

31085.89-04

i g e

g e n e r a t i e r i o o l w a t e r -
z u i v e r i n g s i n r i c h t i n g e n

rwzi
2000

R 89-04

VERWIJDERING VAN ZWARE METALEN UIT ZUIVERINGSSLIB DOOR ELEKTROLYSE

generatie rioolwaterzuiveringsinrichtingen RWZI 2000

projectleiding en secretariaat: postbus 17, 8200 AA Lelystad 03200 - 70467



BIBLIOTHEEK
STARINGGEBOUW

VERWIJDERING VAN ZWARE METALEN UIT ZUIVERINGSSLIB DOOR ELEKTROLYSE

RWZI 2000 89-04

17 SEP. 1997

auteur(s):

TNO-MT:

ing. A.M.C.P. de Jong
dr. ir. D. Schmal

INHOUD

	Blz.
VOORWOORD	3
SAMENVATTING	4
1 INLEIDING	5
2 ACHTERGROND	7
2.1 Zware metalen in zuiveringsslib	7
2.1.1 Samenstelling van zuiveringsslib	7
2.1.2 Binding van zware metalen in zuiveringsslib	8
2.2 Voorbehandelingsmogelijkheden van slib ter mobilisering van metalen	9
2.2.1 Beluchten	9
2.2.2 Toevoegen van chemicaliën	9
2.3 Elektrolytisch verwijdering van metalen uit slib	10
2.3.1 Algemeen	10
2.3.2 De keuze van reactortype voor de elektrolyseproeven in slib suspensies	12
3 MATERIALEN EN METHODEN	14
3.1 Onderzochte slibmonsters	14
3.2 Uitvoering van de voorbehandeling	15
3.3 Uitvoering van de elektrolyse	15
3.4 Metaalanalyses	17
3.5 Verwijderingsgraad	17
4 RESULTATEN	18
4.1 Invloed van extractiemiddel en extractietijd	18
4.2 Invloed van de elektrolysetijd	19
4.3 Invloed van beluchten	19
4.4 Energieverbruik en de behandelde hoeveelheid slib bij de elektrolyseproeven	20
4.5 Het verwijderingsrendement	21

Inhoud (vervolg)	blz.
5 DISCUSSIE	23
5.1 Globale kostenschatting	23
5.1.1 Elektrolyse	23
5.1.2 Overige kosten	24
5.1.3 Totale kosten	24
5.2 Inpassing in een biologische zuivering	25
5.3 Milieu-aspecten van de elektrolyse	25
5.4 Suggesties voor verder noodzakelijk onderzoek	26
6 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN	27
7 LITERATUUR	28
8 BIJLAGE 1	29

VOORWOORD

Een groot deel van het zuiveringsslib, dat in Nederland wordt geproduceerd, wordt hergebruikt in de landbouw. Door de toenemende slibkwantiteit, de aanwezigheid van microverontreinigingen in slib en de verlaging van de maximaal toelaatbare gehalten van deze microverontreinigingen, nemen de mogelijkheden voor afzet in de landbouw af.

In het kader van het onderzoekprogramma RWZI-2000 wordt een aantal slibverwerkingstechnieken geëvalueerd.

In dit oriënterend onderzoek is nagegaan in hoeverre het mogelijk zou zijn het metaalgehalte in zuiveringsslib te verlagen met behulp van slurry-elektrolyse.

Ondanks redelijke resultaten, ca. 50 % reductie voor de meeste zware metalen en kosten ca. f 500,- per ton droge stof in het slib, is toepassing van deze techniek in de toekomst twijfelachtig. Dit, door de aanwezigheid van o.a. organische microverontreinigingen in zuiveringsslib in relatie tot de aanscherping van milieu-eisen voor hergebruik in de landbouw.

Gelet op deze onzekerheid en het feit dat voor de gewenste praktijkschaal geen elektrolyse-apparatuur zonder meer verkrijgbaar is, waardoor rekening dient te worden gehouden met een langdurige ontwikkelingsfase, zal in kader van het onderzoekprogramma RWZI-2000 vooralsnog geen vervolgonderzoek worden geïnitieerd.

Het onderzoek werd uitgevoerd door TNO-MT en begeleid door een commissie bestaande uit ir. K.F. de Korte (voorzitter), ir. H.L. Dorussen, ing. R. van Dalen, ir. P.J. Tessel, ir. W.G. Werumeus Buning, ir. T.W.M. Wouda, ir. P.C. Stamperius, ing. G.B.J. Rijs en ir. W. van Starckenburg.

Lelystad, oktober 1989

Voor de Stuurgroep RWZI
2000

dr. J. de Jong
(voorzitter)

SAMENVATTING

Een groot deel van het zuiveringsslib, dat in Nederland wordt geproduceerd, wordt hergebruikt in de landbouw. Door de hoge concentratie zware metalen in het slib en een verlaging van maximaal toelaatbare gehalten van deze metalen zal slibafzet naar de landbouw in de toekomst problematisch worden. Op dit moment zijn er nog geen economisch aantrekkelijke methoden om het slib te zuiveren.

In een oriënterend onderzoek is nagegaan of de metalen uit het slib kunnen worden verwijderd door middel van elektrolyse. Hierbij worden de metalen direct uit het slibwatermengsel neergeslagen op elektrodes.

