

CONDITIONERING VAN ZUIVERINGSSLIB TOT SECUNDAIRE BRANDSTOF DOOR REDUCTIE VAN HET KWIKGEHALTE



RAPPORT

2005
05

CONDITIONERING VAN ZUIVERINGSSLIB
TOT SECUNDAIRE BRANDSTOF DOOR REDUCTIE VAN HET KWIKGEHALTE

RAPPORT

2005
05

ISBN 90.5773.290.4



stowa@stowa.nl www.stowa.nl
TEL 030 232 11 99 FAX 030 232 17 66
Arthur van Schendelstraat 816
POSTBUS 8090 3503 RB UTRECHT

Publicaties en het publicatie overzicht van de STOWA kunt u uitsluitend bestellen bij:
Hageman Fulfilment POSTBUS 1110, 3300 CC Zwijndrecht,
TEL 078 623 05 13 FAX 078 623 05 48 EMAIL info@hageman.nl
onder vermelding van ISBN of STOWA rapportnummer en een duidelijk afleveradres.

COLOFON

Utrecht, 2005

UITGAVE STOWA, Utrecht

AUTEURS

Lood van Velsen (Royal Haskoning)
Inez Dinkla (Bioclear)
Wouter Tillemans (Royal Haskoning)
Remko Harbers (Royal Haskoning)

BEGELEIDINGSCOMMISSIE

Andy Schellen (WS Hollandse Delta)
Hans Ellenbroek (WS Regge en Dinkel)
Karin Dijkstra (HH Hollands Noorderkwartier)
Jaques Segers (WS Rivierenland)
Ad de Man (Waterschapsbedrijf Limburg)
Johan te Marvelde (DRSH Zuiveringsslib NV)
Cora Uijterlinde (STOWA)

DRUK Kruyt Grafisch Advies Bureau

STOWA rapportnummer 2005-05
ISBN 90.5773.290.4

SAMENVATTING

Gedroogd slibgranulaat is een gewilde brandstof, maar kan vanwege het kwikgehalte slechts in beperkte mate in bestaande kolengestookte elektriciteitscentrales als secundaire brandstof worden ingezet. Wanneer de kwikconcentraties in zuiveringsslib kan worden teruggebracht tot waarden beneden 0,4 mg/kg droge stof zal de waarde van zuiveringsslib aanzienlijk toenemen. De algemene toepasbaarheid van slibgranulaat als secundaire brandstof zal ook leiden tot een verbetering van de zekerstelling van de afzet van gedroogd slibgranulaat.

De studie heeft tot doel mogelijke, innovatieve methodes of maatregelen te identificeren en te ontwikkelen voor het reduceren van de kwikconcentratie in zuiveringsslib.

In de periode 1981 tot 2002 is het gemiddelde kwikgehalte in zuiveringsslib gedaald van 3,27 mg/kg droge stof tot 1,11 mg/kg droge stof. Deze daling kan voor een belangrijk deel worden toegeschreven aan een reductie van industriële kwiklozingen en het afgenomen gebruik van kwik en kwikverbindingen.

Uit de studie komt naar voren dat huishoudens en tandartspraktijken belangrijke bronnen zijn voor kwikemissies naar het riool. Daarnaast zijn er sterke aanwijzingen dat ook depositie van kwik een belangrijke bijdrage levert aan de kwiklast van rwzi's.

De kwikemissie naar rwzi's kan worden gereduceerd door het elimineren van amalgaamlozing uit tandartspraktijken (maximale reductie 14-20%) en door het reduceren van de uitstoot van kwik en oxiderende stoffen naar de lucht. Hierdoor zal de kwikemissie door depositie worden verlaagd (maximale reductie 30%). De laatste maatregel vergt echter hoge kosten, terwijl het rendement op de kwikemissie relatief beperkt is.

In verband met de afzetmogelijkheden van zuiveringsslib met een gereduceerd kwikgehalte is in de studie ook aandacht besteed aan het gehalte aan cadmium en vanadium in zuiveringsslib.

Het gemiddelde gehalte cadmium in zuiveringsslib is gedaald van 8,45 mg/kg droge stof in 1981 tot 1,53 mg/kg droge stof in 2002. De vanadiumconcentratie in zuiveringsslib bedraagt ongeveer 22 mg/kg droge stof.

De huidige concentraties van cadmium en vanadium in zuiveringsslib zullen bij verbranding in steenkoolcentrales naar verwachting geen problemen opleveren, omdat deze concentraties in dezelfde orde van grootte liggen als die van steenkool.

Het lijkt in principe mogelijk het kwikgehalte in zuiveringsslib te verlagen door fysisch/chemische behandeling van het spuislib. Hiertoe is een proces uitgewerkt, waarbij gebonden kwik door chemische oxidatie wordt vrijgemaakt uit slib en het opgeloste kwik selectief wordt verwijderd uit het supernatant van de mechanische slibontwatering. Kwik kan selectief uit de waterfase worden verwijderd met behulp van ionenwisseling of actiefkooladsorptie. In verband met de storende invloed van zwevende stof en opgelost organisch materiaal op deze selectieve kwikverwijderingssystemen is een verregaande voorbehandeling van het water noodzakelijk.

Op grond van de complexiteit van de fysisch/chemische verwijdering van kwik uit slib, de risico's van het proces (vorming toxische stoffen, desintegratie slib) en de verwachte hoge kosten lijkt deze methode vooralsnog weinig perspectieven te bieden.

Een andere mogelijke methode om de kwikconcentratie in slib te verlagen is door middel van biologische omzetting van kwik in een vluchtige verbinding. Deze kan vervolgens in de gasfase worden afgevangen.

Uit de studie komt naar voren, dat microbiologische omzetting van kwikverbindingen in demethylkwik de meest geschikte methode is voor kwikverwijdering uit slib. Met deze methode kan naar verwachting een kwikgehalte worden bereikt van 0,11 mg/kg droge stof tot 0,47 mg/kg droge stof, afhankelijk van de chemische vorm waarin kwik in het spuislib aanwezig is.

Op basis van literatuurgegevens is een proces ontwikkeld en indicatief gedimensioneerd voor de biologische verwijdering van kwik. Het proces lijkt, vanwege de op te leggen procescondities, alleen toepasbaar in combinatie met anaërobe slibgisting.

Een zeer globale kostenberekening voor toepassing van het proces op een rwzi met een capaciteit van 110.000 vervuilingseenheden geeft aan, dat biologische kwikverwijdering bij de gekozen aannames economisch haalbaar is.

Vanwege de grote onzekerheid van een aantal aannames, waarop de kostenberekening is gebaseerd, valt het te overwegen de biologische randvoorwaarden (eindconcentratie kwik, omzettingssnelheid, procescondities) door gericht onderzoek nader vast te stellen.

DE STOWA IN HET KORT

De Stichting Toegepast Onderzoek Waterbeheer, kortweg STOWA, is het onderzoeksplatform van Nederlandse waterbeheerders. Deelnemers zijn alle beheerders van grondwater en oppervlaktewater in landelijk en stedelijk gebied, beheerders van installaties voor de zuivering van huishoudelijk afvalwater en beheerders van waterkeringen. Dat zijn alle waterschappen, hoogheemraadschappen en zuiveringsschappen, de provincies en het Rijk (i.c. het Rijksinstituut voor Zoetwaterbeheer en de Dienst Weg- en Waterbouw).

De waterbeheerders gebruiken de STOWA voor het realiseren van toegepast technisch, natuurwetenschappelijk, bestuurlijk juridisch en sociaal-wetenschappelijk onderzoek dat voor hen van gemeenschappelijk belang is. Onderzoeksprogramma's komen tot stand op basis van inventarisaties van de behoefte bij de deelnemers. Onderzoekssuggesties van derden, zoals kennisinstituten en adviesbureaus, zijn van harte welkom. Deze suggesties toetst de STOWA aan de behoeften van de deelnemers.

De STOWA verricht zelf geen onderzoek, maar laat dit uitvoeren door gespecialiseerde instanties. De onderzoeken worden begeleid door begeleidingscommissies. Deze zijn samengesteld uit medewerkers van de deelnemers, zonodig aangevuld met andere deskundigen.

Het geld voor onderzoek, ontwikkeling, informatie en diensten brengen de deelnemers samen bijeen. Momenteel bedraagt het jaarlijkse budget zo'n zes miljoen euro.

U kunt de STOWA bereiken op telefoonnummer: 030 -2321199.

Ons adres luidt: STOWA, Postbus 8090, 3503 RB Utrecht.

Email: stowa@stowa.nl.

Website: www.stowa.nl

CONDITIONERING VAN ZUIVERINGSSLIB TOT SECUNDAIRE BRANDSTOF DOOR REDUCTIE VAN HET KWIKGEHALTE

INHOUD

	SAMENVATTING	
	STOWA IN HET KORT	
1	INLEIDING	1
2	LEESWIJZER	2
3	BRONNEN VAN KWIK, CADMIUM EN VANADIUM	3
3.1	Bronnen en emissievrachten van kwik naar het riool	3
	3.1.1 Bronnen van kwikemissies naar het riool	3
	3.1.2 Kwantificering van de emissiebronnen van kwik naar het riool	6
	3.1.3 Kwikgehalte in zuiveringslib	9
3.2	Bronnen en emissievrachten van cadmium naar het riool	12
	3.2.1 Bronnen van cadmium emissies naar het riool	12
	3.2.2 Emissievrachten van cadmium naar het riool	13
3.3	Concentratie vanadium in zuiveringslib	15

4	CHEMISCHE VORM VAN KWIK IN INFLUENT EN ZUIVERINGSSLIB VAN ZUIVERINGSINSTALLATIES	16
4.1	Chemische vorm van kwik bij de bron	16
4.2	Processen in het riool	18
4.3	Processen tijdens aërobe waterzuivering	18
4.4	Processen tijdens anaërobe gisting	19
5	REDUCTIE VAN HET KWIK EN CADMIUMGEHALTE IN SLIB DOOR SANERING BRONNEN	20
6	REDUCTIE VAN HET KWIKGEHALTE IN SLIB DOOR FYSISCH/ CHEMISCHE BEHANDELING	22
7	MICROBIOLOGISCHE VERWIJDERING VAN KWIK EN KWIKVERBINDINGEN	28
7.1	Inleiding en aanpak	28
7.2	Microbiologische omzettingroutes	28
7.3	Organismen, omgevingscondities, omzettingssnelheden en stimulatiemogelijkheden	30
7.4	Keuze van biologische omzettingroute voor de praktijk	31
7.5	Vertaling naar de praktijk	32
8	SLOTBESCHOUWING	37
9	LITERATUUR	40
BIJLAGE 1	Kwikconcentraties per rwzi	
BIJLAGE 2	Berekening investeringskosten en jaarlijkse lasten van proces om kwik langs microbiologische weg te verwijderen uit slib	

1

INLEIDING

In het milieueffectrapport voor het Landelijk Afvalbeheersplan 2002-2012 is geconcludeerd dat thermisch drogen van zuiveringsslib in combinatie met meestoken van het gedroogde slibgranulaat als secundaire brandstof in een kolengestookte elektriciteitscentrale of cementoven de laagste milieubelasting heeft van de onderzochte verwerkingsalternatieven. De regelgeving, waaronder het kolenconvenant, legt echter beperkingen op aan de toepassing van zuiveringsslib als secundaire brandstof als gevolg van het gehalte aan kwik. In het Besluit verbranden afvalstoffen, gepubliceerd op 2 maart 2004 [1] is vastgelegd, dat bij het meeverbranden van afvalstoffen tot 10 % massaprocent van de gemiddelde jaarlijkse inzet van vaste brandstoffen het kwikgehalte niet meer mag bedragen dan 0,4 mg/kg droge stof. Bij het meestoken van meer dan 10 massaprocenten wordt het toegestane kwikgehalte nog lager, namelijk $(3,5/\text{massaprocent} + 0,05)$ mg/kg droge stof. Dit betekent, dat voor het meestoken van 20 % zuiveringsslib het kwikgehalte niet hoger mag zijn dan $3,5/20 + 0,05 = 0,225$ mg/kg droge stof.

Gedroogd slibgranulaat is wat betreft de fysische eigenschappen een gewilde brandstof, maar kan vanwege het kwikgehalte slechts in beperkte mate in bestaande kolengestookte elektriciteitscentrales als secundaire brandstof worden ingezet. Deze beperking is ongunstig in de concurrentie met andere secundaire brandstoffen en heeft een prijsopdrijvend effect op de eindafzet van zuiveringsslib.

Wanneer de kwikconcentratie in zuiveringsslib gegarandeerd kan worden teruggebracht tot waarden beneden 0,4 mg Hg/kg d.s. zal de waarde van zuiveringsslib als secundaire brandstof aanzienlijk toenemen. De algemene toepasbaarheid van slibgranulaat als secundaire brandstof zal ook leiden tot een verbetering van de zekerstelling van de afzet van gedroogd slibgranulaat.

De studie heeft tot doel mogelijke innovatieve methodes of maatregelen (preventief, selectieve ionenwisseling en met name verwijdering van kwik door microbiologische omzettingen) te ontwikkelen voor de reductie van de kwikconcentratie in zuiveringsslib. De ontwikkeling zal worden gebaseerd op een inventarisatie van de herkomst en de chemische vorm van kwik in zuiveringsslib en van literatuurgegevens van microbiologische omzettingen van kwik.

In verband met de afzetmogelijkheden van zuiveringsslib met een gereduceerd kwikgehalte wordt ook aandacht besteed aan het gehalte aan cadmium en vanadium in zuiveringsslib. Ook het cadmiumgehalte kan om milieuhygiënische redenen leiden tot de beperking van de mogelijkheid van meeverbranden van slib. De aanwezigheid van vanadium is vooral van belang voor de mogelijke corrosie in stoomketels. Andere componenten in zuiveringsslib, die technische problemen kunnen geven bij de verbranding van slib, zijn chloorhoudende verbindingen (corrosie), natrium, kalium, fosfaat, calcium en ijzer (aanbakking). Deze componenten zijn in het kader van deze studie niet verder uitgewerkt.

2

LEESWIJZER

De rapportage van deze studie is op de volgende wijze opgebouwd.

In hoofdstuk 3 worden de bronnen van kwik en cadmium naar het rioolwater beschreven. Voorts wordt in dit hoofdstuk ingegaan op de ontwikkeling van de kwik- en cadmiumemissies naar rwzi's én de ontwikkeling van het gehalte aan kwik en cadmium in zuiveringsslib in de afgelopen 25 jaar. Ook wordt kort ingegaan op het vanadiumgehalte in zuiveringsslib.

In hoofdstuk 4 zal een beschrijving worden gegeven van de chemische vorm, waarin kwik op het riool wordt geloosd. De beschrijving is gebaseerd op de inventarisatie van de bronnen van kwik. De veranderingen van de chemische vorm van kwik in het riool en in de rwzi zullen kwalitatief worden behandeld.

Hoofdstuk 5 gaat in op de mogelijkheden om de emissie van kwik en cadmium naar het riool, en derhalve naar het zuiveringsslib, te reduceren door sanering van de emissiebronnen.

In hoofdstuk 6 zullen de mogelijkheden worden beschreven om kwik met behulp van fysisch/chemische processen te verwijderen uit zuiveringsslib.

Hoofdstuk 7 behandelt de mogelijkheden om kwik in zuiveringsslib via microbiologische processen om te zetten in vluchtige kwikverbindingen. Door vervluchtiging van het kwik, en gecontroleerde verwijdering van kwik(verbindingen) uit de gasfase, zal het kwikgehalte in zuiveringsslib lager worden.

In hoofdstuk 8 zullen de resultaten van de studie worden samengevat in de vorm van conclusies.

3

BRONNEN VAN KWIK, CADMIUM EN VANADIUM

3.1 BRONNEN EN EMISSIEVRACHTEN VAN KWIK NAAR HET RIOOL

3.1.1 BRONNEN VAN KWIKEMISSIES NAAR HET RIOOL

Voor het in kaart brengen van de mogelijke emissiebronnen van kwik naar de rwzi's en het zuiveringsslib is een bronnenstudie uitgevoerd. Hierbij is gebruik gemaakt van de beschikbare 'open' literatuur, in het bijzonder van de informatie op Internet sites van o.a. RIVM, EU, EPA etc.

Een potentiële, algemene bron van kwik in influent van rioolwaterzuiveringsinstallaties is atmosferische depositie. Elementair kwik is niet oplosbaar in water, maar kwikverbindingen als HgO en HgCl₂ wel. Dit heeft als gevolg dat natte depositie van kwik kan plaatsvinden, wanneer het kwik voorkomt als HgO of HgCl₂. In aanwezigheid van oxiderende stoffen in de atmosfeer, zoals O₃, Cl₂ of H₂O₂, kan elementair kwik worden omgezet tot HgO of HgCl₂ [9]. Ook is depositie van kwik mogelijk in de vorm van aërosol gebonden kwik [9]. Dit betekent dat de mate van kwikdepositie mede afhankelijk is van andere luchtverontreinigingen dan kwik.

Voor het kwikgehalte in de atmosfeer zijn de volgende bronnen van belang, zowel in Nederland als het buitenland.

- Natuurlijke bronnen;
- Energie productie;
- Cement productie;
- Verbranding van afval;
- Crematoria.

In de literatuur worden de volgende mogelijke kwikemissiebronnen vermeld, waarbij naast emissie naar de atmosfeer voornamelijk emissie naar de bodem of vaste afvalstoffen plaatsvindt. Deze emissiebronnen worden, in de geraadpleegde literatuur, niet als relevant beschouwd voor de directe kwikemissie naar rwzi's.

- Chlooralkali-industrie;
- Wining van aardgas;
- Olieraffinage;
- Verwerken van erts van metalen;
- Begraafplaatsen;
- Landbouw.

De overgebleven emissiebronnen van kwik die relevant kunnen zijn voor kwiklozingen naar rwzi's zijn hieronder weergegeven:

- Automobiël industrie;

- Krijgsmacht;
- Papierfabrieken;
- Tandartsen: amalgaam vullingen;
- Laboratoria;
- Ziekenhuizen, verpleeghuizen, medische centra etc.;
- Dierenklinieken;
- Universiteiten en scholen;
- Huishoudens.

Hieronder wordt een korte beschrijving van deze emissiebronnen gegeven.

TANDARTSEN

De in het verleden veruit belangrijkste emissiebron van kwik naar rwzi's zijn tandartsen. In [12] wordt de bronbijdrage, in 1990, van tandartsen geschat op circa 57%. Sindsdien zijn in Nederland amalgaamscheiders voor tandartspraktijken verplicht gesteld en is de kwikemissie vanuit tandartspraktijken sterk afgenomen. Deze tendens wordt nog versterkt door de toename in het gebruik van composietvullingen. Op basis van de op dit moment verzamelde literatuurgegevens is het echter nog onduidelijk in hoeverre tandartspraktijken nog een belangrijke emissiebron van kwik vormen.

