

Terugwinnen metalen uit water, slib en vliegas

PERIODIC WATER & WATERCYCLE

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				

metaal atomen
 niet-metaal atomen

Landelijk Technologen Platform
11-oktober-2018

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

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

Terugwinnen metalen uit water, slib en vliegas

Inhoud van de presentatie

1. Inleiding

2. Achtergrond & voorstudie

3. Fase 1 TKI metalen: methodeontwikkeling & bepalen concentraties

4. Potentiële opbrengst & vervolg

5. Fase 2 TKI metalen: 'proof of principle'

6. Afsluiting

KWR - 11 OCTOBER 2018

BRIDGING SCIENCE TO PRACTICE

TOWARDS
A WATER-WISE
WORLD

KWR

KWR

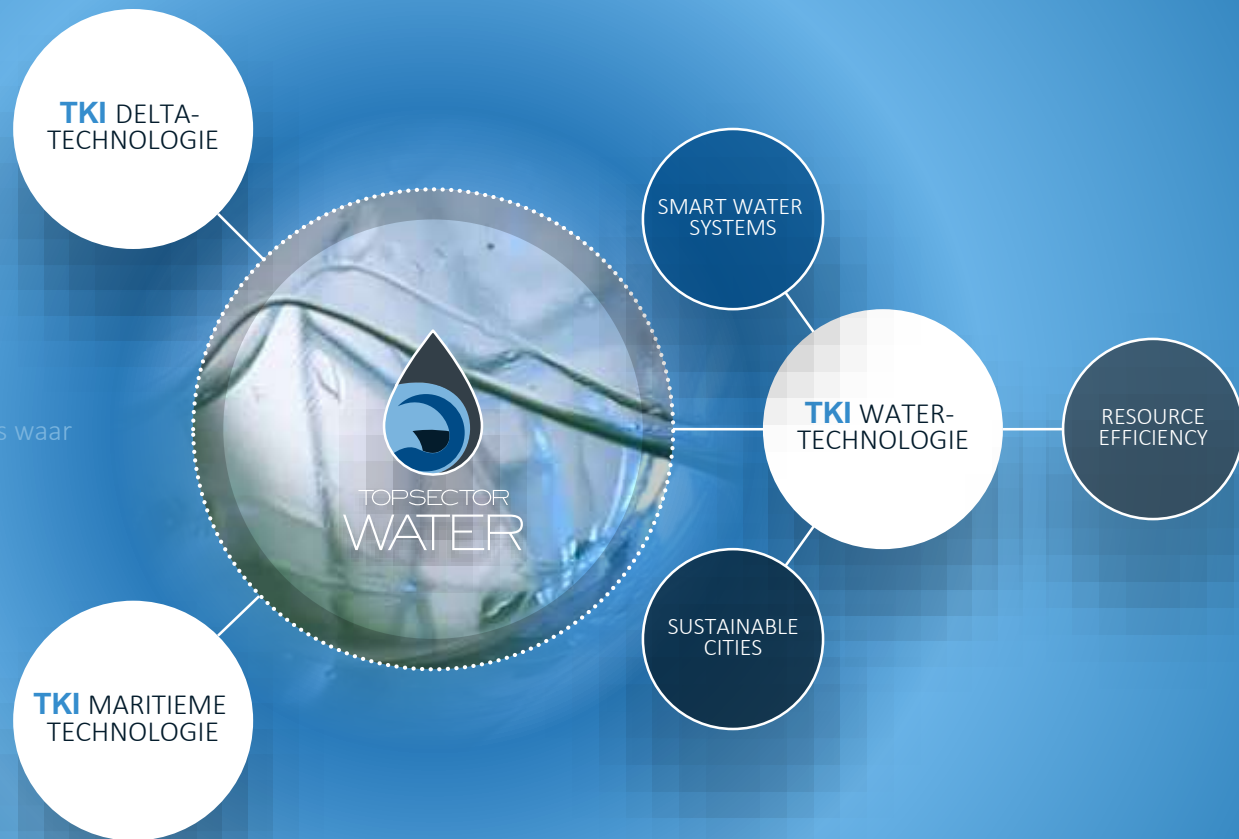


OUR RESEARCH

SUSTAINABLE WATER CYCLE

- Sustainable use of water resources
- Preparing for climate change
- Water technologies for sustainable energy
- Resource recovery