De experimenten zijn uitgevoerd met slibmonsters uit de rioolwaterzuiveringsinrichting Tiel, en waren gericht op de verwijdering van een zestal zware metalen (Cu, Zn, Ni, Cd, Cr, Pb).

Uit het beperkte aantal proeven kon worden afgeleid dat het voordelen heeft om vooraf te beluchten en de pH-waarde te verlagen.

Onder de gekozen, maar nog niet geoptimaliseerde omstandigheden, zijn de meeste metalen in redelijke mate (circa 50%) te verwijderen.

Volgens een zeer globale schatting bedragen de totale kosten voor elektrolytische verwijdering circa f 500,- per ton slib droge stof.

Voor optimalisering van de belangrijkste omstandigheden en het verkrijgen van een beter inzicht in de kosten is een systematisch onderzoek noodzakelijk. Hierin dient vooral aandacht te worden besteed aan (elektrolyse) procesparameters, verwijdering van neergeslagen metalen, schaalvergroting, de noodzaak van de voorbehandeling en de mogelijkheden tot inpassing in een zuiveringsinstallatie.

1 INLEIDING

Jaarlijks wordt in Nederland circa 280.000 ton (als droge stof) zuiveringsslib geproduceerd. Hiervan wordt circa een derde deel gebruikt als natte meststof in de landbouw, en een derde deel wordt omgezet in zwarte grond en compost.

De aanwezigheid van zware metalen (Cu, Cd, Zn, Pb, Ni, Cr) in hoge concentraties is voor de afzet van zuiveringsslib als meststof in de landbouw vaak een probleem.

In het kader van het project RWZI-2000 is aan MT-TNO opgedragen een oriënterend onderzoek uit te voeren naar een mogelijkheid om metalen op een eenvoudige wijze elektrochemisch af te scheiden uit zuiveringsslib. Door middel van elektrolyse kunnen de metaal-ionen in principe direct uit de slibmassa worden neergeslagen op een elektrode.

Directe elektrolytische verwijdering van de in het slib in lage concentraties in oplossing aanwezige metalen (circa 1 mg/l) is in principe mogelijk indien een elektrolyse-reactor wordt toegepast met een vergroot specifiek elektrode-oppervlak (bijv. gepakt bed of vezelreactor). Door de eigenschappen van het slib (hoge schijnbare viscositeit, hoge deeltjesconcentratie, aanwezigheid van vuil zoals vezels, plastic etc.) kan dit type reactor niet worden toegepast, daar dit tot verstoppingen zou leiden. Voor dit onderzoek is daarom uitgegaan van een (roterende) cilinderelektrode. De consequentie hiervan is dat de metalen voor een groter deel in oplossing moeten worden gebracht om een acceptabele metaalverwijderingssnelheid te kunnen verwezenlijken. Hiertoe zou het noodzakelijk kunnen zijn een (beperkte) voorbehandeling toe te passen, waarmee een deel van het metaal in oplossing wordt gebracht.

Doel van de in dit rapport beschreven proeven is de mogelijkheid na te gaan om zonder of met een beperkte voorbehandeling een aanzienlijk deel van de metalen te verwijderen. De gedachte hierbij is dat, als gevolg van de verlaging van de metaalconcentratie door elektrolytische afscheiding, nalevering van metaal-ionen uit de vaste deeltjes plaatsvindt (verschuiving van het evenwicht).

In hoofdstuk 2 wordt eerst achtergrond-informatie gegeven over de samenstelling van zuiveringsslib en de mogelijke bindingsvormen waarin de metalen kunnen voorkomen. Vervolgens wordt toegelicht hoe deze metalen middels een beperkte voorbehandeling geheel of gedeeltelijk kunnen worden gemobiliseerd. Daarna volgt een korte toelichting over de elektrochemische metaalverwijdering in een slib suspensie.

In hoofdstuk 3 wordt de uitvoering van de proeven toegelicht, alsmede een beschrijving gegeven van de gebruikte elektrolyse-opstelling.

In het daarop volgende hoofdstuk 4 worden de resultaten van experimenten, die met slibmonsters (afkomstig van RWZI-Tiel) werden uitgevoerd, beschreven.

In hoofdstuk 5 worden de resultaten bediscussieerd.

Het rapport wordt (in hoofdstuk 6) afgesloten met conclusies en aanbevelingen.

2 ACHTERGROND

2.1 Zware metalen in zuiveringsslib

2.1.1 Samenstelling van zuiveringsslib

Zware metalen (zoals Cu, Pb, Ni, Cr, Cd, Hg, Zn, As) komen uit allerlei bronnen in verschillende hoeveelheden en bindingsvormen via het afvalwater in rioolwaterzuiveringsinrichtingen (rwzi's) terecht. Zij kunnen voorkomen als vrij ion en/of in gecompliceerde toestand, al dan niet gebonden aan slibdeeltjes.

In tabel 1 worden de gemiddelde concentraties van zware metalen in zuiveringsslib van een aantal Nederlandse rwzi's weergegeven, te zamen met de maximaal toelaatbare concentratie voor landbouwkundige toepassing.