Hierbij dient bovendien te worden opgemerkt dat een deel van het amalgaam accumuleert in de (binnen)riolen. In [14] wordt melding gemaakt van een tijdelijke 100-voudige toename van de kwikconcentratie in rwzi's bij het schoonmaken (doorspoelen) van rioleringen. In [15] wordt aangegeven dat circa 60% van het kwik dat vrijkomt uit tandartspraktijken in het slib in het riool achterblijft. Verwacht wordt dat een deel van dit kwik alsnog in het rwzi-slib terecht zal komen. Hierdoor zal de toevoer van kwik ondanks de ingrijpende emissie-reducerende maatregelen bij de tandartsen vertraagd afnemen. In hoeverre geaccumuleerd kwik in leidingen en riolering een belangrijke bijdrage vormt aan de kwikemissie naar rwzi's is op dit moment onduidelijk.

HUISHOUDENS

Huishoudens worden in de meeste studies beschouwd als een van de belangrijkste emissiebronnen van kwik naar rwzi's. In [12] wordt de bronbijdrage, in 1990, van huishoudens geschat op circa 28%. Sindsdien is de kwikemissie vanuit tandartspraktijken sterk afgenomen en daardoor is de relatieve bronbijdrage van huishoudens verder gestegen. In [16] wordt de bronbijdrage van huishoudens geschat op gemiddeld 46%. Uit de literatuur zijn de volgende (belangrijke) kwikbronnen bij huishoudens geïdentificeerd:

- Menselijk afval (uitwerpselen/urine): amalgaam vullingen
- Menselijk afval (uitwerpselen/urine): via voedsel
- Spoelwater uit wasmachine;
- Kwikhoudende producten (thermometers, contactlens vloeistof, huishoudelijke producten etc.).

De invloed van de beperking van gebruik van kwik in velerlei producten, bijvoorbeeld als gevolg van het Besluit kwikhoudende producten [2], op de huidige huishoudelijke emissie in Nederland is vooralsnog onduidelijk. De meeste Nederlandse onderzoeken naar kwikemissies dateren uit de begin jaren '90 en de meer recente studies zijn veelal afkomstig uit het buitenland, voornamelijk de USA.

COMMERCIEËLE ACTIVITEITEN, ZOALS AFVALVERWIJDERINGSBEDRIJVEN, BASISCHE MICALIËNINDUSTRIE, LABORATORIA, ZIEKENHUIZEN, VERPLEEGHUIZEN, MEDISCHE CENTRA, AUTOMOBIEL INDUSTRIE, DIERENKLINIEKEN, UNIVERSITEITEN EN SCHOLEN, PAPIERFABRIEKEN, KRIJGSMACHT.

Bovenstaande commerciële activiteiten worden in veel studies genoemd als mogelijke emissiebron van kwik naar rwzi's. Hierbij worden als belangrijkste bronnen veelal gezien:

- Afvalverwijderingsbedrijven;
- Basischemicaliën industrie;
- Laboratoria;
- Ziekenhuizen, verpleeghuizen, medische centra etc.;
- Dierenklinieken;
- Universiteiten en scholen.

De emissie van kwik wordt hierbij vooral toegeschreven aan het gebruik van kwikhoudende instrumenten en chemicaliën/medicijnen.

Hierbij dient bovendien te worden opgemerkt dat kwik is gevonden in leidingen van ziekenhuizen, verpleeghuizen, laboratoria etc. voornamelijk door veelvuldig en onzorgvuldig gebruik van kwik in het recente verleden [18]. In [19] wordt beschreven dat kwik zich kan ophopen in lage delen van leidingen.

KWIKHOUDENDE PRODUCTEN

Hieronder wordt een overzicht gegeven van kwikhoudende producten. Deze producten worden of zijn in diverse bedrijfstakken, huishoudens etc. gebruikt.

- Thermometers en meetapparatuur (thermostaten en barometers)*;
- Lampen (TL-buizen en spaarlampen)*;
- Batterijen*;
- Electriche apparatuur (drukmeters, ijkglazen, thermostaten, kleppen, pomppakkingen, gelijkrichters, warmte-overdrachtsapparatuur en kwikschakelaars)*;
- Bloeddrukmeters*;
- Fosforkunstmest;
- Geneesmiddelen / medicijnen;
- Fungiciden;
- Verf en coatings (o.a. antifoaling schepen);
- Bestrijdingsmiddelen;
- Chemicaliën (sodium hydroxide, ferri-chloride etc.);
- Wasmiddelen, schoonmaakmiddelen;
- Contactlens vloeistof.

In het Besluit kwikhoudende producten Wms 1998 [2] is vastgelegd dat het vervaardigen of invoeren van de meeste kwikhoudende producten, aangemerkt met een asterisk, vanaf 1 januari 2000 is verboden.

De handel in deze kwikhoudende producten is verboden vanaf 1 januari 2003. In het kwikbesluit worden een aantal nauwkeurig omschreven producten uitgezonderd, zoals specifieke meetapparaten, pompinstallaties en apparatuur, gebruikt in de luchtvaart en in de krijgsmacht. Tot de uitgezonderde producten behoren ook gasontladinglampen, zoals hoge druk kwiklampen en lampen voor verlichting van schermen van portable computers. Voor tl-lampen en spaarlampen gelden maximale kwikgehalten.

In het informatieblad over het Besluit kwikhoudende producten van het ministerie van VROM (1999) wordt aangegeven dat ruim 80% van het kwik in slib van waterzuiveringsinstallaties (rwzi-slib) afkomstig is van kwikhoudende producten. Ook in andere studies worden de kwikemissies van huishoudens, laboratoria, ziekenhuizen etc. voor een belangrijk deel toegeschreven aan het gebruik van kwikhoudende producten. Welke producten een belangrijke bijdrage leveren aan de huidige kwikemissie naar de rwzi's is echter uit de gebruikte literatuur niet duidelijk.

Op basis van de literatuurgegevens kan geconcludeerd worden dat bovenstaande geïdentificeerde emissiebronnen in de meeste studies voorkomen. Verder blijkt dat de ingeschatte bronbijdrage van de verschillende bovenstaande emissiebronnen per rwzi grote variatie vertoont.

3.1.2 KWANTIFICERING VAN DE EMISSIEBRONNEN VAN KWIK NAAR HET RIOOL

In de RIZA-nota "Waterverkenningen", 1999 [3] is een gedetailleerde inventarisatie gepresenteerd van de emissiebronnen van kwik naar het riool met als peiljaar 1995. De resultaten van deze inventarisatie zijn samengevat in tabel 1 (emissievracht) en tabel 2 (massabalans). De meeste emissievrachten zijn niet gemeten, maar gebaseerd op aannames en berekeningen.

TABEL 1 EMISSIEVRACHTEN VAN KWIK (IN KG/JAAR) NAAR HET RIOOL PER BRON IN 1995 [3]

Bron	Emissievracht	Totale emissievracht
Voedings- en genotmiddelenindustrie	5	
Tandartspraktijken	917	
Basischemicaliënindustrie	37	
Kunstmeststoffenindustrie	2	
Basismetalaalindustrie	1	
Metaalproductenindustrie	6	
Elektrotechnische industrie	2	
Intramurale gezondheidsinstellingen	7	
Laboratoria	10	
Stortplaatsen	13	
Afvalverwijderingsbedrijven	104	
Totaal industriële bronnen		1.104
Ruwe water t.b.v. drinkwater	48	
Consumentenproducten	225	
Overig	55	
Foutieve aansluitingen (aftrekpost)	-1	
Verspreide bebouwing (aftrekpost)	-9	
Totaal huishoudelijke bronnen		263
Atmosferische depositie	8	
Totaal diffuse bronnen		8
TOTALE BRONNEN		1.375

TABEL 2

MASSABALANS KWIK (IN KG/JAAR) IN HET RIOOLSTELSEL IN 1995 [3]

Totaal bronnen kwik (zie tabel 1)	1.376
Overstorten (aftrekpost)	-19
Hemelwateruitlaten (aftrekpost)	-3
Lekkage rioleringen (aftrekpost)	-56
Infiltratie rioleringen	26
Rioolslib (aftrekpost)	-280
Berekend influent	842
Overschot t.o.v. CBS gegevens	142
Influent rwzi (CBS)	700
Zuiveringsslib	543
Effluent rwzi	200

Volgens de RIZA-nota Waterverkenningen [3] zijn de belangrijkste kwikbronnen tandartspraktijken, basischemicaliënindustrie, afvalverwijderingsbedrijven, ruwe water t.b.v. drinkwater en consumentenproducten.

De verreweg grootste emissiebron voor kwik is volgens [3] de lozing door tandartspraktijken. De emissie is evenwel volledig gebaseerd op een berekening, waarvan de uitgangspunten discutabel zijn. In de emissieregistratie 1995 [4] worden de kwikemissies door tandartspraktijken niet genoemd en/of gespecificeerd. In de emissieregistratie over 1998 [5] wordt een hoge emissie gegeven voor de doelgroep Handel, Diensten en Overheid, namelijk 430 kg/jaar. De kwikemissie vanuit tandartspraktijken is vanaf 1998 onder deze doelgroep ondergebracht. In de Emissiemonitor 2000 [7] wordt vermeld dat de lozingen vanuit tandartspraktijken voor 49 % bijdragen aan de landelijke emissie. Dit komt overeen met een emissie van 362 kg/jaar. Het is echter niet aangegeven hoe deze emissie is vastgesteld. Naar verwachting wordt de emissie vanuit tandartspraktijken in [3, 4, 5, 6 en 7] te hoog geschat. Deze verwachting is gebaseerd op de volgende bevindingen.

- Het is aannemelijk dat amalgaamafscheiders bij tandartspraktijken algemeen worden toegepast. Ook wordt minder amalgaam gebruikt, omdat in toenemende mate compositievullingen worden gebruikt in de tandheelkunde;
- De kwikemissie van huishoudens [4, 5, 6 en 7] is vastgesteld op basis van uitvoerige analyses van afvalwater, zoals dat in woonwijken wordt geproduceerd. Aangezien tandartspraktijken doorgaans ook in woonwijken zijn gevestigd, mag worden verwacht dat de kwikemissie van tandartspraktijken voor een belangrijk gedeelte is inbegrepen in de post "emissie van huishoudens". Dit zou bevestigd kunnen worden door de meetgegevens, vermeld in [11]. Uit 5 praktijkmetingen bleek dat de kwikconcentratie in het effluent van amalgaamafscheiders 20 – 50 µg/l bedraagt. Uitgaande van 6.000 tandartspraktijken in Nederland en een hoeveelheid geloosd afvalwater per tandartspraktijk van 100 m³/jaar, zal de kwikvracht van tandartspraktijken 12 – 30 kg/jaar bedragen;
- De som van de emissie uit huishoudens (ongeveer 280 kg/jaar op basis van CBS in 1999) en de emissie uit tandartspraktijken (362 kg/jaar op basis van CBS in 2000) bedraagt ongeveer 642 kg/jaar. Dit is aanzienlijk hoger dan de door de CBS opgegeven influentvracht van circa 470 kg/jaar in 2000 (zie tabel 5).

Het kwikgehalte in zuiveringsslib varieert per zuivering. Daarbij is een tendens waarneembaar, dat het slib van installaties in stedelijke gebieden een hoger kwikgehalte heeft dan slib van installaties in landelijke gebieden. Dit blijkt uit een beperkte statistische analyse

van het kwikgehalte van de zuiveringsinstallaties van Flevoland, Zuiveringsschap Limburg, Hoogheemraadschap De Stichtse Rijnlanden, Hoogheemraadschap van Delfland, Hoogheemraadschap van Rijnland, Hoogheemraadschap van Schieland, Zuiveringsschap Hollandse Eilanden en Waarden, Wetterskip Fryslân en Hoogheemraadschap Hollands Noorderkwartier. De analyse is opgenomen in bijlage 1. In bijlage 1 is het kwikgehalte in zuiveringsslib van de verschillende zuiveringsinstallaties weergegeven. Tevens zijn de afwijkingen per zuiveringsinstallatie aangegeven ten opzichte van het rekenkundig gemiddelde van de kwikconcentraties (bijlage 1.1) en ten opzichte van het gewogen gemiddelde (bijlage 1.2).

Wanneer het kwik in zuiveringsslib uitsluitend afkomstig is van huishoudelijk afvalwater en tandartspraktijken zal er geen substantieel verschil zijn tussen het kwikgehalte in stedelijke gebieden en dat in landelijke gebieden.

Het verschil in het kwikgehalte in zuiveringsslib van stedelijke gebieden en landelijke gebieden maakt het aannemelijk dat er andere emissiebronnen van kwik zijn, die de variatie in het kwikgehalte van het zuiveringsslib van verschillende rwzi's kunnen verklaren. In het rapport "Strategie voor de aanpak van microverontreinigingen in communaal afvalwater, Fase II", 1998 [8] is vermeld, dat kwik niet wordt aangetoond in afstromend regenwater van daken, woonerven/rustige straten/voetpaden/fietspaden en bedrijfsterreinen. De kwikconcentratie in dit afstromende regenwater is lager dan de toenmalige detectiegrens van 0,5 µg/l. In afstromend water van verhard oppervlak van stedelijke agglomeraties wordt een kwikconcentratie gerapporteerd van respectievelijk 0,4 en 0,5 µg/l. Het betreft hier echter slechts twee metingen, zodat de gegevens met voorzichtigheid moeten worden behandeld. Wanneer het afstromend water van stedelijk verhard oppervlak inderdaad een dergelijke kwikconcentratie heeft, kan dit leiden tot een emissie van 40.000 hectare (verhard oppervlak in stedelijke agglomeraties) x 10.000 x 0,5 (gemiddelde afvloeiing 500 mm/jaar) x 0,45 mg / 1000000 = 90 kg Hg/jaar.

Wanneer afstromend water uit stedelijke agglomeraties kwik en/of kwikverbindingen bevat, zal er ook kwik aanwezig zijn in het afstromende water van verhard oppervlak in landelijk gebied. In de lucht komt kwik immers vooral in de gasvorm voor, dat zich over grote afstanden kan verplaatsen en lang in de atmosfeer blijft. Door oxidatieprocessen kan het Hg oxideren en vervolgens precipiteren op de bodem of in het oppervlaktewater.

Als gevolg van de lagere concentratie van oxiderende componenten en deeltjes in de lucht in landelijk gebieden zal de depositie van kwik in deze gebieden lager zijn dan in stedelijke agglomeraties.

Volgens het Basisdocument kwik 1994 [9] wordt de gemiddelde totale depositie (nat en droog) ruw geschat op 30 µg/m²/jaar, waarbij er sprake is van een regionale spreiding van de kwikdepositie. Op grond van deze informatie is het reëel aan te nemen dat ook het afstromend water van industrieterreinen, daken etc. in landelijke gebieden een bijdrage levert aan de kwikvracht van het rioolwater. In [8] is berekend dat het verharde oppervlak in landelijk gebieden circa 120.000 ha bedraagt. Bij een gemiddelde kwikdepositie van 30 µg/m²/jaar [9] bedraagt de kwiklast naar de riolering 36 kg/jaar. De totale emissie van natte en droge depositie naar het riool komt met deze aannames op maximaal 126 kg Hg/jaar.

Wanneer depositie inderdaad een substantiële emissiebron van kwik naar het riool is, en de mate van depositie afhankelijk is van de lokale luchtkwaliteit, kan dit één van de oorzaken

zijn van de hogere kwikconcentraties in zuiveringsslib van stedelijke gebieden. Ook de aanwezigheid van kwiklozende (water en atmosfeer) industrieën kan hierbij een rol spelen.

Uit de bovenstaande analyse blijkt, dat de verschillende opgegeven bronnen voor de emissie van kwik naar het riool geen eenduidig beeld laten zien. Resumerend is een indicatief overzicht opgesteld van de emissiebronnen naar de rwzi's voor het jaar 1999. Het overzicht is kloppend gemaakt door de kwikemissie van tandartspraktijken als sluitpost te nemen. Het indicatieve overzicht is samengevat in tabel 3. Dit overzicht van de kwikbronnen naar het riool is gebruikt als uitgangspunt in het vervolg van het project.

TABEL 3 INDICATIEF OVERZICHT VAN EMISSIEBRONNEN NAAR HET RIOOL, 1999, OP BASIS VAN LITERATUURBRONNEN EN EIGEN INTERPRETATIE

Bron	Referentie	Jaar	kwikemissie naar rwzi's (kg/jaar)
Industrie	[5]	1999	16
Afvalverwijdering	[5]	1999	26
Consumenten	[5]	1999	278
Intramurale gezondheidsinstellingen	[3]	1995	7
Laboratoria	[3]	1995	10
Natte en droge depositie	Zie tekst		100-125
Tandartsen	restant		50-75
TOTAAL	Tabel 5	1995	510

De belangrijkste emissiebronnen van kwik in rioolwater zijn consumenten, depositie en tandartsen.

3.1.3 KWIKGEHALTE IN ZUIVERINGSSLIB

De emissies van kwikverbindingen naar het milieu zijn opgenomen in de rapporten “Emissies in Nederland, trends, thema's doelgroepen 1995 en ramingen 1996” [4], Emissies en afval in Nederland, jaarcijfers 1998 [5], Emissie-monitor 1999 [6] en Emission monitor for the Netherlands 2000 [7]. In deze rapporten wordt onderscheid gemaakt in directe lozingen en indirecte lozingen. De indirecte lozing heeft betrekking op de lozing op het riool.

In tegenstelling tot de nota “Waterverkenningen” [3] wordt in [4] de emissie van kwik als gevolg van het gebruik van amalgaam door tandartsen niet specifiek genoemd. Deze emissiebron is kennelijk onderdeel van de emissie van de doelgroep consumenten, die is vastgesteld op basis van een uitgebreide analyse van huishoudelijk afvalwater, zoals dat in woonwijken wordt geproduceerd. Deze emissiebron is voor 1995 vastgesteld op 308 kg/jaar. In referenties 5, 6 en 7 is een aanzienlijke kwikemissie opgegeven van de doelgroep Handel, Diensten en Overheid (HDO). Hiertoe behoren ook de tandartspraktijken. Kennelijk is het opnemen van deze emissiebron ingegeven door het verschijnen van de RIZA-nota Waterverkenningen [3]. In de referenties 5, 6 en 7 wordt niet aangegeven hoe deze emissiebronnen zijn gekwantificeerd en op welke manier er onderscheid gemaakt kan worden tussen emissies van huishoudens en emissies van tandartspraktijken. De emissies van kwik naar water voor de periode 1995 - 2001 zijn samengevat in tabel 4.

TABEL 4 EMISSIE VAN KWIKVERBINDINGEN NAAR OPPERVLAKEWATER (DIRECT) EN NAAR HET RIOOL (INDIRECT) VAN 1995 TOT 2001 IN KG/JAAR

Jaar	Bron	Emissies		Totaal	Belasting oppervlaktewater
		Direct	Indirect		
1995	[4]	436	555	992	629
1995	[5]			1700	
1997	[5]			1170	375
1998	[5]	258	846	1104	402
1999	[6]	177	752	929	388
2000	[7]	40	699	739	184
2001	[7]			743	182

Uit tabel 4 blijkt dat in de periode 1995 – 2001 de kwikemissie aanzienlijk is gereduceerd. De reductie is vrijwel volledig toe te schrijven aan een vermindering van de directe emissies. Er van uitgaande, dat de emissiegegevens van 1995 [4] niet zeer betrouwbaar zijn, neemt ook de emissie van kwik naar het riool in deze periode enigszins af.