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



Terugwinnen metalen uit water, slib en vliegas

Inhoud van de presentatie

1. Inleiding

2. Achtergrond & voorstudie

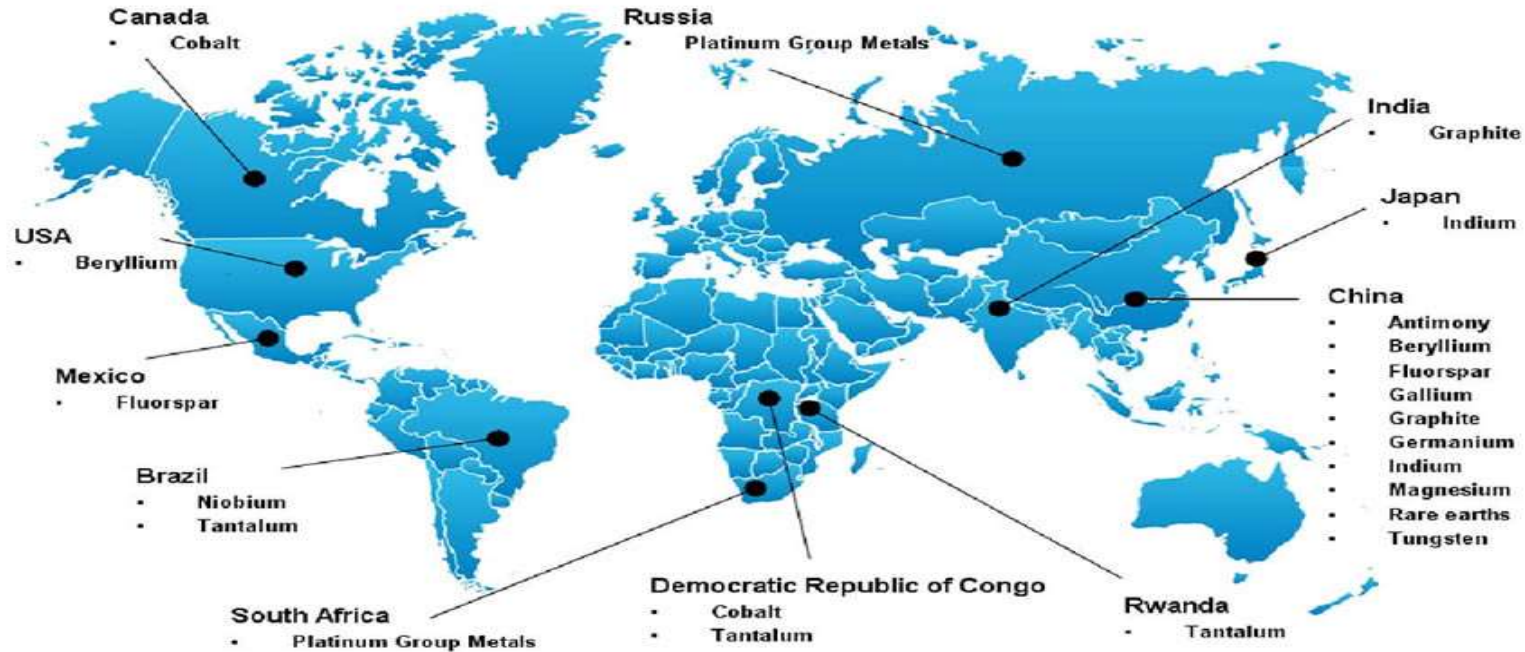
3. Fase 1 TKI metalen: methodeontwikkeling & bepalen concentraties

4. Potentiële opbrengst & vervolg

5. Fase 2 TKI metalen: 'proof of principle'

6. Afsluiting

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)¹, Rare earths², tantalum, tungsten, vanadium

¹ :The Platinum Groep Metals (PGMs) include platinum, palladium, iridium, rhodium, ruthenium and osmium