Tabel 1 Gemiddelde concentraties aan zware metalen in zuiveringsslib in Nederland en maximaal toelaatbare concentraties voor toepassing in de landbouw in mg/kg droge stof [1].

Metaal	Gemiddelde concentratie	Maximaal toelaatbare concentratie
As	7	10
Cd	7	5
Cr	232	500
Cu	521	600
Hg	4	5
Ni	58	100
Pb	392	500
Zn	1153	2000

Het slib op een locatie kan metalen bevatten in concentraties die veel hoger zijn dan de gemiddelde waarde, waardoor de afzet problematisch is.

Tijdens het zuiveringsproces worden de metalen voor een belangrijk gedeelte aan het slib gebonden. De bindingsvorm van het metaal kan in de loop van het zuiveringsproces veranderen, omdat de metalen onderhevig zijn aan processen zoals adsorptie, complexvorming, ion-uitwisseling, precipitatie en bioaccumulatie. Dit is een gevolg van de sterk

wisselende condities in een rwzi (aërobe-zuivering, aërobe slibstabilisatie of anaërobe slibgisting, indikken, conditionering, ontwateren).

Tijdens het biologische zuiveringsproces worden organische verbindingen grotendeels afgebroken, waardoor het gehalte aan zware metalen in het algemeen in het slib stijgt. In tabel 2 is dit geïllustreerd.

Tabel 2 *Metaalgehalten in influent en in diverse soorten slib (betrokken op droge stof) [1].*

Metaal	Influent µg/l	Primair slib mg/kg	Secundair slib mg/kg	Uitgegist slib mg/kg
Cd	1,4	7,1	16	28
Cr	12	132	280	359
Cu	26	260	480	610
Hg	1,1	4	3,8	6,5
Ni	<10	54	171	105
Pb	2	-	202	270
Zn	152	1520	1730	2620

2.1.2 Binding van metalen in zuiveringsslib

Het zuiveringsslib is zeer rijk aan organisch materiaal dat sterke bindingseigenschappen met zware metalen heeft. Daarnaast kunnen, afhankelijk van diverse omstandigheden (o.a. pH, redoxpotentiaal), onoplosbare hydroxiden, carbonaten, fosfaten, sulfaten en sulfiden worden gevormd.

In [1] zijn diverse onderzoeken vermeld, waarbij de bindingsvorm van de metalen is onderzocht met methoden berustend op stapsgewijze extractie. Veel duidelijkheid over de exacte verdeling van de bindingsvormen verschaffen deze methoden echter niet. Wel is duidelijk dat het aandeel van zowel sulfiden, carbonaten als organisch gebonden metalen aanzienlijk is (zie bijlage 1).

2.2 Voorbehandelingsmogelijkheden van slib ter mobilisering van metalen

2.2.1 Beluchten

Een deel van de metalen is gebonden als (onoplosbare) sulfiden (zie bijlage 1). Deze kunnen door oxidatie (gedeeltelijk) in oplossing worden gebracht tot oplosbare sulfaten (bijv. door te beluchten).

In een octrooi-aanvraag [2] werd aangetoond dat door beluchting bij 50°C onoplosbare sulfiden voor een belangrijk deel worden omgezet in oplosbare sulfaten en dat bij pH 5-8 deze oxidatie wordt bewerkstelligd door de van nature in het slib aanwezige micro-organismen. Een indicatie dat het oxidatieproces was beëindigd werd verkregen uit de vermindering van de zuurstofopnemingsnelheid van een belucht slibmonster [2].

Het beluchten heeft tevens als voordeel dat relatief slecht oplosbare Cu(I)-verbindingen tot beter oplosbare Cu(II) verbindingen worden geoxideerd.

2.2.2 Toevoegen van chemicaliën

Door toevoegen van geschikte chemicaliën kan men een deel van de zware metalen in oplossing brengen. De binding van zware metalen wordt onder andere sterk beïnvloed door de pH. Bij stijging van de pH worden in het algemeen meer metalen gebonden aan de organische fractie en via precipitatie van hydroxiden en carbonaten neergeslagen.

Bij verdere pH-verhoging gaan bepaalde zware metalen echter ook in oplossing, mede als gevolg van het in oplossing gaan van de organische fractie waaraan zij gebonden zijn [3].

Veel onderzoek is gedaan naar het effect van zuurdosering en toevoeging van complexerende stoffen [1,4]. Het blijkt dat voor het geheel in oplossing brengen van de metalen grote hoeveelheden chemicaliën benodigd zijn. Voor de elektrochemische werkwijze is het echter in principe voldoende indien er slechts een deel van de metalen in oplossing wordt gebracht. Achtergrond hiervan is dat door nalevering tijdens elektrolyse, uiteindelijk een hogere mate van verwijdering kan worden bereikt dan die overeenkomend met de hoeveelheid die in eerste instantie in oplossing gaat.

Hieronder worden de mogelijkheden van mobilisering genoemd die nader bekeken zijn in het onderhavige onderzoek. De keuze is mede gebaseerd op eerder bij TNO uitgevoerd onderzoek [3].

