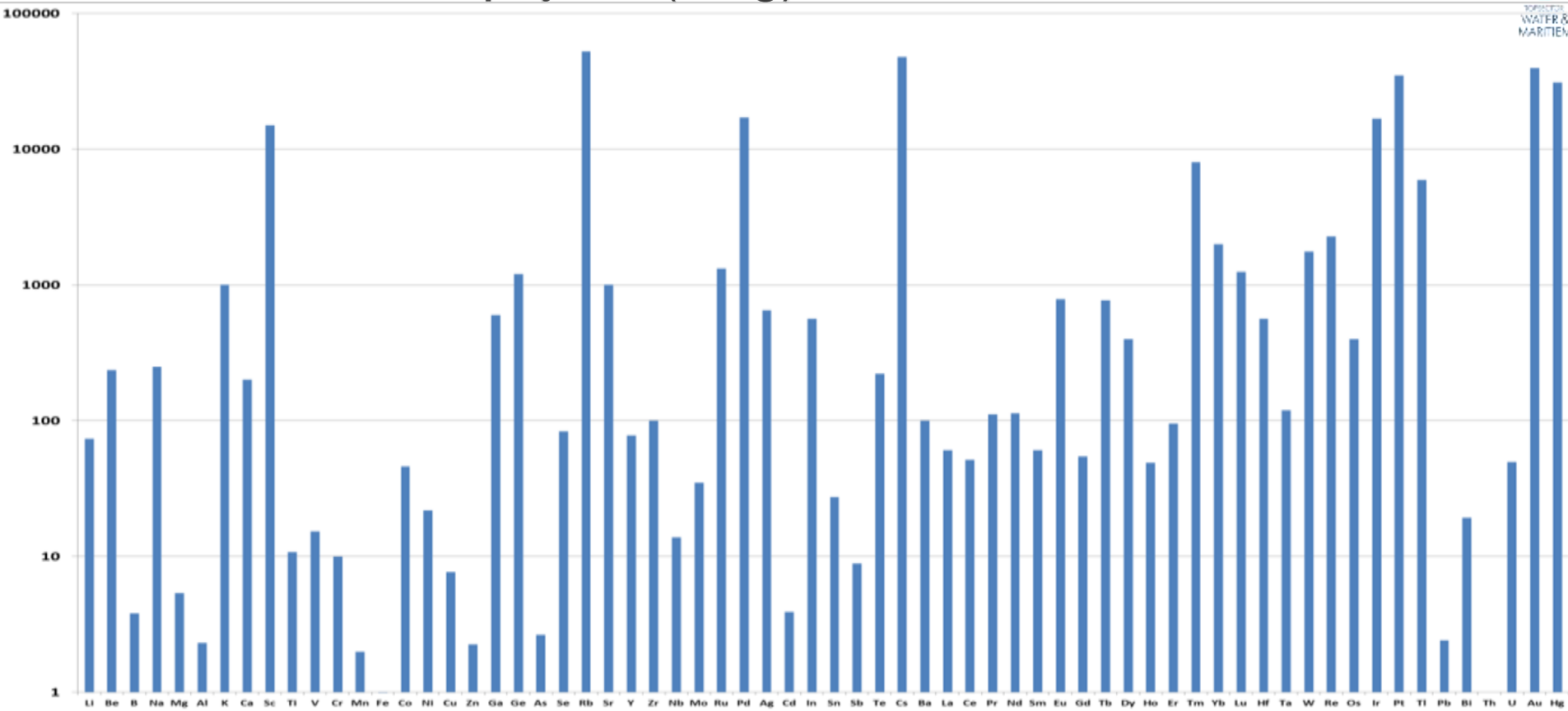
- Bijna alle elementen boven de detectiegrens
- In as doorgaans ongeveer drie keer hogere concentraties dan in compost
- Verschil meetronde 1 en 2:
  - Beperkte variatie tussen meetronde 1 en meetronde 2
    - Veel elementen tussen -25% tot +25%
    - Enkele uitschieters