Een belangrijk gedeelte van het kwik, dat met het influent wordt aangevoerd bij rioolwaterzuiveringsinstallaties, verlaat het systeem met het zuiveringsslib. Dit valt af te leiden uit de CBS gegevens van de hoeveelheid kwik in het influent en in het zuiveringsslib over de periode 1981-2002. Deze gegevens zijn samengevat in tabel 5.

TABEL 5 HOEVEELHEID KWIK IN INFLUENT EN IN ZUIVERINGSSLIB (IN KG/JAAR) OP BASIS VAN CBS GEGEVENS

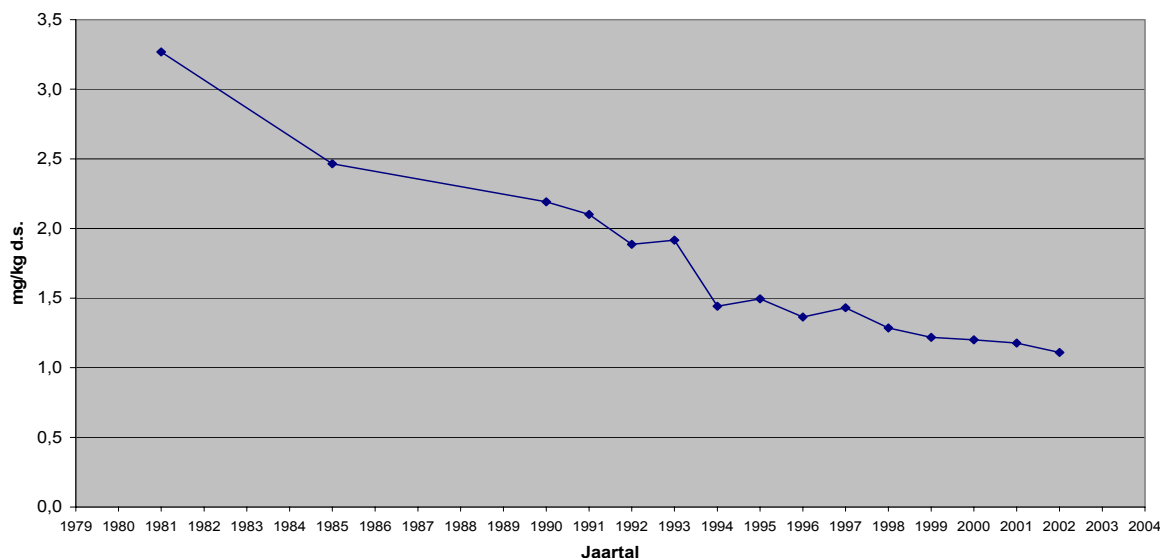
Jaar	totaal droge stof (ton/jaar)	Gewogen gemiddelde kwikgehalte slib (mg/kg d.s.)	Kwik (zuiveringsslib) (kg/jaar)	Kwik (influent) (kg/jaar)	Verwijderingspercentage kwik via slib (%)
1981	179616	3,27	587	892	66
1985	227127	2,47	560	821	68
1990	351266	2,19	691	1049	66
1991	334504	2,10	703	985	71
1992	322693	1,89	609	880	69
1993	336948	1,92	646	850	76
1994	338888	1,44	489	644	76
1995	359843	1,50	538	657	82
1996	364809	1,37	498	574	87
1997	347210	1,43	497	571	87
1998	350037	1,29	450	493	91
1999	374165	1,22	456	510	89
2000	336361	1,20	404	470	86
2001	344978	1,18	406	462	88
2002	353853	1,11	393	438	90

Opmerkelijk is het verschil in de emissievrachten opgegeven in de emissie-monitoren (tabel 4) en de cijfers van het CBS (tabel 5). De cijfers van het CBS zijn gebaseerd op analyses, terwijl de emissievrachten in de jaarlijkse monitoring zijn gebaseerd op berekeningen. Dit is waarschijnlijk toe te schrijven aan een overschatting van de berekende kwikemissie van tandartsenpraktijken in de jaarlijkse monitoringrapporten.

De landelijk gemiddelde kwikconcentraties in zuiveringsslib op basis van de CBS gegevens zijn grafisch weergegeven in figuur 1.

Tabel 5 geeft aan dat het kwikgehalte in zuiveringsslib tijdens de periode 1981 – 2002 is gereduceerd van 3,27 mg/kg d.s. tot 1,11 mg/kg d.s. Deze reductie wordt voor een belangrijk deel veroorzaakt door een verlaging van de hoeveelheid kwik in het aangevoerde influent. De kwiklast van de zuiveringsinstallaties daalt van ca. 892 kg/jaar in 1981 tot ca. 438 kg/jaar in 2002. Een andere oorzaak is de toename van de slibproductie.

FIGUUR 1 ONTWIKKELING KWIKGEHALTE IN ZUIVERINGSSLIB OVER DE PERIODE 1981-2002. LANDELIJK GEMIDDELD WAARDE OP BASIS VAN CBS.



In de periode 1981-2002 is de totale capaciteit van de zuiveringsinstallaties uitgebreid van ca. $20 \cdot 10^6$ vervuilingseenheden tot ca. $25 \cdot 10^6$ vervuilingseenheden (gegevens CBS). Hieruit kan worden berekend dat de jaarlijkse kwikemissie naar rioolwaterzuiveringsinstallaties is gedaald van $44,6 \text{ kg}/10^6$ vervuilingseenheden in 1981 tot $17,5 \text{ kg}/10^6$ vervuilingseenheden in 2002.

Naast de verlaging van de kwikemissie per vervuilingseenheid kunnen ook veranderingen in de praktijk van de waterzuivering (minder anaëroob vergisten, meer biologische P- verwijdering etc.) invloed hebben op de kwikconcentratie in slib, uitgedrukt in mg/kg d.s.

De verdeling van het aangevoerde kwik over het zuiveringsslib en het effluent verandert in de loop van de tijd (zie tabel 5). In de tachtiger jaren van de 20^e eeuw werd 66-68% van het aangevoerde kwik afgevoerd met het slib. Dit percentage loopt langzaam op tot circa 90% in 2002. Mogelijke verklaringen hiervoor zijn een verbetering van de zwevende stof verwijdering in nabezinktanks, toename van chemische defosfatering en een wijziging in de relatie tussen de hoeveelheid kwik en de beschikbare adsorptieplaatsen in het slib. In bovengenoemde periode neemt de kwiklast van rwzi's substantieel af, terwijl het aantal adsorptieplaatsen gelijk blijft. Hierdoor verandert de verhouding tussen de hoeveelheid kwik-en kwikverbindingen en de beschikbare adsorptieplaatsen van het slib en kunnen zich relatief meer kwikverbindingen binden aan het slib.

Verwacht mag worden, dat het kwikgehalte in slib in de toekomst nog verder af zal nemen, zij het langzaam. Deze verwachting is gebaseerd op het feit, dat kwikhoudende producten nauwelijks meer worden verhandeld [2] en amalgaam in tandartspraktijken steeds meer wordt

vervangen door composietvullingen. Dit betekent, dat kwikhoudende producten steeds minder gebruikt worden in huishoudens en in de industrie. Daar staat tegenover, dat er nog nalevering van kwik uit het rioolstelsel zal plaatsvinden.

3.2 BRONNEN EN EMISSIEVRACHTEN VAN CADMIUM NAAR HET RIOOL

3.2.1 BRONNEN VAN CADMIUM EMISSIES NAAR HET RIOOL

De emissiebronnen van cadmium zijn minder uitputtend gepresenteerd dan die van kwik. De achtergrond hiervan is dat de analyse van de emissiebronnen niet hoeft te worden “vertaald” naar de chemische vorm waarin cadmium in het zuiveringsslib aanwezig is.

Om een indruk te krijgen van de herkomst van cadmium zijn in tabel 6 de emissievrachten per bron naar het rioolsysteem in 1995 samengevat. Tabel 6 is ontleend aan [3].

TABEL 6 EMISSIEVRACHTEN VAN CADMIUM IN KG/JAAR NAAR HET RIOOL PER BRON IN 1995 [3]

Bron	cadmiumvracht	Totale Cadmiumvracht
Voedings- en genotmiddelenindustrie	53	
Leerindustrie	1	
Papier- en papierwarenindustrie	2	
Basischemicaliënindustrie	38	
Kunstmeststoffenindustrie	2	
Kunststofverwerkende industrie	45	
Basismetalaalindustrie	19	
Metaalproductenindustrie	58	
Machine- en apparatenindustrie	6	
Elektrotechnische industrie	2	
Auto- en aanverwante industrie	3	
Houtreinigingsbedrijven	1	
Vatenwasserijen	1	
Intramurale gezondheidsinstellingen	4	
Laboratoria	24	
Stortplaatsen	19	
Bodem/grondwatersaneringen	1	
Afvalverwijderingsbedrijven	18	
Totaal industriële bronnen		297
Ruwe water t.b.v. drinkwater	63	
Urine/fecaliën	300	
Consumentenproducten	100	
Foutieve aansluitingen (aftrekpost)	1	
Verspreide bebouwing (aftrekpost)	9	
Totaal huishoudelijke bronnen		436
Atmosferische depositie	111	
Verkeer en vervoer	50	
Materialen drinkwaterleidingen	317	
Overige bouwmaterialen	40	
Totaal diffuse bronnen		518
TOTAAL BRONNEN		1.251

3.2.2 EMISSIEVRACHTEN VAN CADMIUM NAAR HET RIOOL

De ontwikkeling van de cadmiumemissies van de industrie en van huishoudens is af te leiden uit [4] en [5] en is samengevat in tabel 7.

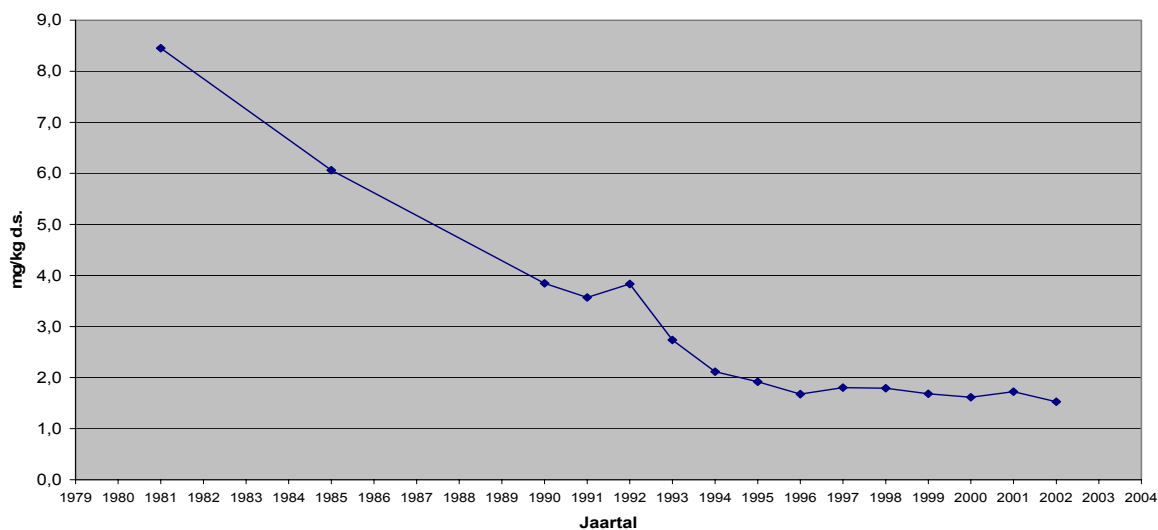
TABEL 7 ONTWIKKELING CADMIUMEMISSIES NAAR WATER VAN INDUSTRIE EN HUISHOUDENS IN KG/JAAR SINDS 1990 [4,5]

Jaar	1990	1995	1998
Bron			
Industrie	3770	640	372
Huishoudens	678	629	585
Totaal	4.448	1269	957

Uit tabel 7 blijkt, dat de sterke reductie van de cadmiumemissie sinds 1990 vooral is toe te schrijven aan een verlaging van de uitstoot door de industrie. De emissie van huishoudens is in deze periode slechts marginaal afgenomen.

De ontwikkeling van de cadmiumconcentratie in zuiveringsslib is weergegeven in figuur 2. In deze figuur zijn de landelijk gemiddelde waarden weergegeven op basis van de cijfers van het CBS.

FIGUUR 2 ONTWIKKELING VAN CADMIUMGEHALTE IN ZUIVERINGSSLIB OVER DE PERIODE 1985-2002
LANDELIJK GEMIDDELTE WAARDEN OP BASIS VAN CBS



Op basis van de cadmiumconcentraties en de geproduceerde hoeveelheid slib kan worden berekend hoeveel cadmium wordt afgevoerd met het zuiveringsslib. Deze hoeveelheid is weergegeven in tabel 8. De gegevens van tabel 8 zijn ontleend aan het CBS. In tabel 8 is tevens aangegeven hoeveel cadmium jaarlijks met het rioolwater wordt aangevoerd bij de rwzi's (CBS).

TABEL 8 HOEVEELHEID CADMIUM IN INFLUENT EN IN ZUIVERINGSSLIB (IN KG/JAAR) OP BASIS VAN CBS GEGEVENS

Jaar	Totaal d.s. (ton d.s./jaar)	gewogen gemiddelde cadmium- gehalte slib (mg/kg d.s.)	cadmium (slib) (kg/jaar)	cadmium (influent) (kg/jaar)	Verwijderings- percentage cadmium via slib (%)
1981	179616	8,45	1518	2745	55
1985	227127	6,06	1377	2378	58
1990	315266	3,85	1213	2049	59
1991	334504	3,57	1194	1974	60
1992	322693	3,83	1237	2088	59
1993	336948	2,74	923	1843	50
1994	338888	2,12	717	2173	33
1995	359843	1,92	691	1521	45
1996	364809	1,68	612	1581	39
1997	347210	1,81	627	815	77
1998	350037	1,79	627	968	65
1999	374165	1,68	630	1038	61
2000	336361	1,62	544	1000	54
2001	348777	1,72	601	993	61
2002	353853	1,53	541	905	60

Uit tabel 8 blijkt, dat de totale cadmiumvracht naar rwzi's sinds 1981 aanzienlijk is afgenomen, namelijk met een factor 3. De cadmiumvracht per vervuilingseenheid is in de periode 1981-2002 afgenomen van ongeveer 137 kg/10⁶ vervuilingseenheden naar ongeveer 36 kg/10⁶ vervuilingseenheden.

In tegenstelling tot het percentage kwik dat met het slib wordt afgevoerd (zie tabel 5) verandert het percentage cadmium dat in het slib terechtkomt niet of nauwelijks in de loop van de tijd. Dit kan het gevolg zijn van het feit, dat cadmium minder snel wordt ingebouwd in complexe organische verbindingen met een grote adsorptie-affiniteit voor organische stof. Het is waarschijnlijk dat cadmium in het slib aanwezig is in de vorm van onopgeloste cadmiumzouten en dat het percentage van het aangevoerde cadmium dat in het zuiveringsslib wordt aangetroffen vooral wordt bepaald door het oplosbaarheidsproduct van de diverse cadmiumzouten.

De aanwezigheid van cadmium in zuiveringsslib zal geen milieuhygiënische problemen opleveren ten aanzien van de emissie naar de lucht. Cadmium wordt tijdens het verbrandingsproces niet omgezet in gasvormige componenten, maar hoopt zich op in fijn as (vliegias). Ook met betrekking tot de afzet van vliegias zal de aanwezigheid van cadmium in zuiveringsslib (gemiddeld 1,53 mg/kg droge stof) geen problemen opleveren. Het gehalte aan cadmium in steenkool (best case < 1 mg Cd/kg droge stof; worst case 5 mg Cd/kg droge stof) ligt in dezelfde orde van grootte als dat van het huidige zuiveringsslib.

3.3 CONCENTRATIE VANADIUM IN ZUIVERINGSSLIB

Bij meeverbranden van zuiveringsslib is de aanwezigheid van vanadium niet om milieuhygiënische redenen van belang, maar uitsluitend omdat de aanwezigheid van vanadium aanleiding kan geven tot corrosie in stoomketels. Deze corrosie is alleen van belang bij hoge wandtemperatuur ($> 500^{\circ}\text{C}$).

De vanadiumconcentratie in zuiveringsslib bedraagt ongeveer 22 mg/kg d.s. [20,21]. Dit is lager dan de vanadiumconcentratie in steenkool. Volgens [20] bedraagt het vanadiumgehalte in steenkool, gebruikt in de Hemwegcentrale, 25 mg/kg d.s.

Vanwege de mogelijke corrosie door vanadium wordt een brandstof als minder aantrekkelijk beschouwd wanneer vanadium aanwezig is. De resultaten van testen in de Hemwegcentrale [20] geven voorsnog aan, dat vanadium in zuiveringsslib geen beperking vormt voor het meestoken van zuiveringsslib.

4

CHEMISCHE VORM VAN KWIK IN INFLUENT EN ZUIVERINGSSLIB VAN ZUIVERINGS-INSTALLATIES

Kwik komt voor als elementair of metallisch kwik (Hg^0), mercurio (Hg^+), mercuri (Hg^{2+}) en organokwikverbindingen. Met name het Hg^{2+} -ion kan complexeren met veel stoffen en dan oplosbare of onoplosbare complexen vormen [9].

Metallisch kwik (vooral bekend uit de thermometer en barometers) is vluchtig en zeer slecht oplosbaar in water. Het komt van nature voornamelijk voor in de atmosfeer en in gesteenten.

Anorganisch kwik komt veel voor in de vorm van zouten zoals HgCl , HgCl_2 , HgSO_4 of als het zeer slecht oplosbare kwiksulfide (HgS). Deze laatste vorm wordt vooral in gesteenten en sedimenten aangetroffen.

Organisch gebonden kwik komt veel voor in de vorm van het goed wateroplosbare methylkwik (CH_3Hg)⁺ en het slecht oplosbare maar vluchtige dimethylkwik ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$). Het methylkwik wordt in watermilieus aangetroffen terwijl dimethylkwik zich voornamelijk in de atmosfeer bevindt. In organismen wordt kwik organisch gebonden in eiwitten en vetten. Daarnaast kan het voorkomen als R-Hg-X, waarbij R een alkyl-, aryl- of alkoxyalkyl groep en X een anion is, bijvoorbeeld als $(\text{CH}_3)_2\text{-S-Hg}$.

Met behulp van koude damp-atomaire absorptie spectrometrie (CV-AAS) kan metallisch kwik, één- en tweewaardig kwik in oplossing apart worden bepaald [8]. De detectiegrens ligt op $\mu\text{g/l}$ niveau. Methylkwik in water kan apart worden bepaald na scheiding over een Dowex 1X8 ionenwisselingskolom [8]. De detectiegrens is rond 1 ng/l.

In de waterfase kan scheiding van verschillende vormen van organo-kwik plaatsvinden met behulp van vloeistof-chromatografie met een element-gevoelige detector zoals ICP-MS.

Organo-kwik in sediment kan worden bepaald door extractie met chloroform en bepaling met CV-AAS [8].