- a. Door verlaging van de pH worden de aan het slib gebonden metaal-ionen verdrongen door waterstof-ionen en gaan hierbij in oplossing. Voor het bereiken van $\text{pH} = 4$ zijn nog maar beperkte hoeveelheden zuur noodzakelijk (bij deze pH-waarde zijn de meeste metaalcarbonaten en hydroxiden oplosbaar, terwijl Fe(III), dat storend kan werken tijdens de elektrolyse, als onopgeloste hydroxide aanwezig blijft).
Voor het bereiken van pH-waarden waarbij het grootste deel van de metalen in oplossing gaat, is de benodigde hoeveelheid zuur zo groot dat een proces waarbij dat nodig is (extractie processen) economisch niet erg aantrekkelijk is [3].
- b. Bij het toevoegen van complexvormers (bijv. EDTA) zal zich een evenwicht instellen tussen de complexerende vaste slibbestanddelen en het betreffende metaal-EDTA-complex in oplossing. Hierdoor treedt een verhoging van de concentratie van de metalen in oplossing op.
Er is bij het veel onderzochte EDTA slechts een gering pH-gebied geschikt voor de selectieve extractie van de zware metalen: bij $\text{pH} > 8$ zal voornamelijk het in hoge concentratie in het slib aanwezige calcium (circa 80 g/kg droge stof) worden gebonden; bij lage pH (< 5) is de complexerende werking van EDTA veel geringer, zodat slechts een beperkt deel van de metalen als complex in oplossing gaat.
Het toepassingsgebied van EDTA ligt dus in neutraal milieu.
- c. Door het toevoegen van loog kan men een deel van de van nature aanwezige complexerende bestanddelen in het slib met de daaraan gebonden metalen in oplossing brengen. Hierdoor worden deze in principe toegankelijk voor elektrolyse. Een nadeel van deze methode is dat bij een pH hoger dan 9 er ook chemische precipitatie van hydroxiden en carbonaten kan optreden. Ook kan een deel van het slib hydrolyseren, waardoor nareiniging mogelijk noodzakelijk wordt.

2.3 Elektrolytische verwijdering van metalen uit slib

2.3.1 Algemeen

De elektrolytische afscheiding van metalen uit waterige oplossingen is een bekend industrieel proces dat op grote schaal wordt toegepast bij het winnen van metalen uit ertsen (hydrometallurgie) en oppervlaktebehandeling van metalen (galvano).

Met behulp van twee elektroden die zijn aangesloten op een gelijkspanningsbron wordt bij celspanningen in het gebied van 1-10 V een elektrische stroom door de oplossing geleid. Hierbij treden er aan de elektrode elektrochemische reacties op. Aan de negatieve elektrode (kathode) worden metaal-ionen gereduceerd tot metalen volgens:



Aan de anode wordt vrijwel altijd zuurstof gevormd; in zuur milieu bijvoorbeeld volgens:



Nevenreacties, die in waterig milieu van belang zijn, zijn:

- De vorming van waterstof aan de kathode; in zuur milieu : $2\text{H}^+ + 2 e \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$
- De vorming van chloor aan de anode in chloride-milieu volgens : $2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Cl}_2 \uparrow + 2 e$

Door een juiste keuze van elektrodematerialen en omstandigheden kunnen ongewenste nevenreacties worden tegengegaan. Elektrodematerialen die de waterstofvorming sterk onderdrukken zijn bijvoorbeeld koolstof (grafiet), lood en kwik. Om de chloorvorming te vermijden wordt meestal geen HCl als extractie-reagens toegepast.

Bij het elektrolytisch neerslaan van metalen uit waterige oplossingen worden verschillende typen reactoren gebruikt. In het algemeen wordt een reactor zo ontworpen dat de neerslagsnelheid van het metaal (en dus de stroom) zo hoog mogelijk is. Om dit te bereiken zijn diverse reactortypen ontwikkeld voor allerlei toepassingen en concentratiegebieden. In het onderstaande wordt uitgegaan van een indeling van reactortypen naar concentratiegebied [5].

a. Hoge concentraties ($\gg 1$ g/l); vlakke plaat-elektroden.

Hierbij wordt in het algemeen gebruik gemaakt van open bakken (tanks) waarin zich vlakke elektrode-platen bevinden. Dit type wordt op grote schaal toegepast bij het winnen van metalen en bij het aanbrengen van metalen op oppervlakken in de galvano; in het laatste geval zijn de kathoden het met metaal te bedekken voorwerp, dat meestal niet vlak is (de anodevorm is hieraan aangepast).

b. Midden-gebied (enkele honderden mg/l tot enkele g/l); elektroden met een verhoogde stofoverdracht.

De snelheid van metaalneerslag wordt hierbij vergroot door het opwekken van turbulentie, doorborrelen van gas, roteren van de elektroden, fluidisatie van niet-geleidende korrels en dergelijke.

Dit type reactor wordt vooral toegepast voor de terugwinning van edelmetalen (Au, Ag) en de behandeling van diverse afvalstromen (spaarbaden e.d. in de galvano).

- c. Lage concentraties (lager dan enkele honderden mg/l); elektroden met vergroot specifiek oppervlak.

Door vergroting van het specifieke elektrode-oppervlak (= oppervlakte per volume eenheid elektrode) wordt een verhoogde metaalneerslagsnelheid (betrokken op het reactor-volume) bereikt. Voorbeelden zijn gepakte bed-elektroden bestaande uit grafietkorrels, gefluidiseerde elektroden (metaalbolletjes), grafietvezel-elektroden [5].