# Prijzen van Metalen

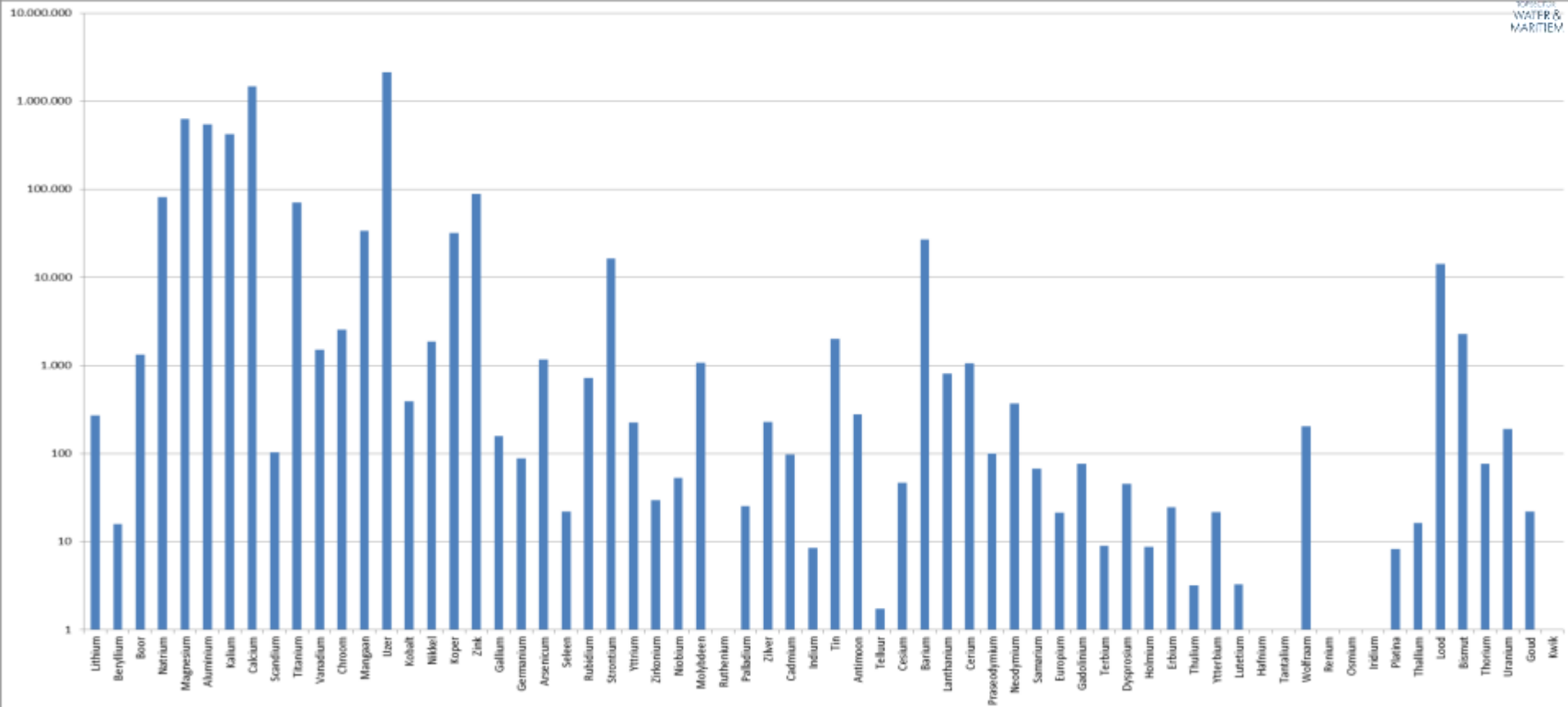
- Verschillende bronnen:
  - U.S. Geological Survey, 2013, Metal prices in the United States through 2010: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2012–5188, 204 p., available only at <http://pubs.usgs.gov/sir/2012/5188>
  - Kitco.com (11-05-2017)
  - MetalPrices.com (April 2016)
  - Mineralprices.com (12-05-2017)
  - Internet bronnen
- Verschillen door bron (plaats/delvingslocatie), datum (volatiliteit) en metaalvorm (bv. oxide, mineraal, puur,..)