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

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

Terugwinnen metalen uit water, slib en vliegas

Inhoud van de presentatie

1. Inleiding

2. Achtergrond & voorstudie

3. Fase 1 TKI metalen: methodeontwikkeling & bepalen concentraties

4. Potentiële opbrengst & vervolg

5. Fase 2 TKI metalen: 'proof of principle'

6. Afsluiting

Doelen TKI-project:

1. Bepalen concentratie (zeldzame) metalen in de waterketen, incl. slibeindverwerking.
2. 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 afvalwaterzuiverings-slib 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/



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, FeCl₃)

- **2 meetrondes**
 - 3 monsters najaar 2016
 - 1 monster voorjaar 2017



Hoogheemraadschap van
Delfland



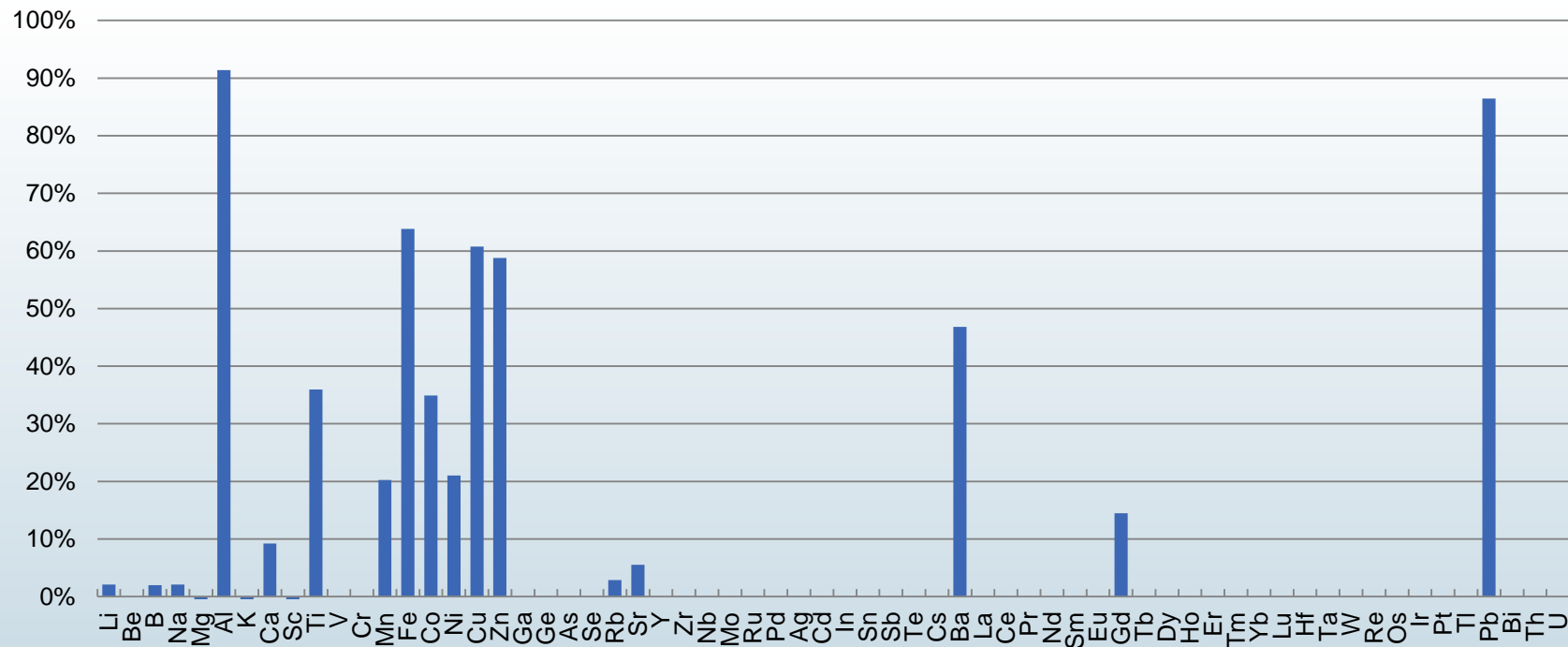
Drinkwaterbereiding

- 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

Percent of metals in / on particles in the influent WWTP Amersfoort, the Netherlands