Bij de metaalwinning wordt in het algemeen gewerkt met ongedeelde reactoren, dat wil zeggen dat er een gezamenlijke anode- en kathoderuimte is. Bij diverse andere elektrolyseprocessen (bijv. de chloor-alkali elektrolyse: winning van Cl_2 en NaOH uit NaCl) zijn de anode- en kathoderuimte van elkaar gescheiden door een ionenwisselend membraan of een ander type scheider.

Metalen die op grote schaal elektrolytisch worden gewonnen, zijn Cu en Zn (in Nederland circa 200.000 ton Zn per jaar). Daarnaast worden ook Ni, Co, Cr, Cd, Mn, Ag, Au en nog diverse andere metalen elektrolytisch gewonnen. In veel gevallen (o.a. Cu en Zn) vindt elektrolytische afscheiding plaats in zwavelzuur-milieu.

Bij oppervlaktebehandeling wordt elektrolyse op grote schaal toegepast voor het aanbrengen van metaallagen van een groot aantal verschillende metalen, maar ook van diverse legeringen.

Elektrolytische verwijdering van metalen uit afvalstromen wordt momenteel nog slechts in beperkte mate toegepast. De ontwikkelingen hierbij dateren van de laatste 10 à 20 jaar en zijn thans in volle gang (nieuwe typen reactoren e.d.).

2.3.2 De keuze van reactortype voor de elektrolyseproeven in slib suspensies

De concentraties van de metalen in de vloeistoffase van het slib zullen in het algemeen ook na toevoegen van extractiereagens op een laag niveau liggen (enkele mg/l of minder). Om bij deze lage concentraties metaal effectief te kunnen afscheiden zouden elektroden met een vergroot specifiek oppervlak (veel elektrode-oppervlak per volume-eenheid), zoals een gepakt bed-elektrode of elektroden van koolstofvezels, uitermate geschikt zijn (zie 2.3.1).

Door de aanwezigheid van vaste deeltjes in de slib suspensie, die verstopping kunnen veroorzaken, zijn er echter aanzienlijke problemen te verwachten. Dit type elektrolyse-reactor is, c.q. wordt ontwikkeld voor oplossingen zonder of met een zeer gering aantal vaste deeltjes.

Voor het in dit rapport beschreven oriënterende laboratoriumonderzoek zijn roterende-cylinderelektroden gekozen. Door het roteren wordt een verbetering van de stofoverdracht vanuit de vloeistof naar de elektrode verkregen. Er ontstaat daardoor een verhoogde metaalneerslagsnelheid, zonder dat dit tot een complexe elektrolyse-opstelling leidt.

Dit type elektrode wordt onder andere toegepast bij de terugwinning van zilver en goud (in de fotografische en galvanische industrie [5]).

3 MATERIALEN EN METHODEN

3.1 Onderzochte slibmonsters

De voor het laboratoriumonderzoek gebruikte slibmonsters zijn afkomstig uit de na-indiker van RWZI Tiel. De RWZI Tiel bestaat uit een actief-slibinstallatie met slibgisting met een capaciteit van circa 65.000 i.e. De slibbelasting van de installatie is ongeveer 0,15 kg BZV/kg d.s.dag. Er is in dit onderzoek gekozen voor slib uit de na-dikker, omdat hierin in het algemeen de metaalconcentraties het hoogst zijn en de te behandelen hoeveelheid slib het laagst is, hetgeen lagere kosten met zich meebrengt.

Op 6 oktober 1988 en 23 februari 1989 werden monsters genomen. De van belang zijnde eigenschappen van de slibmonsters zijn in tabel 3 vermeld.

Tabel 3 *Eigenschappen van de onderzochte slibmonsters*

Samenstelling		okt '88	febr '89
pH		7,5	7,8
geleidbaarheid, mS/cm		4	4
droge-stofgehalte, gew. %		5	5

Metaal	In de droge stof		In de vloeistoffase	Gedeelte van het metaal in de vloeistoffase
	mg/kg		mg/l	%
	okt '88	feb '89	okt '88	okt '88
Ca	77000	1)	300	5
Fe	21000	1)	7	1,3
Zn	1662	1783	0,89	2,2
Cu	800	750	0,3	1,5
Ni	40	32	0,07	7,0
Pb	575	419	0,15	1,0
Cd	16	10	<0,01	<2
Cr	55	48	0,01	1

1) Niet gemeten.

3.2 Uitvoering van de voorbehandeling

De slibmonsters werden gemengd met water totdat een droge-stofconcentratie van 2,5% was bereikt (verduunning circa 1:1). Deze concentratie werd gekozen, omdat hierbij de viscositeit zodanig is dat roeren en dergelijke geen al te grote problemen oplevert. Na het mengen werd, bij een temperatuur van 50°C [2], het slib gedurende een bepaalde tijd belucht. De beluchting werd voortgezet tot de zuurstofopnemingsnelheid zover was gedaald dat het O₂-gehalte in oplossing, circa 30 minuten na beëindigen van de beluchting, boven 6 mg/l bleef (meting met een Clark cel).