4.1 CHEMISCHE VORM VAN KWIK BIJ DE BRON

Voor de belangrijkste emissiebronnen van kwik naar de riolering, zoals samengevat in tabel 3, is nagegaan wat de meest waarschijnlijke chemische vorm is waarin het kwik in het rioleringsstelsel binnenkomt

- Industrie

Het kwik van industriële lozingen zal voornamelijk voorkomen als opgeloste kwik-

zouten. Daarnaast is het mogelijk dat metallisch kwik vrijkomt;

- **Afvalverwijdering**
Het kwik afkomstig van afvalverwijdering is voor een belangrijk deel afkomstig van de lozing van gezuiverd afvalwater van afvalverbrandingsinstallaties met een natte rookgasreiniging. Het geloosde kwik zal aanwezig zijn als opgeloste kwikzouten of geadsorbeerd aan slibdeeltjes;
- **Consumenten**
De kwikemissie van de doelgroep consumenten is onder meer afkomstig van drinkwater, voedingsmiddelen en breuk van kwikhoudende huishoudelijke apparatuur. Het kwik in drinkwater is waarschijnlijk in ionogene vorm aanwezig. Kwik afkomstig van voeding (en geneesmiddelen etc.) komt naar verwachting in geadsorbeerde vorm vrij. Het kwik afkomstig van de breuk van huishoudelijke apparatuur zal voor een belangrijk deel bestaan uit metallisch kwik;
- **Intramurale gezondheidsinstellingen en laboratoria**
De emissie van deze bronnen is beperkt en zal deels bestaan uit opgeloste kwikverbindingen afkomstig van chemicaliën en geneesmiddelen en deels uit metallisch kwik afkomstig van breuk van meetapparatuur;
- **Afstroming hemelwater**
Het is de verwachting dat kwik in hemelwater grotendeels aanwezig is als opgeloste $\text{Hg}(\text{OH})_2$ of HgCl_2 . Dit komt omdat HgO niet stabiel is bij neutrale pH, maar wordt omgezet in het chemisch stabiele $\text{Hg}(\text{OH})_2$. Daarnaast is het mogelijk dat een gedeelte van het kwik is geadsorbeerd aan deeltjes;
- **Tandartsen**
Het kwik dat wordt geloosd door tandartspraktijken bestaat uitsluitend uit het onopgeloste amalgaam, een vaste stof bestaande uit zilver en kwik. Omdat alle tandartspraktijken zijn uitgerust met amalgaamafscidders, is het aannemelijk dat alleen de kleine tot zeer kleine deeltjes, die niet door de bezinker of de centrifuge worden achtergehouden, op het riool worden geloosd.

De speciatie van kwik van de verschillende emissiebronnen kan niet onderbouwd worden gekwantificeerd. In tabel 9 is toch geprobeerd een indicatie te geven van de verdeling van de kwikemissies naar het riool naar de verschillende vormen waarin kwik voorkomt. Het spreekt voor zich, dat de waarden vermeld in tabel 9, met voorzichtigheid moeten worden gehanteerd.

TABEL 9 INDICATIEVE SCHATTING VAN VERDELING VAN KWIKEMISSIONEN NAAR DE VORM WAARIN KWIK OP HET RIOOL WORDT GELOOSD (IN KG JAAR)
DE WAARDEN GELDEN VOOR DE EMISSIONEN IN 1999

Bron	Opgelost	Geadsorbeerd	Metallisch kwik	Amalgaam
Industrie	16			
Afvalverwijdering	20	6		
Consumenten	60	91	127	
Intramurale gezondh.	5	2		
Laboratoria	7		3	
Afstroming hemelwater	108	11		
Tandartsen				60
TOTAAL	210	110	130	60
Percentage (%)	41	22	25	12

4.2 PROCESSEN IN HET RIOOL

In het rioleringsstelsel heersen anoxische of anaërobe condities door de aanwezigheid van gemakkelijk afbreekbaar organisch materiaal. Als gevolg van de anaërobe condities kan sulfaatreductie optreden, waarbij zwavelwaterstof wordt gevormd. Zwavelwaterstof kan met kwik reageren tot het slecht oplosbare HgS.

Ook is het mogelijk dat onder deze condities stabiele organische kwikverbindingen worden gevormd, zoals CH_3HgOH , CH_3HgS^- , $(\text{CH}_3\text{Hg})_2\text{S}$, CH_3HgCl , $\text{CH}_3\text{HgCO}_3^-$ en CH_3HgSO_4 [9].

De methylering van kwik is niet altijd het gevolg van een microbiologische activiteit. Volgens [9] zijn er sterke aanwijzingen dat abiotische methylering ook mogelijk is als methyl donors, zoals methylcobalamine, aanwezig zijn.

Het is niet bekend welk proces overheerst in rioolstelsels, de vorming van HgS of de vorming van organo-kwikverbindingen. Aangezien sulfaatreductie pas plaatsvindt bij een lage redoxpotentiaal, mag worden verwacht dat een substantieel deel van het kwik is omgezet in organo-kwikverbindingen voordat de lage redoxpotentiaal voor sulfaatreductie wordt bereikt. Hierbij zullen ongetwijfeld ook de condities in het riool een belangrijke rol spelen. Kwikverbindingen kunnen zich binden aan organische stof, kleimineralen en ijzeroxiden [9].

Opmerkelijk is dat in [10] door de Nederlandse Maatschappij tot bevordering van de Tandheelkunde (NMT), tezamen met het Academisch Centrum Tandheelkunde Amsterdam en de Katholieke Universiteit Nijmegen wordt gesteld, dat amalgaamresten die in het riool terechtkomen, door bacteriën worden omgezet in organische kwikverbindingen.

Indien amalgaam in het riool door bacteriën wordt omgezet in organische kwikverbindingen, zal ook metallisch kwik worden omgezet.

Wanneer amalgaam en metallisch kwik in het riool worden omgezet komt kwik bij de waterzuivering vrijwel uitsluitend aan in opgeloste of geadsorbeerde vorm. Wanneer amalgaam en metallisch kwik in het riool niet worden omgezet, komt het kwik voor circa 63% aan in de opgeloste of geadsorbeerde vorm.

4.3 PROCESSEN TIJDENS AËROBE WATERZUIVERING

Tijdens aërobe zuivering zal een gedeelte van het sulfide weer worden geoxideerd tot sulfaat. De redoxpotentiaal van H_2S naar S is -0,238 volt bij pH 7, zodat sulfide langzaam oxideert onder invloed van lucht [9]. De reactiesnelheid is niet gegeven. Ook is niet bekend in hoeverre HgS tijdens het beluchtingsproces wordt omgezet in opgeloste kwikzouten en sulfaat. Hg^{2+} -verbindingen worden gebonden aan organische stof, kleimineralen en ijzeroxiden [9]. Dit betekent dat kwik in een beluchtingssysteem vooral voorkomt in kwikverbindingen, die zijn gebonden aan organische stof (het slib). Dit verklaart ook dat kwik voor een belangrijk gedeelte met het slib wordt afgevoerd (85-90%).

In [9] wordt er melding van gemaakt dat opgeloste humuszuren de oplosbaarheid van kwik sterk vergroten. Door de aanwezigheid van opgeloste humuszuren in het effluent van rwzi's is het te verklaren, dat een gedeelte van het aangevoerde kwik, ca. 10-15%, met het effluent wordt afgevoerd.

4.4 PROCESSEN TIJDENS ANAËROBE GISTING

Bij de anaërobe vergisting van slib wordt de redox potentiaal zodanig laag dat sulfaatreductie optreedt. Dit betekent, dat door de aanwezigheid van S^{2-} of HS^- de vrij aanwezige kwikionen zullen precipiteren als HgS . Of en in hoeverre het kwik in organische verbindingen chemisch wordt gebonden tot HgS in het tijdsbestek dat het slib zich in de vergister bevindt, is niet bekend.

In hoofdstuk 7 worden de microbiologische omzettingsreacties van de verschillende kwikverbindingen nader beschreven.

5

REDUCTIE VAN HET KWIK EN CADMIUM- GEHALTE IN SLIB DOOR SANERING BRONNEN

KWIK

De belangrijkste emissiebronnen van kwik naar het riool zijn in 1999 huishoudens, tandartsen en depositie (zie tabel 3). Na 1999 is de afvoer van kwik naar de rwzi's nog verder gedaald van 510 kg/jaar in 1999 tot 438 kg/jaar in 2002 (zie tabel 5). Dit is vooral te danken aan autonome ontwikkelingen, zoals het verminderde verbruik van kwikhoudende apparatuur in huishoudens en in tandartspraktijken. Het valt te verwachten dat deze tendens zich nog enige tijd zal voortzetten.

Daarnaast kan de kwikemissie naar rwzi's worden gereduceerd door toepassing van de volgende saneringsmethoden.

- a. Het reduceren van de uitstoot van kwik en van oxiderende stoffen naar de lucht. Hierdoor zal de depositie van kwik afnemen. De depositie van kwik heeft naar verwachting een emissie naar het riool tot gevolg van 125 kg/jaar, dat wil zeggen ongeveer 30% van de totale kwiklast;
- b. Het separaat opvangen, verzamelen en afvoeren van afvalwater van tandartspraktijken of het verplicht stellen van een actiefkoolfilter na de amalgaamafscheider. Uit tabel 3 kan worden afgeleid dat met deze maatregel de kwikemissie naar het riool gereduceerd kan worden met ongeveer 50-75 kg/jaar. Dat is ongeveer 14-20% van de kwiklast;
- c. Door toepassing van generieke maatregelen, zoals het verminderen van het waterverbruik en toepassing van een tweede waterleidingnet. Hiermee is het mogelijk de kwikemissie te reduceren, maar de reductie is niet substantieel.

Wanneer bovengenoemde saneringsmogelijkheden a en b beiden worden toegepast zal naar verwachting het kwikgehalte in zuiveringsslib met maximaal 50% worden gereduceerd. Dit kan betekenen, dat voor een beperkt aantal rwzi's het kwikgehalte lager wordt dan 0,4 mg/kg droge stof. Wanneer daarnaast de tendens zich voortzet, dat de afvoer van kwik naar de rwzi's verder afneemt, zal het aantal zuiveringsinstallaties met een kwikgehalte van 0,4 mg/kg d.s. in het slib toenemen.

De kosten voor het verder reduceren van de kwikemissie uit tandartspraktijken zijn relatief beperkt. Deze maatregel kan worden overwogen. De kosten van het reduceren van de uitstoot van kwik en van oxiderende stoffen naar de lucht zijn zeer aanzienlijk, terwijl het rendement op de kwikemissie naar het riool relatief beperkt is. Om deze reden lijkt deze saneringsmaatregel geen perspectieven te bieden.

Uit hoofdstuk 3 is naar voren gekomen dat de emissiebronnen van kwik naar het riool nog niet eenduidig zijn gekwantificeerd. Om het effect van bovengenoemde potentiële saneringsmaatregelen vast te stellen is het nodig een gedegen bronnenstudie uit te voeren. De bronnenstudie dient gebaseerd te worden op analyseresultaten.

CADMIUM

De hoeveelheid cadmium, die in 2002 met het rioolwater werd aangevoerd bij de rwzi's, bedroeg ongeveer 900 kg/jaar.

De cadmiumvracht is min of meer stabiel sinds 1997 (tabel 8). Tot 1990 kwam cadmium nog in veel producten voor, bijvoorbeeld in plastics als pigment, kleurstof, vulstof of stabilisator. Ook werd in het verleden veel zink gebruikt dat rijk was aan cadmium. Ook werd vroeger bij het aanleggen van waterleidingen zinksolderen toegepast. Bij corrosie van het zink en de lasen in de waterleidingen kwam veel cadmium vrij.

Tegenwoordig wordt zink toegepast met een aanzienlijk lager cadmiumgehalte. Om de cadmiumemissie van oude zinktoepassingen te beperken kan worden overwogen het zinkoppervlak (daken, dakgoten, wegmeubilair) te coaten. Aangezien de levensduur van zink als dakbedekking en in dakgoten ongeveer 25 jaar bedraagt, is het de vraag of een dergelijke coating kostenefficiënt is. Het solderen met zink is verboden, zodat zinklassen in de toekomst ook niet meer kunnen leiden tot cadmiumemissies.

Sinds de invoering van het Cadmiumbesluit in 1990 is het gebruik van cadmium in producten sterk afgenomen. De gemiddelde levensduur van de producten is 40 jaar, zodat de aanwezigheid van cadmium in oude producten nog enige decennia aanleiding zullen geven tot de emissie van dit metaal.

De emissie van cadmium met het drinkwater kan ook worden gereduceerd door het ontharden van drinkwater. Hierdoor vindt minder corrosie plaats van cadmiumhoudende materialen.

Als gevolg van de maatregelen die in de negentiger jaren van de 20^e eeuw zijn genomen (Cadmiumbesluit, verbod op zinksolderen etc.) is het de verwachting dat de cadmiumemissie naar het riool verder zal afnemen. Het is opmerkelijk dat deze trend niet is te zien in de periode 1997 – 2002.

De aanwezigheid van cadmium in zeer veel grondstoffen en producten heeft tot gevolg dat er geen maatregel is geïdentificeerd waarmee de cadmiumemissie naar het riool substantieel kan worden gereduceerd. Wel zijn er zeer vele maatregelen mogelijk waarmee de cadmiumemissie per bron in beperkte mate kan worden verlaagd.

6

REDUCTIE VAN HET KWIKGEHALTE IN SLIB DOOR FYSISCH/CHEMISCHE BEHANDELING

Om het kwikgehalte in het zuiveringsslib op een efficiënte wijze te reduceren, is het gewenst het kwik te verwijderen op een plaats in de rwzi, waar het kwikgehalte in het slib maximaal is. Daarnaast is het een voorwaarde dat het primaire zuiveringsproces niet wordt beïnvloed door het kwikverwijderingsproces. Concreet betekent dit, dat de kwikverwijdering plaatsvindt na de slibindikking en vóór afvoer van het slib naar de mechanische ontwatering. Fysisch/chemische kwikverwijdering kan worden bereikt door kwik in het ingedikte spuislib in opgeloste toestand te brengen en te verwijderen uit het supernatant van de mechanische slibontwatering.

Kwik kan in een waterige omgeving selectief worden verwijderd door middel van de volgende fysisch/chemische processen:

- adsorptie aan aktiefkool;
- ionenwisseling via ionenwisselingshars.

Van beide processen is bekend dat ze kwik in opgelost toestand, hetzij in organisch gebonden vorm, hetzij in ionogene vorm, verwijderen. Echter in de nabezinker van een rwzi zal het overgrote deel van het aanwezige opgeloste kwik met de waterfase worden afgevoerd. De spuislibstroom zal naar verwachting hoofdzakelijk bestaan uit kwik dat op enigerlei wijze is gebonden aan het slib. Kwik aanwezig in de spuislibstroom dient derhalve te worden ontbonden van de slibdeeltjes en te worden omgezet in een oplosbare, organisch gebonden of ionogene, vorm. Vervolgens dient het slib te worden afgescheiden van de waterfase, waarna het kwik in de waterfase kan worden gebonden aan het ionenwisselingshars of het aktiefkool.

In een gangbare rwzi wordt slib en water afgescheiden in een nabezinktank, waarna het spuislib veelal verder wordt ingedikt in een slibindikker. De waterfase van de slibindikker wordt via een overstortrand teruggevoerd naar het biologische zuiveringsproces en het ingedikte slib wordt verder mechanisch ontwaterd, vergist of afgevoerd. Om het aantal additionele processtappen in verband met de kwikverwijdering te minimaliseren wordt voorgesteld het aan slib gebonden kwik vrij te maken direct na de slibindikker. In de slibontwatering zal het vrijgemaakte kwik via de afgescheiden waterfase worden afgevoerd naar de adsorptie- of ionenwisselingsprocesstap. De afgescheiden slibfase kan vervolgens worden afgevoerd voor verdere verwerking.

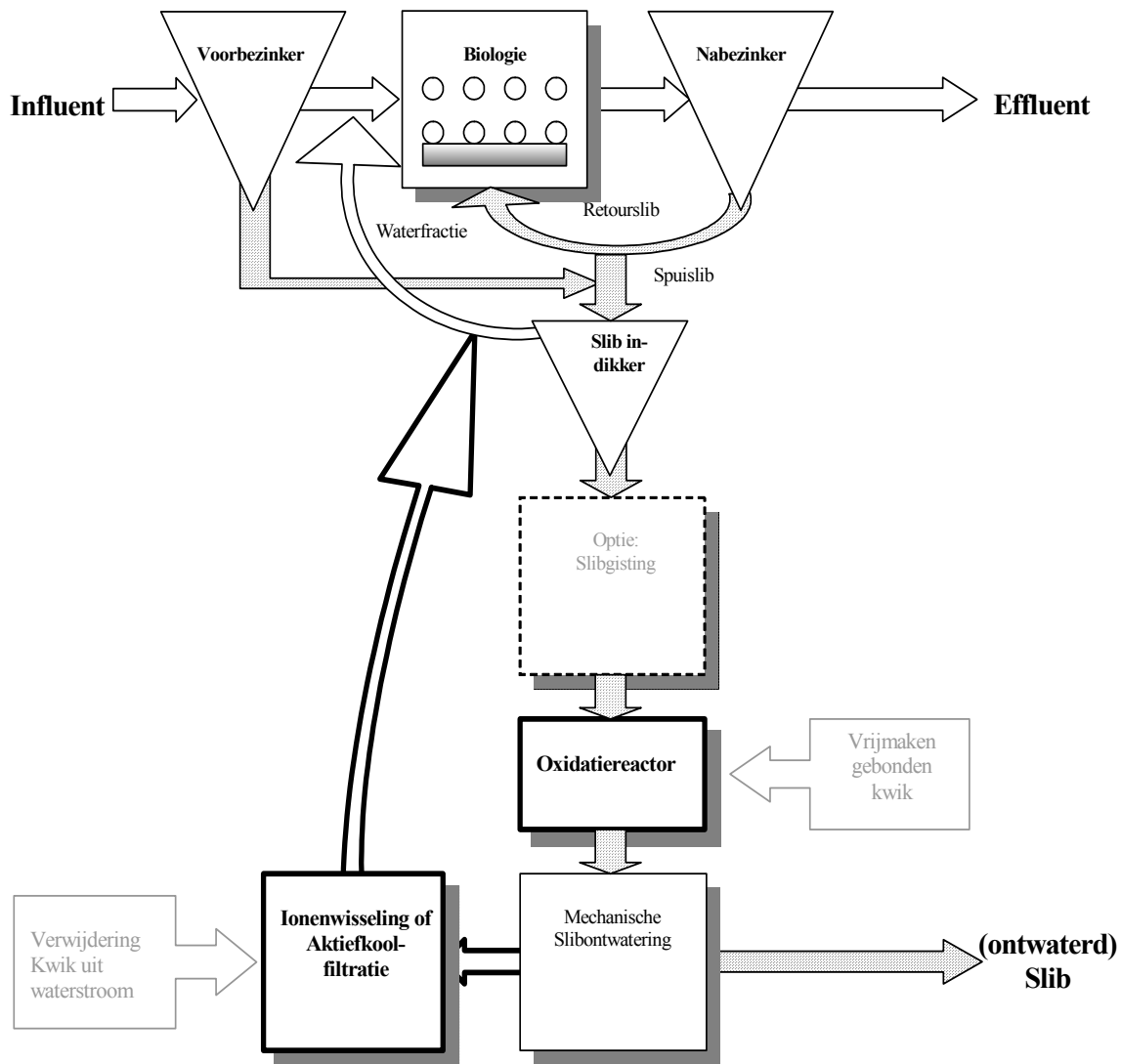
PROCESSTAPPEN

Onderscheiden worden de volgende additionele processtappen om het kwik te kunnen verwijderen uit het zuiveringsslib:

1. gebonden kwik vrijmaken uit spuislibstroom;
2. kwikreductie door ionenwisseling of aktiefkooladsorptie.