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	

Slibverwerking

- 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:
 - V -45%
 - Nb +43%
 - Hf en Os -85%
 - Ta +24.900% (detectiegrens)
 - Pt en Bi +80%

Terugwinnen metalen uit water, slib en vliegas

Inhoud van de presentatie

1. Inleiding

2. Achtergrond & voorstudie

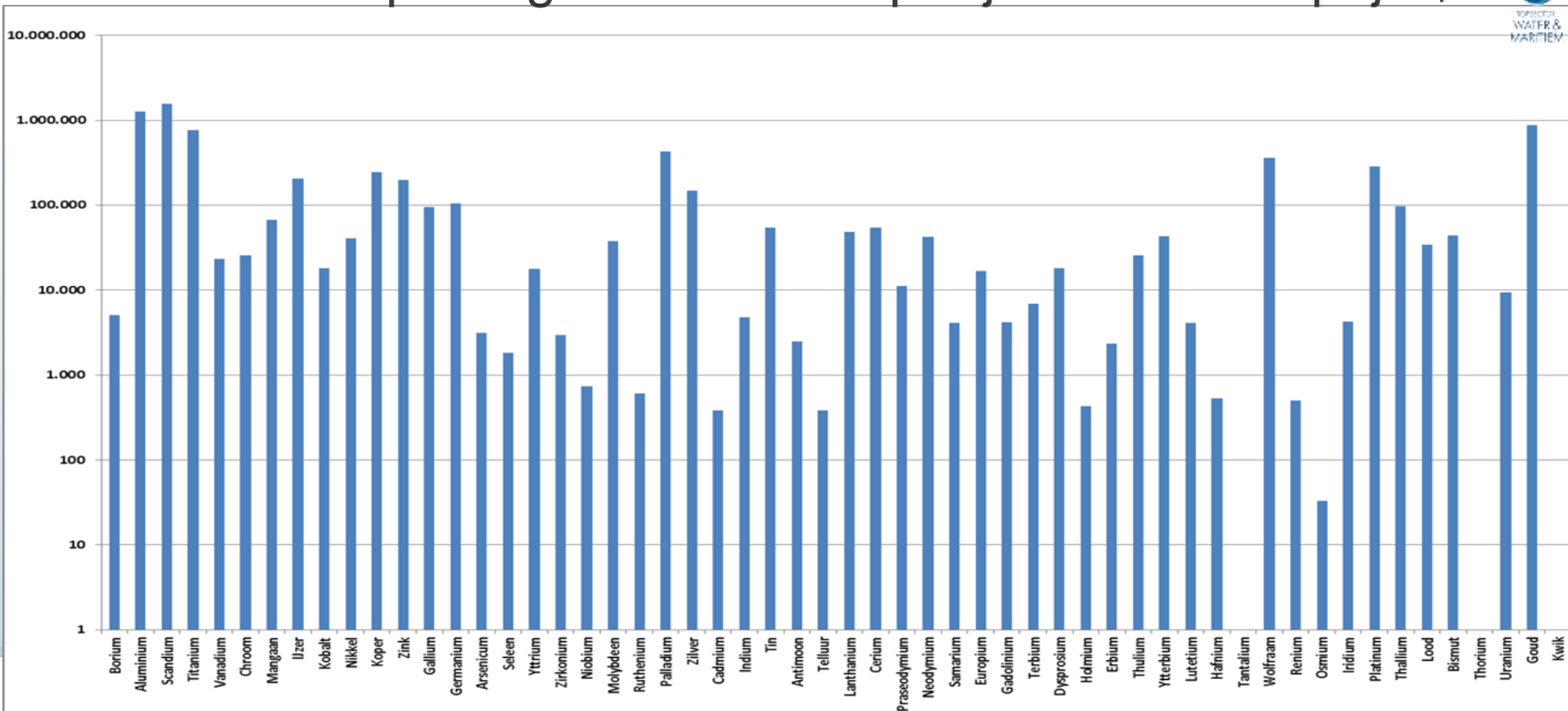
3. Fase 1 TKI metalen: methodeontwikkeling & bepalen concentraties