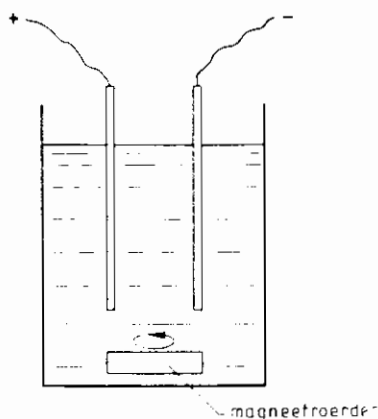
De daarvoor benodigde tijd is de bij de resultaten genoemde beluchtingstijd. In enkele gevallen werd ook een langere tijd gekozen (bijv. om de invloed van de tijd na te gaan).

Na de beluchting werd een bekende hoeveelheid extractie-reagens (zwavelzuur, in sommige gevallen salpeterzuur, EDTA, natronloog) toegevoegd waarna gedurende een bepaalde tijd werd geroerd. De hoeveelheden zuur en loog werden zo gekozen dat een pH van respectievelijk 4 in zuur en 10 in loog werd bereikt. De hoeveelheid EDTA werd afgestemd op de concentratie zwaar metaal (excl. Fe, Ca, Mg, Al). Er werd een stoichiometrische verhouding van 2,5 gekozen. De bij de proeven gebruikte hoeveelheden slib, hoeveelheden extractie-reagens, contacttijden en dergelijke staan in de tabellen met resultaten vermeld (hoofdstuk 4).

3.3 Uitvoering van de elektrolyse

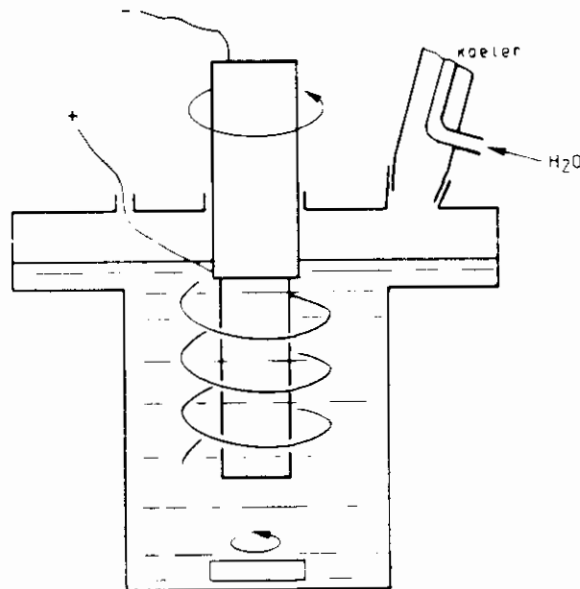
Er werden voor de uitvoering van de elektrolyse-experimenten twee typen elektrolysecellen gebruikt:

- Een cel met een vloeistofinhoud van circa 50 cm³ voorzien van twee rechthoekige vlakke-plaat-elektroden (lood of koolstof), elk met een oppervlakte van 10 cm² (zie figuur 1). Deze opstelling is gebruikt bij de eerste oriënterende proeven. De inhoud van de cel werd in beweging gehouden door middel van een magneetroerder.



Figuur 1 Vlakke-plaat-opstelling.

- Een cel met een roterende lood- of koolstofcilinder als kathode (diameter 0,9 cm, lengte 3,5 cm), omgeven door een helixvormige platinadraad als anode (zie figuur 2). De oppervlakte van de kathode was 10 cm^2 . Bij de experimenten zijn verschillende slibvolumina gebruikt (15, 170 of 370 cm^3), door gebruik te maken van verschillende glazen vaatjes.



Figuur 2 Roterende -cilinder- opstelling.

Bij de proeven met de rotende-cilinder-elektrode werden de volgende condities aangehouden:

- Rotatiesnelheid 1600 t./min, overeenkomend met een lineaire snelheid aan het cylinderoppervlak van 0,7 m/s.
- Constante temperatuur, door de cel in een waterbad te plaatsen. Eventueel verdampt water werd teruggevoerd vanuit een op de cel geplaatste koeler.
- Er werd een gelijkstroom in het gebied van 25 tot 50 mA ingesteld overeenkomende met een stroomdichtheid van 2,5 tot 5 mA/cm^2 .

De keuze van deze stroomdichtheid is gebaseerd op resultaten van stofoverdracht-berekeningen voor roterende-cilinder-elektroden, de niveaus van de verwachte metaalconcentraties in oplossing en de in [2] gegeven informatie.

Tijdens de elektrolyse werd de potentiaal van de kathode en de celspanning gemeten.

3.4 Metaalanalyses

De metaalgehalten werden bepaald met atomaire adsorptiespectrometrie en/of polarografie. Om het aantal analyses beperkt te houden, zijn in veel gevallen (vooral als het oriënterende proeven betrof, waar het ging om de invloed van diverse variabelen) alleen Cu en Zn bepaald. De twee metalen zijn gekozen omdat Cu ten opzichte van de andere metalen sterk is gebonden aan het slib en omdat voor zink een sterk negatieve elektrodespanning nodig is om het metaal neer te slaan (Zn is onedel). In enkele gevallen is daarnaast het gehalte aan Cr, Cd, Ni en Pb bepaald.