De genoemde 2 processtappen zijn in figuur 3 schematisch weergegeven ten opzichte van het gangbare zuiveringsproces.

FIGUUR 3 SCHEMATISCHE WEERGAVE KWIKVERWIJDERING IN RWZI



VRIJMAKEN GEBONDEN KWIK UIT SPUISLIBSTROOM

Het kwik in de ingedikte spuislibstroom zal complex (zowel organisch als chemisch) gebonden aanwezig zijn. Het kwik zal daarom vrijgemaakt dienen te worden uit de spuislibstroom.

In tegenstelling tot de meeste andere metalen, neemt de oplosbaarheid van kwik slechts in geringe mate toe bij verlaging van de pH-waarden in het normale pH-bereik. Pas wanneer de pH naar extreem lage waarden wordt gebracht, blijkt kwik verder in oplossing te gaan. Bij pH=7 bedraagt de oplosbaarheid van kwik (Hg^{2+}) in water namelijk $2 \cdot 10^{-7}$ mg/l en pas bij pH=4 neemt deze fors toe en bedraagt dan 0,2 mg/l [29]. Voorverzuring van het spuislib zal derhalve geen noemenswaardig effect hebben op de opgeloste concentratie aan kwik.

Mogelijk kan kwik worden vrijgemaakt uit het zuiveringsslib onder sterk oxiderende omstandigheden. Bekend is namelijk dat complex gebonden kwik in een vloeistof onder invloed van een oxidatiemiddel (chloorbleekloog) kan worden vrijgemaakt als ionogeen (opgelost) kwik. In de onderzochte literatuur zijn geen gegevens beschikbaar over bekende reeds toege-

paste oxidatieprocessen om kwik uit slib te ontbinden. Mogelijke verwijderingsrendementen kunnen derhalve op voorhand niet worden onderbouwd met praktijkgegevens. Het te verwachten reductiepercentage van het aan slib gebonden kwik zal van meerdere factoren afhankelijk zijn, waaronder:

- bindingssterkte kwik aan zuiveringsslib en toegankelijkheid oxidatiemiddel in het zuiveringsslib om het gebonden kwik vrij te maken;
- keuze oxidatiemiddel;
- storende neven-oxidatieprocessen met andere metalen, organische (slib) of anorganische componenten.

Via chemische (oxidatie)reacties wordt het kwik vrijgemaakt uit de slibdeeltjes. Om deze chemische reacties te laten plaatsvinden zal de spuislibstroom vanuit de indikker in een reactor worden geleid. De inhoud van de reactor is afhankelijk van de te behandelen hoeveelheid slib en de reactietijd die noodzakelijk is om het kwik uit het slib vrij te maken. Om de reactiesnelheden te verbeteren wordt de vloeistof in de reactor intensief geroerd. Normaliter zullen voor de chemische reacties verblijftijden van 15 – 30 minuten voldoende zijn.

Een nadeel van het toepassen van oxidatiemiddelen, zoals chloorbleekloog, is dat naast het vrijmaken van organisch gebonden kwik, ook andere oxidatiereacties zullen optreden. Afhankelijk van de samenstelling van het zuiveringsslib kunnen hierbij ook toxische stoffen zoals organische halogeenvbindingen ontstaan en zelfs toxische gassen vrijkomen. Deze toxische stoffen kunnen mogelijk gevolgen hebben voor eventueel nageschakelde slibgisting, slibverwerking of het terugbrengen van de afgescheiden vloeistof naar de biologische zuiveringsprocessen.

Een mogelijk ander probleem bij chemische oxidatie is een desintegratie van het slib door oxidatie van organische stof. Hierdoor kan de mechanische slibontwatering worden bemoeilijkt en neemt het CZV-gehalte van het supernatant toe (toename belasting rwzi).

Naast de hierboven genoemde chemische oxidatie, kan kwik mogelijk ook reeds via biologische zuiveringsprocessen of additionele biochemische oxidatiereacties worden vrijgemaakt uit de slibfase. Verwezen wordt naar hoofdstuk 7 waarin de microbiologische omzetting van (organisch) gebonden kwik wordt beschreven.

Het chemisch geoxideerde zuiveringsslib zal in de bestaande ontwateringsapparatuur worden gescheiden in een ingedikte slibfase en een kwikhoudende waterfase.

KWIKVERWIJDERING UIT DE KWIKHOUDENDE WATERFASE

De kwikhoudende waterfase zal vervolgens in een ionenwisselings- of adsorptiestap worden ontdaan van het opgeloste kwik, waarna het in het biologische zuiveringsproces wordt teruggevoerd.

Kwik kan zowel via ionenwisseling in ionenwisselingshars of adsorptie aan aktiefkool worden verwijderd. Kwikselectieve ionenwisselingshars verwijdert uitsluitend ionogeen kwik, dat overigens zowel anorganisch als organisch in de vloeistof aanwezig mag zijn. Specifiek voor de adsorptie van kwik is een aktiefkool beschikbaar, waarop een sulfidelaag is geïmpregneerd. Opgelost organisch gebonden kwik zal aan het aktiefkool worden geadsorbeerd, terwijl ionogeen kwik neerslaat op de sulfidelaag.

Voor de kwikverwijdering via ionenwisseling is een ionenwisselingshars verkrijgbaar dat kwik selectief kan verwijderen. Opname van kwik in dit hars zal niet worden verstoord door andere in het water aanwezige ionen. Wel kunnen aanwezige zwevende delen of organisch materiaal van invloed zijn op het verwijderingsrendement. Het zwevende stofgehalte van het ingaande water dient derhalve < 0,1 mg/l te zijn. Voor het bereiken van een dergelijk laag gehalte aan zwevende stof is membraanfiltratie of zandfiltratie als voorzuivering noodzakelijk. Door de leverancier (Lewatit – Bayer sa nv, Brussel België) van dit ionenwisselingshars wordt aangegeven dat met het ionenwisselingshars eindconcentraties voor opgelost ionogeen kwik van 1 – 3 µg Hg/l bereikt kunnen worden. De capaciteit van het ionenwisselingshars wordt uitgedrukt in opgenomen hoeveelheid kwik per liter hars en is afhankelijk van de ingaande kwikconcentratie. Bij een ingaand kwikgehalte van 10 mg Hg/l bedraagt de capaciteit 100 g Hg/l hars, terwijl de capaciteit bij een ingaand kwikgehalte van 0,1 mg Hg/l nog slechts 20 g Hg/l hars bedraagt. Op basis van een ingaande kwikconcentratie van 0,04 mg Hg/l zal de capaciteit nog hooguit 4 g Hg/l hars bedragen.

Een kwikconcentratie van 0,04 mg/l wordt bereikt, wanneer het kwik voor 100% wordt vrijgemaakt uit ingedikt spuislib met een droge stofgehalte van 4% en een kwikgehalte van 1 mg/kg droge stof.

Ionenwisselingsprocessen vinden over het algemeen plaats in cilindrische verticale reactiekolommen. De kolom heeft een bolle boven- en onderzijde. Zowel boven als onder in de kolom zijn vloeistofverdeelsystemen aangebracht, die ondoorlaatbaar zijn voor de in de kolom aanwezige harskorrels. De te behandelen vloeistof wordt afhankelijk van het type ionenwisselingskolom van boven naar beneden of in omgekeerde richting door de kolom gepompt. Tijdens de bedrijfsvoering staat de kolom onder druk en wordt de vloeistof onder druk door het hars in de kolom gepompt.

De aanwezige opgeloste kwikionen zullen tijdens de doorgang worden gebonden aan het ionenwisselingshars. Naast de ionenwisseling zal de harslaag tevens als filter werken voor eventueel aanwezige vaste stoffen, waardoor aanwezigheid van zwevende stoffen in het ingaande water zoveel mogelijk dient te worden voorkomen.

Zoals aangegeven is er specifiek voor de adsorptie van kwik een adsorptiemiddel beschikbaar bestaande uit aktiefkool met een geïmpregneerde sulfidelaag. Via de internetsite van één van de leveranciers van deze adsorptiemiddelen (Pinion Associates, Houston Amerika) is specifieke informatie over de te verwachten verwijderingsrendementen en de capaciteiten verkregen. Met dit adsorptiemiddel zijn eindconcentraties voor opgelost kwik mogelijk van 1 µg/l.

De eindconcentratie die uiteindelijk zal worden bereikt wordt overigens wel sterk beïnvloed door eventueel storende andere (organische) componenten in het te behandelen water, die eveneens aan de aktiefkool worden geadsorbeerd. De capaciteit van het adsorptiemiddel is afhankelijk van de ingaande kwikconcentratie.

Zo bedraagt bij een ingaande kwikconcentratie van 0,1 mg/l de kwikopnamecapaciteit van het adsorptiemiddel 65 gewichtsprocenten, oftewel 650 gram Hg per kg adsorptiemiddel. In het fysisch/chemische proces voor de verwijdering van kwik uit zuiveringsslib zal de kwikopnamecapaciteit aanzienlijk lager zijn als gevolg van het lagere kwikgehalte (max. 0,04 mg/l) en de aanwezigheid van organische stof.

Aktiefkoolfiltratie kan zowel in een batchreactor en in een kolom plaatsvinden. Bij een batchadsorptieproces wordt het actiefkool aan de waterfase gedoseerd en gemengd bijvoorbeeld met een roerwerk. Na een bepaalde contacttijd dient het adsorbens van de waterfase te worden gescheiden. Dit kan in de batchreactor zelf plaatsvinden onder invloed van de zwaartekracht of in een separate slibscheidingsstap. De procesbeschrijving van actiefkoolfiltratie in een kolom is vergelijkbaar met die van ionenwisseling. Hiervoor wordt derhalve verwezen naar de hierboven genoemde procesbeschrijving voor ionenwisseling. De voordelen van een batchreactor zijn het eenvoudige ontwerp en over het algemeen lage investeringskosten. Omdat het batchproces geen filtratie betreft, kan er geen verstopping van het filtratiemedium plaatsvinden. Nadelen van het batchproces zijn dat zeer lage effluentconcentraties uitsluitend bereikt kunnen worden door hoge kooldoseringen, een aanvullende slibafscheidingsstap noodzakelijk is en het proces meer toezicht/bediening vereist dan het kolomproces. Op voorhand wordt derhalve de voorkeur gegeven aan de inzet van een kolom voor actiefkooladsorptie van kwik.

Zowel het adsorptiemiddel en het ionenwisselingshars zullen na verloop van tijd met kwik verzadigd raken, waardoor er geen kwikopname meer zal plaatsvinden. De kwikconcentratie in het behandelde water zal daardoor toenemen. Zowel met kwik verzadigde adsorptiemiddelen als ionenwisselingsharsen kunnen niet effectief worden geregenereerd. Na regeneratie zal namelijk nog maar een deel van de oorspronkelijke capaciteit worden teruggevonden en ontstaat een zeer slecht verwerkbaar kwikrijke regeneraatstroom. Op voorhand wordt er daarom van uitgegaan dat het verzadigde adsorptiemiddel of ionenwisselingshars dient te worden afgevoerd naar een externe verwerker voor dit soort afvalstromen.

Om de capaciteit van het adsorptiemiddel of het ionenwisselingshars zoveel mogelijk te benutten worden veelal twee kolommen in serie geplaatst.

Om verregaande verwijdering van kwik bij de inzet van één kolom te garanderen, zou namelijk het adsorptiemiddel of het hars reeds moeten worden verwijderd voordat de capaciteit van dit materiaal volledig is benut. Bij de inzet van twee kolommen in serie kunnen beide kolommen afwisselend als eerste en als tweede worden ingezet. Het materiaal in de eerste kolom wordt na verzadiging verwijderd, waarna de tweede kolom wordt ingezet als eerste en de eerste kolom wordt gevuld met nieuw adsorptie of ionenwisselingsmateriaal.

VERTALING NAAR DE PRAKTIJK

Voor een implementatie naar een praktijksituatie kan worden gesteld dat kwikverwijdering uit spuislib van een rwzi in twee stappen kan worden gesplitst:

1. vrijmaken van gebonden kwik door chemische oxidatie in de slib/water fractie direct na de slibindikking;
2. voorbehandeling van het water en binding van het vrijgemaakte kwik in de waterfase van de ontwateringsapparatuur.

De volgende procesonderdelen zullen additioneel in het slibverwerkingsproces moeten worden opgenomen:

1. oxidatiereactor; gebaseerd op een verblijftijd van het ingedikte slib van 30 minuten en voorzien van een roerwerk en een chemicaliëndoseersysteem;
2. twee ionenwisselings- of actiefkoolfiltratiekolommen, in serie geplaatst en voorzien van een voorgeschakeld zandfilter of membraanfilter om zwevende (organische) slibdeeltjes te verwijderen.

Het hierboven beschreven proces van fysisch/chemische verwijdering van kwik uit zuiveringsslib lijkt weinig perspectieven te bieden. Deze conclusie is gebaseerd op de volgende bezwaren, die aan het proces kleven.

- Het is een complex proces;
- De investerings- en bedrijfsvoeringskosten zijn hoog;
- De chemische oxidatie van slib brengt risico's met zich mee, zoals de vorming van toxische verbindingen en desintegratie van de structuur van het slib.

7

MICROBIOLOGISCHE VERWIJDERING VAN KWIK EN KWIKVERBINDINGEN

7.1 INLEIDING EN AANPAK

Een andere mogelijke methode om de concentraties kwik in slib te verlagen is door middel van biologische omzetting waarbij het kwik wordt vrijgemaakt en wordt omgezet in een vluchtige verbinding. Deze kan vervolgens in de gasfase worden afgevangen.

Voor het in kaart brengen van de mogelijkheden van biologische verwijdering van kwik uit zuiveringsslib is een bronnenstudie uitgevoerd. Hierbij is gebruik gemaakt van de beschikbare literatuur in de wetenschappelijke database PUBMED (<http://www.pubmed.com>) en de literatuurbestanden van de Rijksuniversiteit Groningen (<http://www.ub.rug.nl>). Daarnaast is gebruik gemaakt van de beschikbare informatie op het internet en in het bijzonder van de informatie op de internet sites en in rapporten van waterkwaliteitsbeheerders, VROM, EU, EPA etc.

Hierbij is in kaart gebracht welke mogelijkheden voor biologische omzetting van kwik in vluchtige verbindingen er zijn. Hierbij zijn de volgende aspecten bekeken:

- Welke kwikverbindingen kunnen worden omgezet;
- Welke micro-organismen deze omzettingen uitvoeren;
- Onder welke omstandigheden de omzettingen mogelijk zijn (bijvoorbeeld concentraties, redoxcondities, pH, substraten, nutriënten);
- Welke omzettingssnelheden haalbaar zijn;
- Op welke wijze de kwikomzettende micro-organismen kunnen worden gestimuleerd;
- Mogelijke vertaling naar de praktijk.

7.2 MICROBIOLOGISCHE OMZETTINGSROUTES

Voor de beschikbaarheid van kwik voor bacteriële omzettingen is de chemische vorm waarin kwik voorkomt van belang. Hierbij wordt onderscheid gemaakt in:

- elementair/metallisch kwik (Hg^0);
- anorganisch kwik in de mercurio (Hg^+) of mercuri (Hg^{2+}) vorm;
- organisch gebonden kwik.

Micro-organismen zijn verantwoordelijk voor een aantal omzettingen van kwik. Hierbij kunnen twee principes worden onderscheiden:

1. Het micro-organisme is aan de vervuiling aangepast en heeft een specifiek ontgiftingssysteem ontworpen. Het zet actief de kwikverbinding om in een minder beschikbare vorm (bijvoorbeeld HgS) of in een vorm die verdampt (bijvoorbeeld metallisch kwik);
2. Het omzetten van de kwikverbinding (bijvoorbeeld in methyلكwik) is een bijreactie die optreedt tijdens de normale stofwisseling van het organisme. Enzymen die normale omzettingen

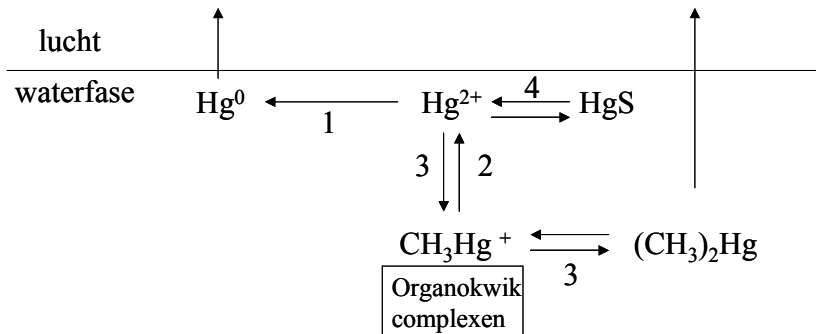
processen in het micro-organisme katalyseren hebben ook een lage affiniteit voor verschillende kwikverbindingen. Deze reactie kan specifiek worden gestimuleerd.

Voor de selectieve verwijdering van kwik uit slib zijn de routes voor het verdampen van kwik, het meest relevant, zodat het kan worden afgevangen in de gasfase.

Om die reden heeft het verdere onderzoek zich geconcentreerd op de omzettingen naar de vluchtige vormen van kwik nl. metallisch kwik (Hg^0) en dimethylkwik ($(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$). De relevante reacties zijn aangegeven in figuur 4.

FIGUUR 4

MICROBIOLOGISCHE OMZETTINGSROUTES VOOR KWIK. DE NUMMERS VERWIJZEN NAAR DE IN DE TEKST VERKLAARDE OMZETTINGEN



Voor de omzetting naar metallisch kwik (Hg^0) zijn twee routes beschreven:

1. Oplosbaar anorganisch tweewaardig kwik (Hg^{2+}) wordt door reductie omgezet in metallisch kwik door een kwik reductase enzym (reactie 1). Door de slechte oplosbaarheid in water en de vluchtigheid zal het metallisch kwik daarna snel naar de gasfase over gaan;
2. Een groot aantal organokwik verbindingen zoals methylkwik, ethylkwik en phenylkwik worden omgezet in Hg^{2+} met behulp van een organomercurial lyase (reactie 2). Dit tweewaardige kwik wordt hierna weer verder omgezet door reactie 1.

De bovenstaande stappen representeren de omzetting via reductie. Voor stap 2 is ook een omzetting door oxidatie beschreven waarbij het methylkwik wordt aangezien voor een C-1 verbinding. Deze stap vindt ook bij lage kwikconcentraties plaats.

De omzetting naar methylkwik en dimethylkwik verlopen als volgt: anorganisch kwik wordt omgezet in het wateroplosbare methylkwik of het vluchtige dimethylkwik (reacties 3). Als substraat kunnen optreden: Hg^{2+} en anorganische zouten. Deze reactie is een bijreactie van enzymen die betrokken zijn bij de afbraak van lactaat of acetaat. Het methyleren van metallisch kwik is niet mogelijk.