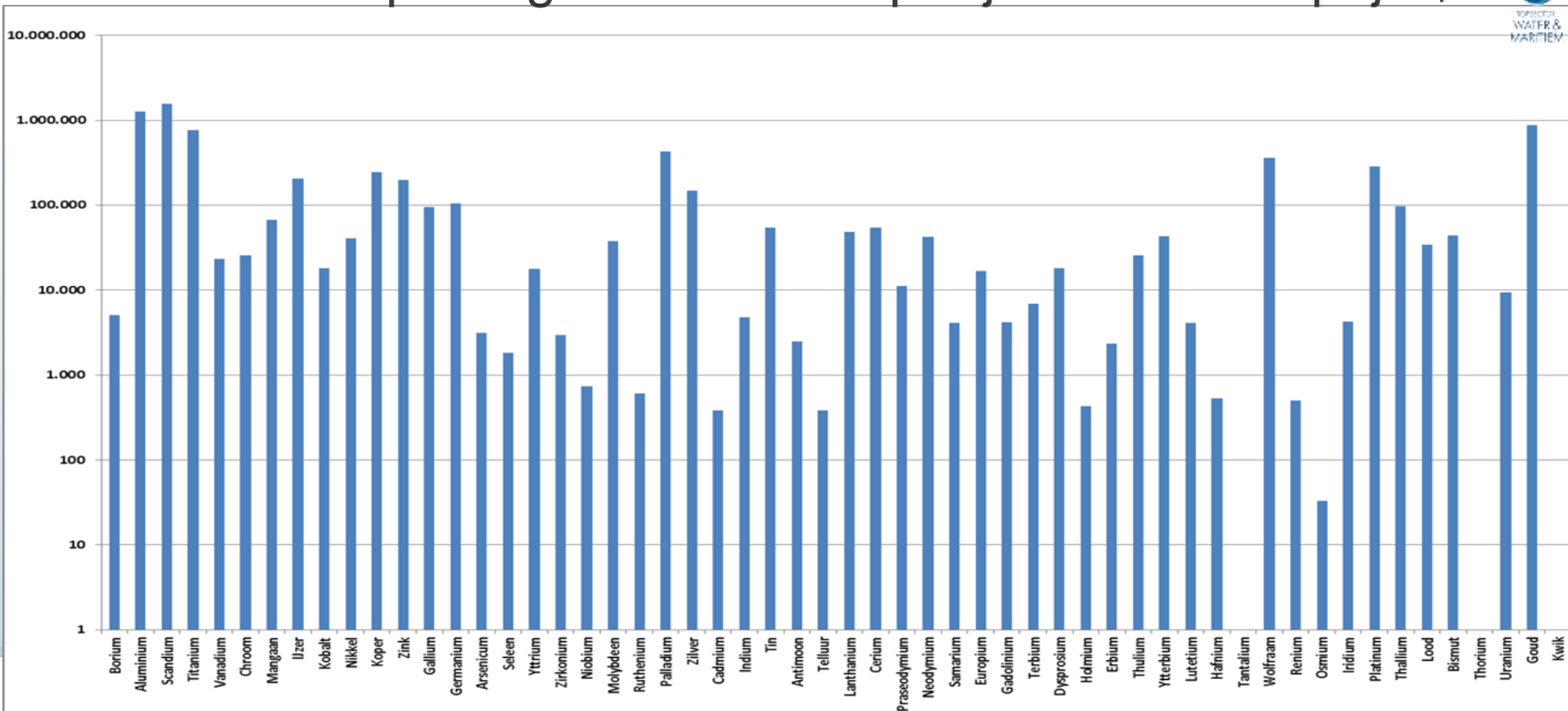
# Indicatie metaalrijzen (\$/kg)