Uit duplo-experimenten blijkt een spreiding van circa 25% in de resultaten van de metaalanalyses op te treden. De nauwkeurigheid van de metaalanalyses zelf (circa 5%) is daarvan niet de oorzaak. Mogelijke oorzaken van deze spreiding kunnen zijn: representativiteit van de monsters voor de elektrolyseproeven, verschillen in biologische activiteit, veroudering van het slib. Bij de interpretatie van de resultaten in hoofdstuk 4 moet hiermee rekening worden gehouden. In feite is het alleen nog maar mogelijk om "grote lijnen" uit deze experimenten te halen.

3.5 Verwijderingsgraad

De experimenten zijn zo ingericht dat een metaalverwijderingsgraad van ruwweg 50% wordt gerealiseerd (de verwijderingsgraad is het deel van het metaal in de slibsuspensie dat, na elektrolyse, op de elektrode is neergeslagen). Bij deze grootte van verwijderingsgraad betekent een reproduceerbaarheid van 25% in de metaalgehalten een reproduceerbaarheid van circa 10-15% in de verwijderingsgraad.

4 RESULTATEN

4.1 Invloed van extractiemiddel en extractietijd

In tabel 4 zijn de resultaten weergegeven van de elektrolyse-experimenten in de slibsuspen-sie met als belangrijkste variabelen het type extractiemiddel en de extractietijd. De proeven zijn uitgevoerd met de vlakke-plaatcel (figuur 1) en hadden vooral tot doel te komen tot een keuze van het extractiemiddel voor de verdere experimenten.

De genoemde verwijderingsgraad is het deel van het in de slibsuspen-sie aanwezige metaal dat is neergeslagen op de elektrode.

Tabel 4 Invloed van het extractiemiddel op de elektrolytische afscheiding van Cu en Zn uit het slib (temperatuur 50°C / elektrolyse : stroomdichtheid 5 mA/cm²; celspanning 3-4 volt, tijd 20 uur./ volume 50 cm³.
Uitgangsmateriaal: okt 88, 800 mg Cu/kg d.s., 1500 mg Zn/kg d.s)

Exp.nr.	Voorbehandeling					Metaalanalyse			
	beluch-tingstijd uur	extract. reagens	concen-tratie m Mol/l	contact-tijd uur	pH na menging	Cu mg/kg	verw. in %	Zn mg/kg	verw. in %
1	48	geen	---	---	7,3	750	8	1300	14
2	48	H ₂ SO ₄	40	1	3,8	275	66	420	72
3	72	H ₂ SO ₄	40	24	4,0	480	41	230	85
4	48	EDTA	2.7	1	5,0	345	58	850	44
5	72	EDTA	2.7	24	7,0	270	67	950	37
6	48	NaOH	40	1	10,5	740	10	--	--*
7	72	NaOH	40	24	9,6	365	56	1100	35

* Analyse- of bemonsteringsfout.

Uit de meetresultaten blijkt dat:

- Het experiment zonder toevoeging van chemicaliën (alleen beluchting) onder de gekozen omstandigheden slechts tot een beperkte verwijdering van Cu en Zn leidt.
- Een contacttijd bij de extractie langer dan 1 uur geen duidelijk positieve invloed heeft op de verwijderingsgraad. NaOH zou hierbij een uitzondering kunnen zijn.
- De verwijderingsgraad qua orde van grootte voor drie verschillende extractiemiddelen gelijk is (bij NaOH alleen bij de lange contacttijd).

Op basis van de resultaten van bovengenoemde experimenten is geen duidelijke keuze van extractiereagens te maken. Uit praktische overwegingen is voor de verdere proeven gekozen voor zwavelzuur (praktijkervaring bij elektrolytische winning van metalen; relatief hoge kosten van EDTA en de mogelijke noodzaak tot verwijdering van resterend EDTA; hydrolyse en in oplossing gaan van organisch materiaal, waardoor nareiniging van filtraat misschien nodig is, bij gebruik van NaOH).

4.2 Invloed van de elektrolysetijd

In tabel 5 zijn de resultaten vermeld van twee experimenten, betreffende de invloed van de elektrolysetijd op het verwijderingsrendement. Het aantal proeven is zeer beperkt. De resultaten geven dus slechts een idee over de orde van grootte bij de gekozen condities. De proeven zijn uitgevoerd met de roterende-cylinder-elektrode, die ook in alle verdere experimenten is gebruikt.

Tabel 5 Invloed van de elektrolysetijd op de afscheiding van Cu en Zn uit het slib (temperatuur 50°C/ beluchtingstijd 48 uur/ extractie met 40 mmol/l H₂SO₄, 1 uur, pH=4 / elektrolyse; Pb elektrode, stroomdichtheid 5 mA/cm², celspanning 3-4 volt, volume 15 cm³/uitgangsmateriaal: okt 88, Cu 800 mg/kg d.s., 1400 mg Zn/kg d.s.).

Experiment	Elektrolysetijd uur	Cu-gehalte mg/kg d.s.	Verwijdering %	Zn-gehalte mg/kg d.s.	Verwijdering %
8	2	446	44	1125	25
9	4	275	66	660	54

De elektrolysetijd heeft in het onderzochte gebied een duidelijke invloed op de verwijderingsgraad. De bij de verdere experimenten toegepaste elektrolysetijd is op basis van het bovenstaande resultaat gekozen, rekening houdend met een gewenste verwijderingsgraad van circa 50% en met het volume slib in de elektrolyseproeven. Er werd in de meeste gevallen een elektrolysetijd van 5 uur gekozen, hetgeen als een voldoende lange tijd beschouwd kan worden.