4. Potentiële opbrengst & vervolg

5. Fase 2 TKI metalen: 'proof of principle'

6. Afsluiting

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

Terugwinnen metalen uit water, slib en vliegas

Inhoud van de presentatie

1. Inleiding

2. Achtergrond & voorstudie

3. Fase 1 TKI metalen: methodeontwikkeling & bepalen concentraties

4. Potentiële opbrengst & vervolg

5. Fase 2 TKI metalen: 'proof of principle'

6. Afsluiting

Technologieën en processen

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

- **Chemische precipitatie** (OH^- , S^{2-} , ...)
- (Bio)electrochemische technologie
- Electrodialyse
- **Ionenwisseling**
- (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

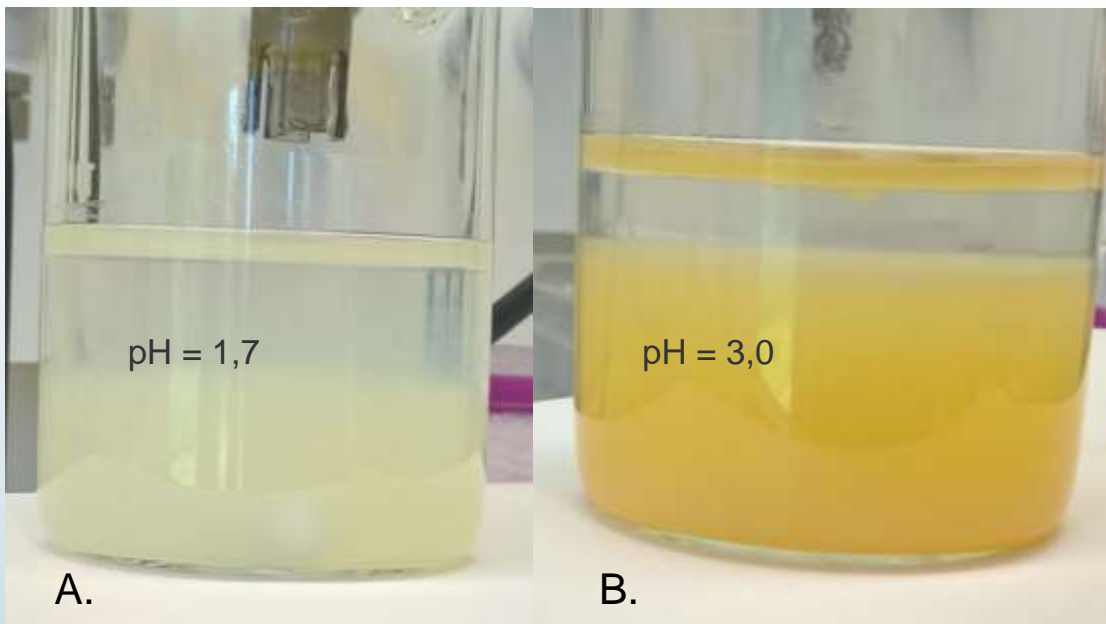
Chemische precipitatie: influent

Bij verschillende pH's (3, 5, 7.5, 9 en 11)



Chemische precipitatie: vliegias

Bij pH 1,7 (A) en pH 3,0 (B)



Terugwinnen metalen uit water, slib en vliegas

Inhoud van de presentatie

1. Inleiding

2. Achtergrond & voorstudie

3. Fase 1 TKI metalen: methodeontwikkeling & bepalen concentraties

4. Potentiële opbrengst & vervolg

5. Fase 2 TKI metalen: 'proof of principle'

6. Afsluiting

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

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



Meer info:

- 1) www.kwrwater.nl/projecten/terugwinnen-metalen-water-slib-en-vliegas
- 2) kom naar de 'special session' tijdens CWSI in Wageningen, op 17 oktober
- 3) Edwin.de.Buijzer@kwrwater.nl