# As HVC: Vrachten (kg/jaar)



# Potentiele opbrengst uit HVC as per jaar: vracht x prijs \$



# Methodiek / proces besluit selectie metalen

## Criteria voor selectie metalen

- Opbrengst metalen volgens vracht x prijs (economische schaarste)

*Doel : metalen terug te winnen*

- Verbetering kwaliteit stofstroom

*Doel : kwaliteit verbetering slib of effluent (verwijdering metalen > BOOM-norm)*

- Fysieke schaarste

*Doel : terugwinnen en gebruik fysiek schaarse metalen t.b.v. autarkie, nog voordat sprake is van economische schaarste*

- Geopolitiek

*Doel : terugwinnen en gebruik metalen tbv onafhankelijkheid instabiele regio's*

- Beschikbaarheid technologie = middel

# Belangrijkste metalen selectielijsten

\*Hogere concentraties ijzer en aluminium en mogelijk magnesium (t.b.v. struvietproductie) worden wellicht veroorzaakt door dosering van hulpstoffen

	Lijst BOOM	Lijst Opbrengst as HVC*	Lijst Shortlist
1	Koper	Koper	Koper
2	Zink	Zink	Zink
3	Kwik	Zilver	Zilver
4	Nikkel	Titanium	Titanium
5	Lood	Palladium	Palladium
6	Arseen	Goud	Goud
7	Cadmium	Wolfraam	Wolfraam
8	Chroom	Aluminium	Iridium
9		IJzer	Kobalt
10		Platinum	Antimoon
11		Thallium	Indium
12		Scandium	Cerium
13			Gallium
14			Tantalium

# Plek van verwijdering / terugwinning

## Vervolgonderzoek stromen

- Drinkwater geen vervolg. Verwijdering RO aangetoond, terugwinnen niet realistisch i.v.m. lage vracht/opbrengst
- Slib geen vervolg. Ontsluiting lastig, voor verbeteren slibkwaliteit richten op “upstream” (influent) en voor opbrengst op “downstream” (as)
- RWZI en as beide vervolgen:
  - Vrucht/opbrengst RWZI > As (per zuivering), maar in as concentratie en winbaarheid beter + grotere vrucht vanwege centrale behandeling slib meerdere zuiveringen
  - Terugwinnen / verwijderen van opgeloste metalen uit influent/effluent in geval van hoge selectiviteit, interessante opbrengst en/of slibverbetering

# Technologieën en processen

Verschillende “algemene” technologieën (o.a. uit voorstudie) gericht op aq-fase:

- Chemische precipitatie ( $\text{OH}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$ , ...)
- (Bio)electrochemische technologie
- Electrodialyse
- Ionwisseling
- (Membraan)filtratie
- Adsorptie, waaronder AKF
- Selectieve binding door zeolieten of affiniteitadsorbentia
- Flocculatie
- Electrocoagulatie

Verschillende “algemene” technologieën (o.a. uit voorstudie) gericht op s-fase:

- Mijntechnologie (selectie, gravimetrie, flotatie, hoge temperatuur processen)
- Magnetisme
- Electrochemie in smelt
- Ontsluiting in zuur/microwave, nadien aq-technologie

(Commerciële) processen door combinatie van technologieën, gericht op vastgestelde stroom/component

Voorbeelden:

- Proces Afvalzorg
- ECR-proces (Elemental Copper Recovery), Elemental
- ADR (advanced dry recovery), Inashco
- Ecophos
- Mijntechnologieën

# Polymetal's Albazino open-pit mine. Source: ICT Group

<http://www.mining.com/the-worlds-highest-grade-gold-mines/>





[www.kwrwater.nl/projecten/terugwinnen-metalen-water-slib-en-vliegas/](http://www.kwrwater.nl/projecten/terugwinnen-metalen-water-slib-en-vliegas/)

[www.tkiwatertechnologie.nl](http://www.tkiwatertechnologie.nl)

*Dank voor de aandacht*

*Vragen?*

*kees.roest@kwrwater.nl*



@KWR\_Water



INSPECTOR  
WATER &  
MARITIEM



Hoogheemraadschap van  
**Delfland**