Kwiksulfide (cinnabar) is zeer slecht oplosbaar en kan daarom moeilijk worden omgezet. Door het te oxideren wordt het kwik beschikbaar gemaakt. Dit kan op verschillende manieren: chemisch, door oxidatie onder invloed van opgelost organisch materiaal (humuszuren) maar ook met behulp van micro-organismen (reactie 4). De micro-organismen oxideren hierbij ijzer en dit geoxideerde ijzer oxideert vervolgens het kwiksulfide. Voor de reactie is Fe^{2+} , H_2S , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, S^0 of een metaalsulfide nodig. Er ontstaat zwavelzuur waardoor de pH sterk wordt verlaagd.

7.3 ORGANISMEN, OMGEVINGSCONDITIES, OMZETTINGSSNELHEDEN EN STIMULATIEMOGELIJKHEDEN

Voor de bovenstaande reacties is beschreven dat ze door micro-organismen worden uitgevoerd en onder welke omstandigheden dit mogelijk is. Daarnaast is voor het inschatten van de haalbaarheid van de biologische omzettingen voor kwikverwijdering van belang vast te stellen of realistische snelheden kunnen worden behaald en of selectie voor de betreffende micro-organismen mogelijk is. In tabel 10 zijn de gegevens per reactie samengevat.

In de literatuur zijn voorbeelden aanwezig van omzettingen door reïncultures (één soort bacterie), maar ook voorbeelden van omzettingen in water en sedimenten waar mengpopulaties actief zijn. Opgenomen is welk soort organisme of welke groep de betreffende reactie kan uitvoeren.

Om vast te stellen waar en hoe de omzettingen in de natte slibketen kunnen worden ingebouwd is het van belang te weten onder welke redoxcondities, pH en temperatuur de reacties het meest optimaal verlopen. Met deze gegevens kan worden bepaald of de omzetting kan worden ingebouwd in de huidige processen of dat een specifieke stap moet worden ingevoegd.

Een aantal substraten is noodzakelijk voor het verlopen van de reactie. Met behulp van het toevoegen van andere substraten zijn er mogelijkheden de reacties actief te stimuleren. Dit geldt met name voor de omzettingen die via bijreacties verlopen. Aangegeven is welke reacties dit betreft en welke substraten moeten worden toegevoegd.

De beschreven reacties zijn gemeten in reïncultures, water en sedimenten waarin hoge concentraties kwik aanwezig zijn (> 5 mg per kilogram sediment of liter water). De verwachte concentraties in het slib zijn (op basis van een droge stof percentage van 4%) 0,028-0,08 mg/l en naar verwachting dus niet toxisch.

De vermeldde snelheden van omzettingen worden afhankelijk van de omstandigheden op veel verschillende manieren uitgedrukt. Om een vergelijking te kunnen maken tussen de reacties en om in te schatten welke snelheden in het proces gehaald kunnen worden zijn deze gegevens omgerekend. Hierbij wordt de snelheid uitgedrukt in het aantal mg kwik dat per cel per uur kan worden omgezet. Om een indruk te krijgen van de celdichtheden die nodig zijn is tevens aangegeven hoeveel bacteriën per kg ds nodig zijn voor een omzetting van 1 mg kwik in één dag.

Vorming van dimethylkwik uit methylkwik wordt niet specifiek besproken in de literatuur. Bekend is dat de omzetting plaatsvindt onder basische condities nadat methylkwik zich heeft opgehoopt. Gegevens over de snelheid van dimethylkwik vorming en de omstandigheden waaronder dit gebeurt zijn derhalve niet beschikbaar en moeten middels testen worden verkregen.

TABEL 10 OVERZICHT VAN DE VERSCHILLENDE MICROBIOLOGISCHE REACTIES VOOR DE OMZETTING NAAR VLUCHTIGE VORMEN VAN KWIK

Reactie	organisme	Redox condities	pH	Temp.	Type	(co)substraten	Snelheden in mg Hg per cel per uur	Omgerekende aantal benodigde bacteriën per kg ⁵
Hg ²⁺ naar Hg ⁰	Pseudomonas	Aeroob	6-7	30 °C	Ontgiftig	Thioglycolaat ²	2,4 * 10 ⁻⁹	1,6 * 10 ⁷
	Klebsiella ⁶	Aeroob	7	30 °C			1,5 * 10 ⁻⁹	2,6 * 10 ⁷
	Acidithiobacillus	Aeroob	2-7	30 °C			5,0 * 10 ⁻¹¹	7,8 * 10 ⁶
CH ₃ Hg ⁺ naar Hg ⁰	Divers, oa.	Aeroob			Ontgiftig			
Organokwik ¹ naar Hg ⁰	Pseudomonas Bacillus	Ijzer- of sulfaat reducerend of methanogeen		25 °C		Fe ³⁺ , sulfaat, acetaat	± 2 µg/l/uur	
HgS naar Hg ⁰	Thiobacillus ferrooxydans	Aeroob	2,5	30 °C	Ontgiftig	Fe ²⁺ (bv FeSO ₄ , FeCl ₂) S ⁰ , metaalsulfides	1,6 * 10 ⁻¹⁶	2,6 * 10 ¹¹
Hg ²⁺ naar CH ₃ Hg ⁺	Sulfaat reducerende bacteriën	Sulfaat reducerend	6,5	35 °C	Bijreactie	Sulfaat Acetaat/lactaat ³	6,2 * 10 ⁻⁹ tot	6,7 * 10 ⁶ tot
							4,3 * 10 ⁻¹²	9,7 * 10 ⁹
							0,6-15,0 mg/kg/uur ⁴	
CH ₃ Hg ⁺ naar (CH ₃) ₂ Hg	Sulfaat reducerende bacteriën	Sulfaat reducerend	> 7	?	Bijreactie	Sulfaat Acetaat/lactaat ³	?	?

¹ O□² Zorgt voor de vorming van een dimercaptide met het kwik zodat het sneller door reductie kan worden omgezet.³ Versnellen de reactie door als substraat voor de hoofdreactie te dienen. Hierdoor neemt de snelheid via de bijreactie ook toe.⁴ Snelheid na toevoeging van (2,86 g/l) acetaat.⁵ Aantal bacteriën per kg d.s. nodig voor de omzetting van 1 mg Hg in één dag.⁶ Toegepast voor omzetting in chloriderijk afvalwater (verwijderingspercentage voor HgCl₂ van 97%)

7.4 KEUZE VAN BIOLOGISCHE OMZETTINGSRUTE VOOR DE PRAKTIJK

Voor de verwijdering van kwik uit zuiveringsslib dient het kwik in een vluchtige verbinding te worden omgezet. Uit tabel 10 blijkt dat de biologische vorming van vluchtige kwikverbindingen Hg⁰ of dimethylkwik is beschreven in de literatuur. De fysische eigenschappen van metallisch kwik en dimethylkwik zijn samengevat in tabel 11. Ook de eigenschappen van het tussenproduct methylkwik zijn in tabel 11 opgenomen.

TABEL 11 OVERZICHT VAN DE FYSISCHE PARAMETERS VAN KWIKVERBINDINGEN

	Metallisch kwik Hg ⁰	Methylkwik CH ₃ Hg ⁺	Dimethylkwik (CH ₃) ₂ Hg
Molaire massa	200.59	215.60	230.66
Oplosbaarheid (g/l)	5.6 * 10 ⁻⁵ (bij 25 °C)	0.10 (bij 21 °C)	< 5 * 10 ⁻⁶
Dampspanning (mbar, bij 20 °C)	0.002	0.011	66
Verdelings coëfficiënt Hg(lucht)/Hg(water) v/v	0.29 (bij 20 °C)	1.9 * 10 ⁻⁵ (bij 25 °C) 1.6 * 10 ⁻⁵ (bij 15 °C) 0.9 * 10 ⁻⁵ (bij 10 °C)	0.31 (bij 25 °C) 0.15 (bij 0 °C)

Uit tabel 10 komt naar voren, dat microbiologische omzetting van kwikverbindingen in metallisch kwik goede perspectieven biedt voor toepassing. Dit is ondermeer gebaseerd op de snelheid waarmee Hg^0 wordt gevormd. Het proces wordt ook reeds toegepast voor de verwijdering van kwik uit industrieel afvalwater. Hierbij moet worden aangetekend, dat het afvalwater niet verontreinigd is met organische componenten en dat de kwikconcentratie relatief hoog is.

Aan de omzettingroute naar metallisch kwik kleven een aantal bezwaren. In de eerste plaats zal metallisch kwik na vorming aanwezig zijn in zeer kleine deeltjes en zich hechten aan slibdeeltjes. Het kwik zal naar verwachting niet verdampen. In de tweede plaats is het kwikgehalte in zuiveringsslib dermate laag, dat het niet toxisch is voor de micro-organismen. Er is dan ook geen drijvende kracht voor een ontgiftingsreactie.

Bovengenoemde bezwaren van kwikverwijdering door omzetting naar metallisch kwik treden niet op bij kwikverwijdering door omzetting naar dimethylkwik. Dimethylkwik vormt geen deeltjes en is uitermate vluchtig. Dit blijkt uit het feit, dat dimethylkwik ook vervluchtigt uit sedimenten. De vorming van dimethylkwik is een bijreactie en niet afhankelijk van het feit of het kwikgehalte in het slib een toxisch niveau voor de micro-organismen heeft. De vorming van methylkwik kan worden gestimuleerd door toevoeging van acetaat.

Op grond van bovenstaande overwegingen is het de verwachting dat het biologische proces van kwikmethylering de beste perspectieven biedt voor de verwijdering van kwik uit zuiveringsslib. In paragraaf 7.5 zal een proces voor de vorming en verwijdering van dimethylkwik uit zuiveringsslib indicatief worden beschreven en gedimensioneerd.

7.5 VERTALING NAAR DE PRAKTIJK

Voor de vertaling naar de praktijk is het belangrijk vast te stellen welke rendementen en restconcentraties kunnen worden verwacht. Voor de vertaling naar slibcondities zijn de behaalde rendementen in sedimenten het meest relevant. Gegevens hierover zijn beperkt.

In sedimenten is 1-10% van de totale hoeveelheid kwik aanwezig in de vorm van methylkwik. Dit is het gevolg van het feit dat verschillende omzettingsreacties met elkaar in evenwicht zijn. Onder gecontroleerde procescondities worden kwikverwijderingsrendementen van 80-97% gemeld. Voor een succesvolle toepassing is een goede verwijdering van het eindproduct essentieel.

Op basis van de indicatieve verdeling van de kwikemissies naar de vorm, waarin kwik op het riool en op de rwzi wordt geloosd (zie hoofdstuk 4) is het verwijderingsrendement berekend voor de "best case" en de "worst case". Hierbij is uitgegaan van de volgende veronderstellingen.

- Opgelost en geadsorbeerde kwik wordt voor 90% omgezet in dimethylkwik en verwijderd;
- In de "best case" wordt het metallisch kwik en amalgaam in het riool volledig omgezet in opgelost geadsorbeerd kwik;
- In de "worst case" worden metallisch kwik en amalgaam niet omgezet in opgelost of geadsorbeerd kwik.

In de “best case” is het verwijderingsrendement 90%. In de “worst case” is dit $0,9 \times 63 = 57\%$. Hierbij is er van uitgegaan, dat in de “worst-case” geen omzetting van metallisch kwik en amalgaam optreedt in het riool en 63% van het aangevoerde kwik aanwezig is in de opgeloste of geadsorbeerde vorm (zie tabel 9).

Bij een kwikconcentratie in het spuislib van 1,1 mg/kg droge stof zal na biologische kwik-methylering een eindconcentratie worden bereikt van 0,11 mg/kg droge stof (best care) tot 0,47 mg/kg droge stof (worst case).

De verzamelde gegevens vormen een goed uitgangspunt voor de vertaling naar de positie in de slibketen waar het proces kan worden toegepast. Gezien de lage concentraties van het kwik en de lage snelheden van de omzettingen is het aan te bevelen het proces te laten plaatsvinden op een plaats in de slibketen, waar de concentratie kwik zo hoog mogelijk is.

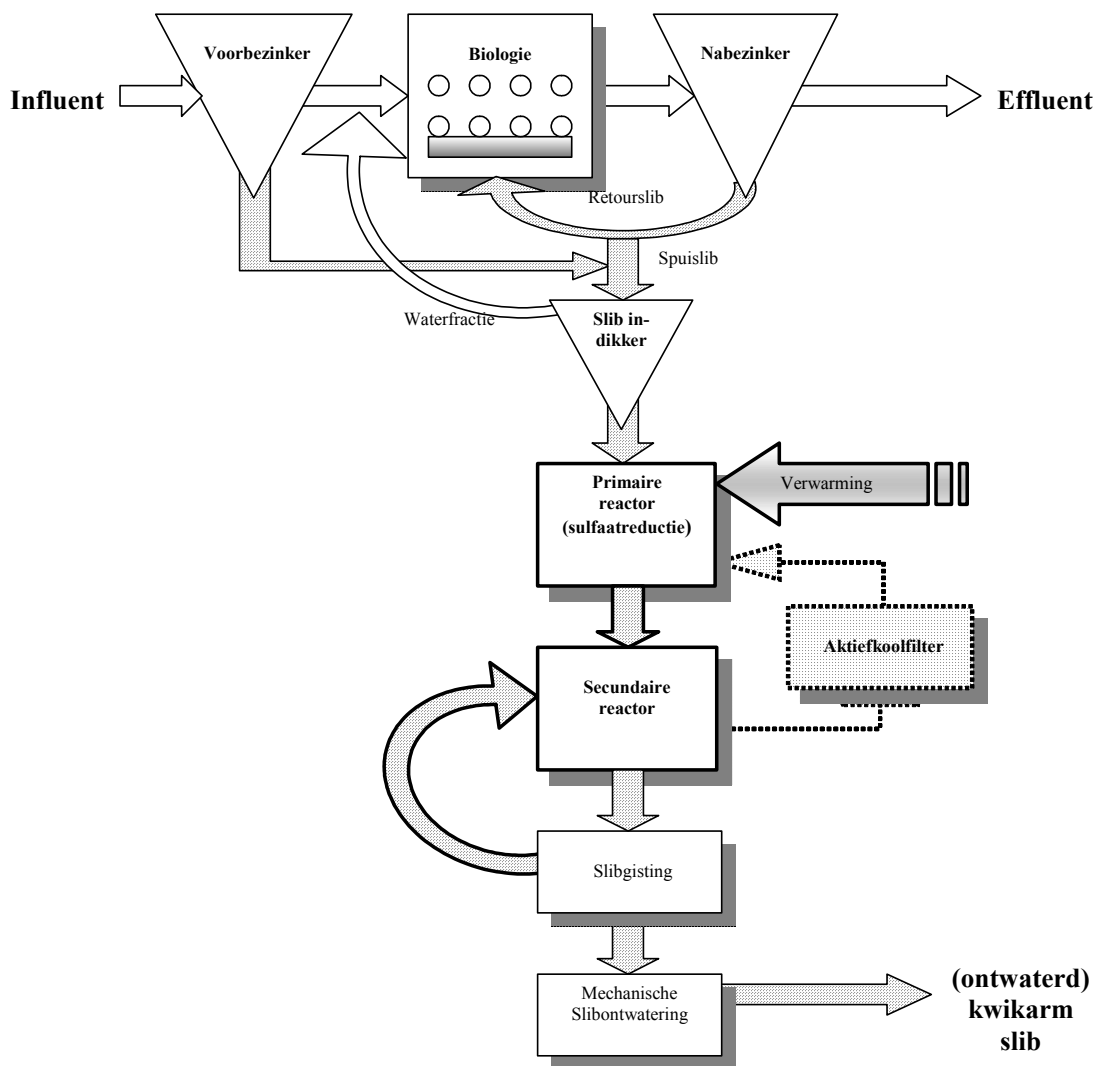
Aan het kwikverwijderingsproces worden de volgende eisen gesteld:

- Een verhoogde temperatuur van ongeveer 35°C. Vanwege deze eis laat het proces zich uitstekend combineren met anaërobe slibgisting. Indien het slib uitsluitend voor de kwikverwijdering in temperatuur moet worden verhoogd tot 35°C nemen de bedrijfskosten aanzienlijk toe;
- Er moeten optimale condities aanwezig zijn voor sulfaatreductie, zoals een lage redoxpotentiaal en een temperatuur van ca. 35°C. De lage redoxpotentiaal kan worden bereikt door te werken onder anaërobe condities. Door de optredende gemengd zure gisting zal de redoxpotentiaal snel dalen tot het gewenste niveau. Om te voorkomen dat de redoxpotentiaal zo laag wordt dat ook methaanvorming gaat optreden valt het te overwegen voorzieningen aan te brengen om zeer beperkt zuurstof in de reactor te injecteren;
- De aanwezigheid van sulfaat en acetaat/lactaat. Sulfaat is in het slib aanwezig. Acetaat/lactaat worden gevormd tijdens de zuurvormende fase. Door te voorkomen, dat er methaanvorming optreedt, zal het acetaat/lactaat gehalte maximaal zijn (eindproductremming);
- Een specifieke reactorruimte voor de omzetting van methylkwik in dimethylkwik en voorzieningen om het dimethylkwik uit de gasfase te verwijderen. In deze specifieke reactorruimte moet de pH neutraal zijn voor de vorming van dimethylkwik.

Op grond van bovengenoemde eisen kan het volgende globale proces worden opgesteld. Ingedikt spuislib met een droge stof gehalte van ongeveer 4% wordt met een warmtewisselaar verwarmd tot 35°C. Daarna wordt het in een primaire reactor gepompt. Gedacht wordt aan een afgesloten tank waarin schotten als dragermateriaal zijn aangebracht. De biofilm groeit aan op de schotten. Via een duikschot stroomt het slib in een secundaire reactor, die op dezelfde wijze is uitgevoerd. In deze secundaire reactor wordt slib uit de vergister gedoseerd in een verhouding van bijvoorbeeld één deel slib uit de primaire reactor en drie delen slib uit de vergister. De toevoeging van slib uit de vergister is nodig om in de secundaire reactor een neutrale pH te bereiken. Immers, in de primaire reactor vindt verzuring van het slib plaats. De gasfase van de secundaire reactor wordt afgezogen, behandeld in een actiefkool filter en weer teruggevoerd.

In figuur 5 is het biologische slibverwijderingsproces schematisch weergegeven.

FIGUUR 5 SCHEMATISCHE WEERGAVE BIOLOGISCHE KWIKVERWIJDERING IN RWZI



Wanneer we uitgaan van een biofilmreactor dan is de eerste vraag hoeveel m^2 biofilm nodig is om kwikgehalte te reduceren tot een waarde van $0,4 \text{ mg/kg}$ droge stof of lager. Hiervoor moeten een aantal aannames worden gedaan. Deze aannames zijn op grond van algemene literatuurbronnen als volgt gekozen.

- Het aantal micro-organismen per m^2 biofilm bedraagt 10^{11} tot 10^{13} . Wij gaan er vanuit dat een biofilm 10^{12} micro-organismen per m^2 biofilm bevat;
- Het percentage van de voor de kwikomzetting relevante micro-organismen is moeilijk in te schatten vanwege de geringe selectiedruk in het systeem. Een zo realistisch mogelijke inschatting is dat 1 op de 10.000 micro-organismen relevant is voor de kwikomzetting. Dit betekent, dat per m^2 biofilm 10^8 relevante micro-organismen voorkomen. Dit aantal ligt in de range van het aantal van bepaalde sulfaat-reducerende micro-organismen, gevonden door een Japanse groep ($7,5 \cdot 10^6$ - $1,5 \cdot 10^9$ van de sulfaat-reducerende bacterie per m^2 biofilm);
- De omzettingssnelheid tot methykwik bedraagt $6,2 \cdot 10^{-9}$ tot $4,3 \cdot 10^{-12}$ mg Hg per cel per uur (zie tabel 10). Per etmaal betekent dit $1,5 \cdot 10^{-7}$ tot 10^{-10} mg Hg per cel.

Uit deze aannames kan worden afgeleid, dat voor de omzetting van 1 mg Hg per etmaal bij de maximale omzettingssnelheid ongeveer 0,15 m² biofilm nodig. Bij de laagst vermelde omzettingssnelheid is hiervoor ongeveer 100 m² biofilm nodig. De spreiding in het benodigde oppervlak is dermate groot, dat het bij gebrek aan informatie over de te bereiken omzettingssnelheid nauwelijks mogelijk is de haalbaarheid van het systeem aan te geven. Bij een benodigd oppervlak van 0,15 m² biofilm voor de omzetting van 1 mg Hg/dag lijkt het systeem perspectieven te bieden. Immers, wanneer deze omzettingssnelheid wordt bereikt, is ongeveer 5 m² biofilmoppervlak nodig om het kwikgehalte van één m³ slib met een droge stofgehalte van 4% in één dag te reduceren van 1,2 mg/kg d.s. tot 0,4 mg/kg d.s. Bij de laagst vermelde omzettingssnelheid is 3200 m² biofilmoppervlak nodig om hetzelfde te bereiken. In het laatste geval lijkt het proces geen perspectief te bieden.

Om een indruk te krijgen van de haalbaarheid van het systeem is een zeer globale kosten-calcuatie opgesteld. Daarbij is uitgegaan van de volgende aannames:

- Capaciteit slibverwerking 120 m³/dag;
- Het kwikverwijderingsproces wordt toegepast op een rwzi met slibgisting. Er is geen additionele verwarmingsenergie nodig;
- De omzettingssnelheid in de reactor is 10% van de maximale snelheid, vermeld in de literatuur. Dit betekent, dat voor een installatie met een capaciteit van 120 m³ slib/dag een biofilmoppervlak nodig is van 6000 m²;
- De kwikverwijderingsreactor heeft een biofilmoppervlak van 20 m²/m³ reactor (platenreactor). Het totale reactorvolume bedraagt 300 m³.

De investeringskosten van het systeem zijn zeer globaal berekend op basis van de volgende procesonderdelen:

- Voedingspomp 6 m³/uur;
- Warmtewisselaar 6 m³/uur;
- Slibcirculatiepomp 20 m³/uur;
- Kwikomzettingsreactor, bestaande uit primaire reactor en secundaire reactor. Totale inhoud is 300 m³;
- Luchtcirculatiesysteem met koolfilter, 300 m³/uur.

De totale investeringskosten worden globaal geraamd op € 900.000, incl. BTW.

De jaarlijkse bedrijfskosten bestaan uit:

- Kapitaals- en onderhoudskosten (gesteld op 20% van de hardware investering);
- Bedieningskosten (gesteld op 0,5 mensjaar/jaar);
- Elektriciteitskosten;
- Kosten koolfiltervervanging en afvoer beladen kool.

De jaarlijkse bedrijfskosten zijn begroot op ca. € 212.000/jaar, incl. BTW.

De investeringskosten en de jaarlijkse bedrijfskosten zijn gespecificeerd in bijlage 2.

Op basis van bovengenoemd rekenvoorbeeld bedragen de kosten voor het verwijderen van kwik uit zuiveringsslib ongeveer € 4,9/m³ ingedikt slib, incl. BTW.

De kostenraming is opgesteld voor een rwzi met een slibproductie van 120 m³/dag en een slibconcentratie van 4% d.s. Deze slibproductie komt vrij bij een rwzi met een capaciteit van ongeveer 110.000 vervuilingseenheden. De kosten van de kwikverwijdering bedragen daarmee circa € 2 per vervuilingseenheid, incl. BTW.

Het verwijderen van kwik tot een eindgehalte van 0,4 mg/kg d.s. kost volgens bovenstaande globale berekening € 121/ton droge stof, incl. BTW. Deze kosten zijn nog zeer indicatief. De betrouwbaarheid is \pm 30%. Dit betekent dat de werkelijke kosten bij de aangenomen schaalgrootte zullen liggen in de range van € 85 tot € 157 per ton droge stof, incl. BTW. De kosten voor drogen en granuleren van zuiveringsslib bedragen € 250 - € 300/ton droge stof, incl. BTW. De waarde van het slibgranulaat met een gereduceerd kwikgehalte, die de kolengestookte installaties zullen gaan betalen, is nog niet vastgesteld, maar wordt voorlopig gesteld op 0. Dit betekent, dat de netto slibverwerkingskosten € 335 - € 457/ton droge stof bedragen, incl. BTW. De kosten van slibverbranding liggen in de orde van grootte van € 400/ton droge stof, incl. BTW. (Jaarverslag DRSB, 2003)

Uit bovenstaande berekeningen kan de conclusie worden getrokken, dat de biologische verwijdering van kwik uit zuiveringsslib bij de aangenomen procescondities economisch aantrekkelijk is, wanneer de kwikverwijderingskosten in het laagste gedeelte van de berekende range liggen. Wanneer de verwijderingskosten van kwik lager worden dan ongeveer € 100,- / ton droge stof, incl. BTW, bijvoorbeeld door schaalvergroting, een hogere omzettingssnelheid dan aangenomen of een positieve opbrengst van het granulaat als brandstof, biedt het proces economische voordelen.

Daarnaast zal door verwijdering van kwik de zekerstelling van de afzet van het zuiveringsslib worden verbeterd. Voorwaarde hiervoor is dat het kwikgehalte in het slib wordt gereduceerd tot een waarde lager dan 0,4 mg/kg droge stof. Deze zekerstelling is nog niet als bate meegenomen in deze voorlopige economische evaluatie.

Vanwege de grote onzekerheid van een aantal aannames, waarop de indicatieve kostenberekeningen zijn gebaseerd, is het aan te bevelen de toepassingsmogelijkheden van het proces nader te onderzoeken. Het onderzoek zal moeten bestaan uit microbiologische testen naar de omzettingssnelheid en de procescondities. Op basis van de verkregen resultaten zal een meer betrouwbare kostencalculatie kunnen worden opgesteld bij verschillende verwerkingscapaciteiten.

8

SLOTBESCHOUWING

Uit deze studie komt naar voren dat huishoudens en tandartspraktijken belangrijke bronnen zijn voor kwikemissies naar het riool. Daarnaast zijn er sterke aanwijzingen dat ook de depositie van kwik een belangrijke bijdrage levert aan de kwiklast van rwzi's. De hoeveelheid kwik, die jaarlijks wordt afgevoerd naar rwzi's, is in de periode 1981-2002 gedaald van 892 kg tot 438 kg. Deze daling kan worden toegeschreven aan een reductie van industriële kwiklozingen, het afgenomen gebruik van kwikhoudende producten en het toenemende gebruik van composietvulling in tandartspraktijken. De afname van de jaarlijkse kwiklast van rwzi's heeft geleid tot een verlaging van het gemiddelde kwikgehalte in zuiveringsslib van 3,27 mg/kg droge stof in 1981 tot 1,11 mg/kg droge stof in 2002. Verwacht wordt dat het kwikgehalte in slib in de toekomst nog verder zal afnemen, zij het zeer langzaam. Deze verwachting is gebaseerd op het feit, dat kwikhoudende producten nauwelijks meer worden verhandeld en amalgaam in tandartspraktijken steeds meer wordt vervangen door composietvullingen. De kwikemissie naar rwzi's kan worden gereduceerd door het separaat opvangen, verzamelen en afvoeren van afvalwater van tandartspraktijken of het verplicht stellen van een aktie/koolfilter achter de op dit moment gangbare amalgaamafscheiders (maximale reductie 14-20%). Ook door het reduceren van de uitstoot van kwik en van oxiderende stoffen naar de lucht zal de kwikemissie naar de rwzi's worden verlaagd. Deze maatregelen verlagen de depositie van kwik (maximale reductie 30%). Wanneer beide bovengenoemde saneringsmogelijkheden worden toegepast kan het kwikgehalte in zuiveringsslib van een beperkt aantal rwzi's naar verwachting lager worden dan 0,4 mg/kg droge stof. Het verlagen van de uitstoot van kwik en van oxiderende stoffen vergt echter hoge kosten, terwijl het rendement op de kwikemissie beperkt is. Bovendien zijn de emissiebronnen van kwik naar het riool nog niet eenduidig gekwantificeerd en is het noodzakelijk een gedegen bronnenstudie uit te voeren om het effect van bovengenoemde saneringsmaatregelen vast te stellen.

Cadmium kwam tot 1990 in veel producten voor, bijvoorbeeld in plastics als pigment, kleurstof, vulstof of stabilisator. Ook werd in het verleden veel cadmiumrijk zink gebruikt. Sinds de invoering van het cadmiumbesluit in 1990 is het gebruik van cadmium in producten sterk afgenomen. De invoering van het cadmiumbesluit heeft geleid tot een significante verlaging van industriële cadmiumlozingen in de periode 1990-1995.

De sterke vermindering van het cadmiumverbruik heeft ertoe geleid, dat het gemiddelde cadmiumgehalte in zuiveringsslib is gedaald van 8,45 mg/kg droge stof in 1981 tot 1,53 mg/kg droge stof in 2002.

Als gevolg van de maatregelen die in de negentiger jaren van de 20^e eeuw zijn genomen is het de verwachting dat de cadmiumemissie naar het riool nog verder zal afnemen. Door de lange levensduur van cadmiumhoudende producten, zoals plastics, zal de afname van de cadmiumemissie zeer langzaam verlopen. De aanwezigheid van cadmium in zeer veel grondstoffen en producten heeft tot gevolg dat er geen maatregelen zijn geïdentificeerd waarmee de cadmiumemissie naar het riool substantieel kan worden gereduceerd.

De huidige cadmiumconcentratie in zuiveringsslib zal bij verbranding in steenkoolcentrales naar verwachting geen milieuhygiënische problemen opleveren, omdat het gehalte aan cadmium in zuiveringsslib in dezelfde orde van grootte ligt als dat van steenkool.

De vanadiumconcentratie in zuiveringsslib bedraagt ongeveer 22 mg/kg droge stof. Dit is in dezelfde orde van grootte als het vanadiumgehalte in steenkool. In een latere fase dient te worden vastgesteld of een vanadiumconcentratie van circa 20 mg/kg droge stof invloed heeft op de acceptatie en de prijs van zuiveringsslib als secundair brandstof in kolengestookte centrales. De resultaten van praktijktesten in de Hemwegcentrale geven vooralsnog aan, dat vanadium in zuiveringsslib geen beperking vormt voor het meestoken van zuiveringsslib.

Uit resultaten van deze studie kan de conclusie worden getrokken dat het gehalte aan cadmium en vanadium in zuiveringsslib geen belemmering vormt voor het meestoken van slib met een gereduceerd kwikgehalte in kolengestookte elektriciteitscentrales.

De chemische vorm, waarin kwik op het riool wordt geloosd, is niet in de literatuur beschreven. Op basis van de emissiebronnen kan indicatief worden gesteld, dat ca. 41% in opgeloste vorm, ca. 22% in geadsorbeerde vorm, ca. 25% als metallisch kwik en ca. 12% in de vorm van amalgaam wordt geloosd. Tijdens het verblijf in het rioolstelsel en in een rwzi kan de chemische vorm van het kwik sterke veranderingen ondergaan door chemische reacties (oxidatie, reductie, complexering, methylering) en fysisch/chemische processen (adsorptie, desorptie, etc.)

Het lijkt in principe mogelijk het kwikgehalte in zuiveringsslib te verlagen door fysisch/chemische behandeling van het slib. Hiertoe is een proces uitgewerkt, waarbij gebonden kwik wordt vrijgemaakt uit de spuislibstroom (door chemische oxidatie) en het opgeloste kwik selectief wordt verwijderd uit het supernatant van de mechanische slibontwatering (door ionenwisseling of actiefkooladsorptie).

De kritische stap in dit fysisch/chemische proces is de chemische oxidatie van het spuislib. Het is onbekend in hoeverre kwik in zuiveringsslib kan worden vrijgemaakt door middel van chemische oxidatie. Ook is niet bekend hoeveel oxidatiemiddel wordt verbruikt. Een nadeel van het gebruik van oxidatiemiddelen, zoals chloorbleekloog, is dat naast het vrijmaken van organisch gebonden kwik ook andere oxidatiereacties zullen optreden. Dit kan tot gevolg hebben dat toxische stoffen zoals organische halogeenverbindingen worden gevormd. Ook kan de chemische oxidatie invloed hebben op de fysisch/chemische eigenschappen van het slib, zoals de bezinkeigenschappen en de ontwateringseigenschappen.

Het belangrijkste probleem bij de selectieve verwijdering van kwik uit de waterfase van de slibindikker is naar verwachting de storende invloed van zwevend materiaal op de selectieve kwikverwijderingsprocessen. Dit betekent, dat een voorbehandeling van het water noodzakelijk is.

Op grond van de complexiteit van de fysisch/chemische verwijdering van kwik uit zuiveringsslib, de risico's van het proces en de verwachte hoge kosten lijkt deze methode vooralsnog weinig perspectieven te bieden.

Een andere mogelijke methode om de kwikconcentratie in slib te verlagen is door middel van biologische omzetting van kwik in een vluchtige verbinding. Deze kan vervolgens in de gasfase worden afgevangen. In de literatuur is de biologische vorming van de vluchtige kwikverbindingen Hg^0 of dimethylkwik beschreven.

Uit de studie komt naar voren, dat microbiologische omzetting van kwikverbindingen in metallisch kwik goede perspectieven biedt. Het proces wordt ook reeds in de praktijk toegepast voor de kwikverwijdering uit industrieel afvalwater met een relatief hoog kwikgehalte. Het proces lijkt echter minder geschikt voor kwikverwijdering uit slib, omdat metallisch kwik na vorming aanwezig zal zijn in zeer kleine deeltjes, die zich kunnen hechten aan het slib. Bovendien is het kwikgehalte in slib dermate laag, dat het niet toxisch is voor de micro-

organismen. Er is dan ook geen drijvende kracht voor een ontgiftingsreactie als de omzetting in metallisch kwik.

Bovengenoemde bezwaren van kwikverwijdering door omzetting naar metallisch kwik treden niet op bij kwikverwijdering door omzetting naar dimethylkwik. Dimethylkwik is zeer vluchtig en de vorming ervan is een bijreactie, die onafhankelijk van de kwikconcentratie optreedt.

Op basis van de verzamelde literatuurgegevens is een proces ontwikkeld en indicatief gedimensioneerd voor de verwijdering van kwik uit slib via dimethylkwik. Het proces lijkt, vanwege de op te leggen procescondities, alleen toepasbaar in combinatie met anaërobe slibgisting. Een zeer globale kostenberekening voor toepassing van het proces op een rwzi met een capaciteit van 110.000 vervuilingseenheden geeft aan, dat de kwikverwijderingskosten ongeveer € 2, incl. BTW per vervuilingseenheid bedragen. Per ton droge stof bedragen de kosten ca. € 121, - ± 30% (incl. BTW).

De totale kosten om kwikarm slibgranulaat te maken bedragen € 335 - € 457/ton droge stof, incl. BTW. Daarbij is aangenomen, dat het kwikarme slibgranulaat om niet wordt afgezet als brandstof bij een kolengestookte elektriciteitscentrale. De kosten voor slibverbranding liggen in de orde van grootte van € 400/ton droge stof, incl. BTW.

Uit bovenstaande berekeningen kan de conclusie worden getrokken dat biologische verwijdering van kwik uit slib economisch aantrekkelijk is als de kwikverwijderingskosten lager zijn dan € 100/ton droge stof, incl. BTW. De kwikverwijderingskosten kunnen lager worden door schaalvergroting, het bereiken van een hogere omzettingssnelheid dan aangenomen of een positieve opbrengst van het granulaat.

Vanwege de grote onzekerheid van een aantal aannames, waarop de indicatieve kostenberekening is gebaseerd valt het te overwegen de toepassingsmogelijkheden van het proces nader te onderzoeken. Dit onderzoek dient zich te richten op het uitvoeren van microbiologische testen (omzettingssnelheid, procescondities) en op de afzetmogelijkheden/prijs van het kwikarme slibgranulaat. Op basis van de verkregen resultaten zal een meer betrouwbare kostencalculatie kunnen worden opgesteld bij verschillende verwerkingscapaciteiten (invloed schaalgrootte).

9

LITERATUUR

Literatuur geraadpleegd voor hoofdstukken 1 t/m 5.

1. Staatsblad, 2004, 97. Besluit van 2 maart 2004, houdende implementatie van de richtlijn nr. 2000/76/EG van het Europees Parlement en de Raad van de Europese Unie van 4 december 2000 betreffende de verbranding van afval (PbEG L 332) (Besluit verbranden afvalstoffen);
2. Staatsblad, 1998, 553. Besluit van 9 september 1998, houdende regels betreffende producten die kwik bevatten (Besluit kwikhoudende producten Wms 1998);
3. RIZA. Nota Waterverkenningen, januari 1999;
4. Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer. Emissies in Nederland; Trends, thema's en doelgroepen 1995 en ramingen 1996. Publicatiereeks Emissieregistratie, Nr. 38, augustus 1997;
5. Coördinatiecommissie Doelgroepenmonitoring. Emissies en afval in Nederland; Jaarrapport 1998 en ramingen 1999. Rapportagereeks doelgroepenmonitoring, Nr. 6, november 2000;
6. Coördinatiecommissie Doelgroepenmonitoring. Emissie-monitor; Jaarcijfers 1999 en ramingen 2000 voor emissies en afval. Rapportagereeks MilieuMonitor, Nr. 2, november 2001;
7. Coördinatiecommissie Doelgroepenmonitoring. Emission monitor for the Netherlands 2000 and estimates for 2001. Report series MilieuMonitor, Nr. 9, March 2003;
8. RIZA/ Haskoning. Strategie voor de aanpak van microverontreinigingen in communal afvalwater, Fase II. Deelrapport fase 2; Inventarisatie van emissiebronnen, april 1998;
9. RIVM. Basisdocument kwik. Rapport nr. 710401023, juni 1994;
10. <http://www.tandartsennet.nl/> onder amalgaam vullingen;
11. RIZA/Haskoning. Strategie voor de aanpak van microverontreinigingen in communaal afvalwater, Fase II. Deelrapport fase 3; inventarisatie van maatregelen en autonome ontwikkelingen, oktober 1998;
12. Stofstroomanalyse van zes zware metalen – Gevolgen van autonome ontwikkelingen en maatregelen, J.A. Annema, E.M. Paardekoper, H. Booij, L.F.C.M. van Oers, E. van der Voet, P.A.A. Mulder, RIVM, April 1995;
13. Mercury Source Control & Pollution Prevention Program Evaluation, Association of Metropolitan Sewerage Agencies (AMSA), Maart 2002;
Internet: www.amsa-cleanwater.org/advocacy/mercgrant/
14. Substance Flow Analysis of Mercury in Products, Barr Engineering Company, August 2001;
Internet: www.pca.state.mn.us/publications/hg-substance.pdf
15. Emissie van zware metalen bij de verbranding van rioolwaterzuiveringsslib; preventieve maatregelen bij diffuse bronnen, Brechtje Maas en Rob Zijlstra, chemiewinkel RU Groningen, 1990;

16. Mercury source identification, Palo Alto regional water quality control plant, August 1997;
Internet: www.city.palo-alto.ca.us/cleanbay/pdf/mercid.pdf
17. Global Mercury Assessment, UNEP Chemicals, December 2002;
Internet: www.chem.unep.ch/mercury/Report/Final%20Assessment%20report.htm
18. Mercury Reduction Options, US EPA Great lakes National Program Office, September 2000;
Internet: www.epa.gov/Region5/air/mercury/mercury.html
19. Wisconsin Mercury Sourcebook, A Guide to Help Your Community Identify & Reduce Releases of Elemental Mercury, Wisconsin Department of Natural Resources, 1997;
Internet: www.epa.gov/glmpo/bnsdocs/hgsbook/index.html
20. Sewage sludge as supplementary fuel in coal fired power plants, Bart Dijkman en Math Geurts, Aquatech 98 Conference "Valorization of Sludge Residues", Amsterdam, September 1998;
21. Concentration of 61 trace elements in sewage sludge, farmyard manure, mineral fertiliser, precipitation and in soil and crops. Jan Erikson, Swedish Environmental Protection Agency, report 5159.

Referenties, geraadpleegd voor het onderzoek naar de fysisch/chemische verwijdering van kwik (hoofdstuk 6).

22. "Behandeling van afvalwater", Prof. Ir. A.C.J. Koot, tweede druk 1980;
23. "Water in de industrie", diversen, Ten Hag en Stam B.V., 1998;
24. "Brochure LEWATIT MonoPlus TP 214", bedrijfsbrochure Lewatit-Bayer;
25. "Telefoongesprek met de heer J. Moriau van Bayer sa nv Brussel";
26. "Wastewatertreatment and sludge disposal – What are the challenges", H. Kroiss, M. Zessner, Institute for Water Quality and Waste Management Vienna;
27. "http://www.ecologixsystems.com/cgi-bin/SoftCart.exe/c_mercarb.shtml", internetsite over absorptiemiddel MerCarb, ten behoeve van kwikverwijdering;
28. "http://www.specialized-mechanical.com/products/mercury_absorbent.html", internetsite over absorptiemiddel Hg-A, ten behoeve van kwikverwijdering;
29. Aquatic Chemistry Concepts, J.F. Pankov, Lewis Publishers, 1991.

Literatuur, die is geraadpleegd voor het onderzoek naar de biologische omzetting van kwik, (hoofdstuk 7).

30. Baldi F, Olson GJ. Effects of cinnabar on pyrite oxidation by *Thiobacillus ferrooxidans* and cinnabar mobilization by a mercury-resistant strain. *Appl. Environ. Microbiol.* 1987 Apr;53(4): 772-776;
31. Benoit JM, Gilmour CC, Mason RP. The influence of sulfide on solid-phase mercury bioavailability for methylation by pure cultures of *Desulfobulbus propionicus* (1pr3). *Environ Sci Technol.* 2001 Jan 1; 35(1): 127-32. Benoit JM, Gilmour CC, Mason RP. Aspects of bioavailability of mercury for methylation in pure cultures of *Desulfobulbus propionicus* (1pr3). *Appl Environ Microbiol.* 2001 Jan; 67(1): 51-8.
32. Chang JS, Law WS. Development of microbial mercury detoxification processes using mercury-hyperresistant strain of *Pseudomonas aeruginosa* PU21. *Biotechnol Bioeng.* 1998 Feb 20; 57(4) 462-70;

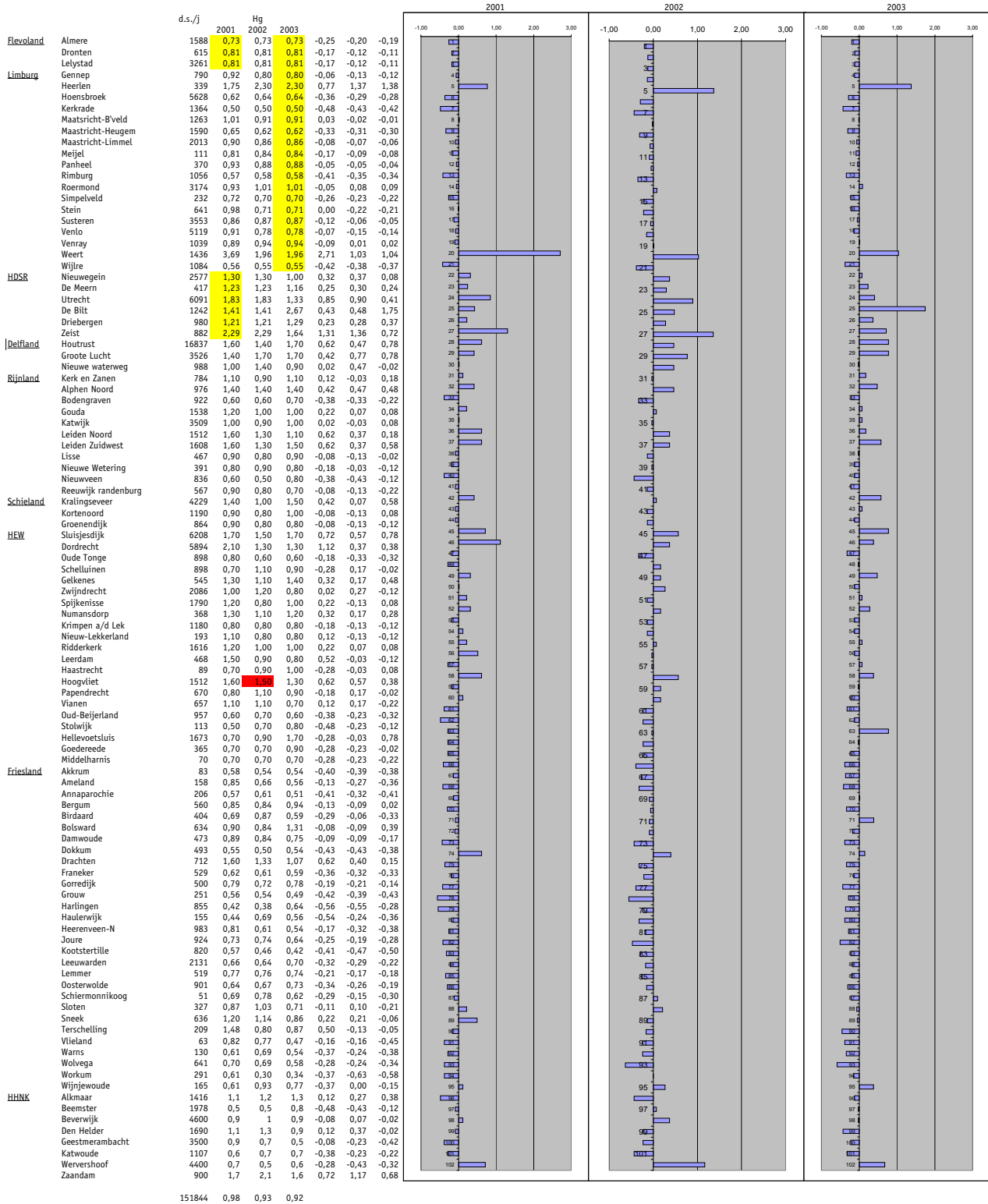
33. Chen S, Wilson DB. Genetic engineering of bacteria and their potential for Hg²⁺ bioremediation. *Biodegradation*. 1997; 8(2): 97-103;
34. Choi SC, Chase T Jr, Bartha R. Enzymatic catalysis of mercury methylation by *Desulfovibrio desulfuricans* LS. *Appl Environ Microbiol*. 1994 Apr;60(4):1342-6;
35. Ekstrom EB, Morel FM, Benoit JM. Mercury methylation independent of the acetyl-coenzyme A pathway in sulfate-reducing bacteria. *Appl Environ Microbiol*. 2003 Sep;69(9):5414-22;
36. Environmental Protection agency (EPA). Mercury study report to congress. Volume VIII. A evaluation of mercury control technologies and costs. 1997;
37. Essa, AMM, Macaskie, LE, Brown NL. Mechanisms of mercury bioremediation. 2002 30 (4): 672-674;
38. Harmon SM, Chandler, GT. Methylmercury formation in a wetland mesocosm amended with sulfate. *Environ. Sci. Technol*. 2004. 38(2) 650-656;
39. Harmon SM, King JK, Gladden JB, Chandler GT, Newman LA. Methylmercury formation in a wetland mesocosm amended with sulfate. *Environ Sci Technol*. 2004 Jan 15;38(2):650-6;
40. Kelly CA, Rudd JW, Holoka MH. Effect of pH on mercury uptake by an aquatic bacterium: implications for Hg cycling. *Environ Sci Technol*. 2003 Jul 1;37(13):2941-6;
41. King JK, Kostka JE, Frischer ME, Saunders FM. Sulfate-reducing bacteria methylate mercury at variable rates in pure culture and in marine sediments. *Appl Environ Microbiol*. 2000 Jun; 66(6): 2430-7;
42. Michalke K, Wickenheiser EB, Mehring M, Hirner AV, Hensel R. Production of volatile derivatives of metal(loid)s by microflora involved in anaerobic digestion of sewage sludge. *Appl Environ Microbiol*. 2000 Jul;66(7):2791-6;
43. Okino s, Iwasaki K, Yagi O, Tanaka H. Development of abiological mercury removal-recovery system. *Biotechnol Letters* 2000 22:783-788;
44. Ogunseitán OA. Protein method for investigating mercuric reductase gene expression in aquatic environments. *Appl Environ Microbiol*. 1998 Feb;64(2):695-702;
45. Nakamura K, Hagimine M, Sakai M, Furukawa K. Removal of mercury from mercury-contaminated sediments using a combined method of chemical leaching and volatilization of mercury by bacteria. *Biodegradation*. 1999;10(6):443-7;
46. Nakamura K, Silver S. Molecular analysis of mercury-resistant *Bacillus* isolates from sediment of Minamata Bay, Japan. *Appl Environ Microbiol*. 1994 Dec;60(12):4596-9;
47. Nakamura K, Sakamoto M, Uchiyama H, Yagi O. Organomercurial-volatilizing bacteria in the mercury-polluted sediment of Minamata Bay, Japan. *Appl Environ Microbiol*. 1990 Jan;56(1):304-5;
48. Nakamura K, Sakata T, Nakahara H. Volatilization of mercury compounds by methylmercury-volatilizing bacteria in Minamata Bay sediment. *Bull Environ Contam Toxicol*. 1988 Nov;41(5):651-6. Nakamura K, Fujisaki T, Tamashiro H. Characteristics of Hg-resistant bacteria isolated from Minamata Bay sediment. *Environ Res*. 1986 Jun;40(1):58-67. Narita M, Chiba K, Nishizawa H, Ishii H, Huang CC, Kawabata Z, Silver S, Endo G. Diversity of mercury resistance determinants among *Bacillus* strains isolated from sediment of Minamata Bay. *FEMS Microbiol Lett*. 2003 Sep 26;226(2):415;
49. Steffan RJ, Korthals ET, Winfrey MR. Effects of acidification on mercury methylation, demethylation, and volatilization in sediments from an acid-susceptible lake. *Appl Environ Microbiol*. 1988 Aug;54(8):2003-9;

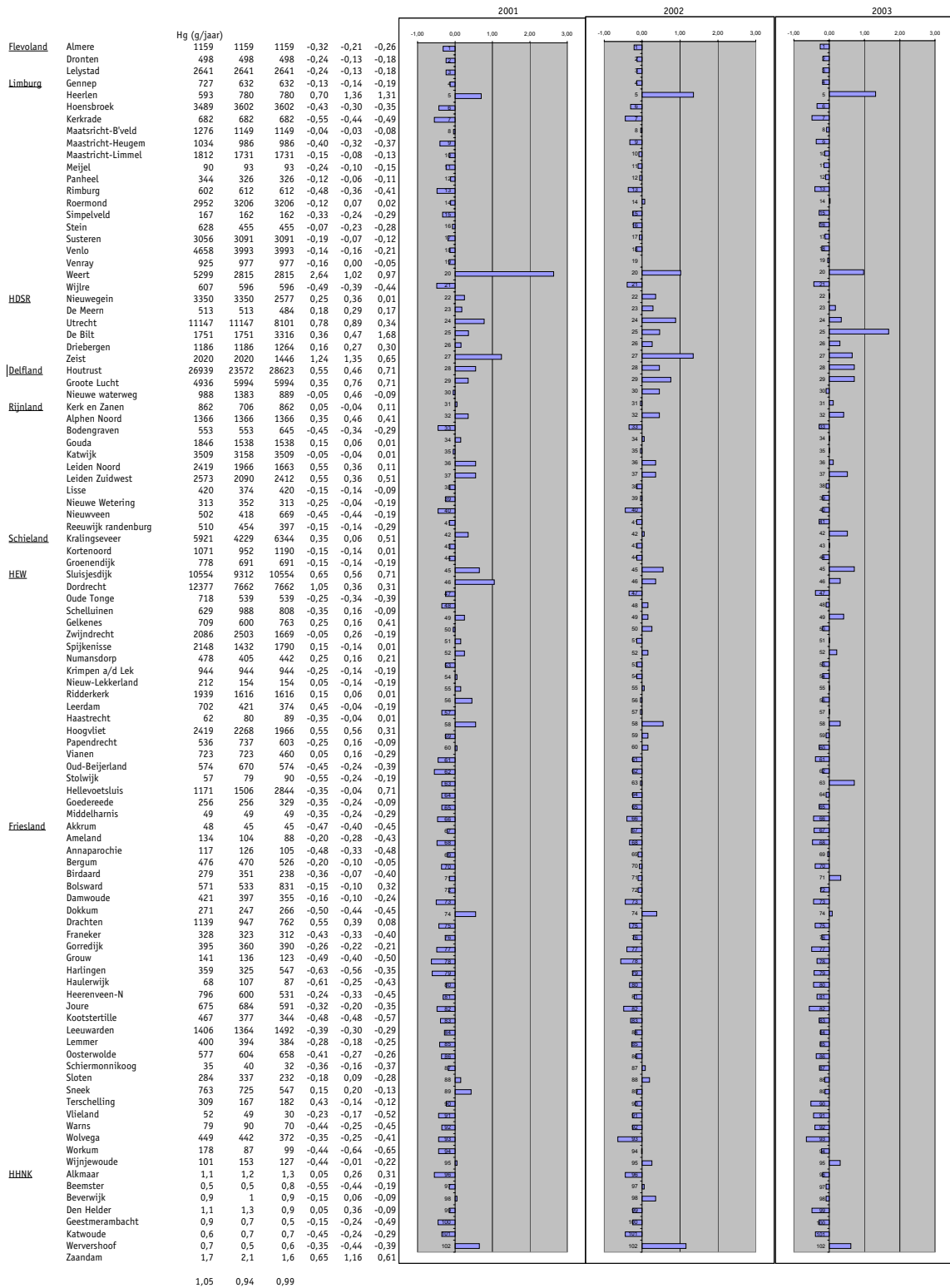
50. Takeuchi F, Negishi A, Maeda T, Kamimura K, Sugio T. Volatilization and recovery of mercury from mercury wastewater produced in the course of laboratory work using *Acidithiobacillus ferrooxidans* SUG 2-2 cells. *J. Biosci. Bioeng.* 2003 95(3), 239-244;
51. Pant A, Srivastava SC, Singh SP. Factors regulating methyl mercury uptake in a cyanobacterium. *Ecotoxicol Environ Saf.* 1995 Oct;32(1):87-92;
52. Ramlal PS, Rudd JWM, Heckey RE. Methods for measuring specific rates of mercury methylation and degradation and their use in determining factors controlling net rates of mercury methylation. *Appl Environ Microbiol.* 1986 Jan;51(1):110-114;
53. Ravichandran M, Aiken GR, Reddy MM, Ryan JN. Enhanced dissolution of cinnabar (mercuric sulfide) by dissolved organic matter isolated from the Florida everglades. *Environ. Sci. Technol.* 1998 32:3305-3311;
54. von Canstein H, Li Y, Timmis KN, Deckwer WD, Wagner-Dobler I. Removal of mercury from chlor-alkali electrolysis wastewater by a mercury-resistant *Pseudomonas putida* strain. *Appl Environ Microbiol.* 1999 Dec; 65(12): 5279-84;
55. Wagner-Dobler I, von Canstein H, Li Y, Leonhauser J, Deckwer WD. Process-integrated microbial mercury removal from wastewater of chlor-alkali electrolysis plants. *Eng. Life Sci.* 2003. 3(4):177-181;
56. Warner KA, Roden EE, Bonzongo JC. Microbial mercury transformation in anoxic freshwater sediments under iron-reducing and other electron-accepting conditions. *Environ Sci Technol.* 2003 May 15;37(10):2159-65;
57. World Health Organisation, International programme on chemical safety
<http://www.intox.org/databank/documents/chemical/methmerc/ehc101.htm>.

BIJLAGE 1

KWIKCONCENTRATIES PER RWZI

STOWA 2005-05 CONDITIONERING VAN ZUIVERINGSSLIB TOT SECUNDAIRE BRANDSTOF DOOR REDUCTIE VAN HET KWIKGEHALTE





BIJLAGE 2

BEREKENING INVESTERINGSKOSTEN EN JAARLIJKSE LASTEN VAN PROCES OM KWIK LANGS MICROBIOLOGISCHE WEG TE VERWIJDEREN UIT SLIB

1. Investeringskosten	excl. BTW	incl. BTW
Reactor 300 m ³ à		
€ 1500/m ³ (all-in kosten civiel)	€ 450.000	
Voedingspomp 6 m ³ /uur	€ 7.000	
Warmtewisselaar 6 m ³ /uur	€ 25.000	
Slibpomp 20 m ³ /uur	€ 10.000	
Ventilator 300m ³ /uur	€ 2.000	
Koolfilter 30 x 30 cm	€ 6.000	
Piping, aansluitingen	€ 60.000	
Elektrisch, automatisering, M/R	€ 70.000	
Onvoorzien, diversen	€ <u>87.000</u>	
Subtotaal	€ 630.000	€ 750.000
Engineering	€ 60.000	
Onvoorzien	€ 60.000	
TOTAAL	€ 750.000	€ 900.000
2. Jaarlijkse kosten, incl. BTW		
Kapitaals- en onderhoudskosten		
Kosten (20% van € 750.000)		€ 150.000
Bediening (0,5 manjaar/jaar)		€ 25.000
Elektriciteit		€ 12.000
Koolvervanging en afvoer kool (125 kg actiefkool/jaar à € 20/kg)		€ <u>25.000</u>
TOTAAL		€ 212.000