4.3 Invloed van beluchten

Een indicatie over de invloed van het wel of niet beluchten en de temperatuur waarbij wordt belucht, is verkregen uit drie experimenten waarvan de resultaten in tabel 6 staan vermeld.

Tabel 6 Invloed van beluchten op de afscheiding van Cu en Zn uit slib (extractie met 40 mmol/l H₂SO₄, 1 uur pH=4/elektrolyse: stroomdichtheid 5 mA/cm², celspanning 3-4 volt, volume 170 cm³, temperatuur 50°C, tijd 5 uur/uitgangsmateriaal: febr 89, 750 mg Cu/kg d.s., 1783 Zn/kg d.s.).

Experi- ment	Beluchtungs- tijd uur	Beluchtungs- temperatuur °C	Cu-gehalte mg/kg d.s.	Verwij- dering %	Zn-gehalte mg/kg d.s.	Verwij- dering %
10	48	50	337	45	750	58
11	0	-	760	0	1263	29
12	48	25	480	36	1157	35

Uit de experimenten blijkt dat:

- Beluchten tot een hogere verwijderingsgraad leidt. Vooral bij Cu is de invloed groot. Door oxidatie kunnen slecht-oplosbare Cu-sulfiden zijn omgezet in oplosbare sulfaten, maar ook kunnen relatief slecht-oplosbare Cu(I)-verbindingen zijn geoxideerd tot Cu(II)-verbindingen (zie par. 2.2.1).
- Een lagere beluchtingstemperatuur (bij eenzelfde beluchtingstijd) tot een lager verwijderingsrendement leidt.

Op grond van het bovenstaande is bij de verdere experimenten een temperatuur van 50°C bij een beluchtingstijd van 48 uur aangehouden.

4.4 Energieverbruik en de behandelde hoeveelheid slib bij de elektrolyseproeven

Om enig inzicht te krijgen in de benodigde hoeveelheid energie voor het terugbrengen van het metaalgehalte tot circa 50% van de beginwaarde en de behandelcapaciteit, is de invloed nagegaan van twee factoren die hierbij van belang zijn, namelijk de elektrolysetijd en de stroomdichtheid. De resultaten staan vermeld in tabel 7.

Uit de resultaten blijkt dat de wijziging van de condities slechts een relatief beperkte invloed heeft op de verwijderingsgraad voor Cu en Zn, terwijl de invloed op het energieverbruik en de behandelcapaciteit relatief groot is. Dit betekent dat de elektrolyseomstandigheden nog zeker niet optimaal zijn.

Tabel 7 Invloed van de elektrolysetijd en stroomdichtheid op het energieverbruik en de behandelcapaciteit (temperatuur 50°C / beluchting 48 uur/extractie met 40 mmol/l H₂SO₄, 1 uur pH=4/elektrolyse: celspanning 3-4 V / volume 170 ml / uitgangsmateriaal: febr 89, 750 mg Cu/kg d.s., 1783 mg Zn/kg d.s).

Exp.	Stroomdichtheid mA/cm ²	Tijd uur	Cu-gehalte mg/kg d.s.	Verwijdering %	Zn-gehalte mg/kg d.s.	Verwijdering %	Energie verbruik Wh/kg d.s.	Behandelcapaciteit liter slib (2,5% d.s.)/cm ² elektrode/uur
13	5	10	225	70	659	63	375	0,0017
14	5	5	420	44	748	58	190	0,0035
15	2,5	5	390	38	345	66	90	0,0035

4.5 Het verwijderingsrendement

Om na te gaan in hoeverre de overige van belang zijnde zware metalen worden verwijderd onder de gekozen voorbehandelings- en elektrolysecondities, zijn enkele proeven uitgevoerd waarvan de resultaten in tabel 8 staan vermeld.

Tabel 8 Verwijderingsgraad van zes metalen bij elektrolyse van een slib suspensie (temperatuur 50°C/ beluchting 48 uur/extractie met 40 mmol/l, 1 uur pH=4/elektrolyse : stroomdichtheid 5 mA/cm², celspanning 3-4 V, volume 170 ml/uitgangsmateriaal: febr 89 (zie tabel 3).

Experiment	Zuur	Kathode materiaal	Verwijderingsgraad					
			Zn	Cu	Cr	Cd	Ni	Pb
16 (= 14)	H ₂ SO ₄	Pb	58	45	32	44	57	-*
17	H ₂ SO ₄	C	63	21	25	44	30	8
18	HNO ₃	C	72	54	32	43	57	25
19	HNO ₃	Pb	55	32	37	42	35	-*

* Er werd een toeneming van het loodgehalte gemeten.

Omdat met een loodelektrode een toeneming van het loodgehalte werd gemeten (ten gevolge van het in oplossing gaan van Pb wanneer deze elektrode niet elektrisch wordt belast), zijn de cijfers van Pb in experimenten 16 en 19 niet gegeven. Om het in oplossing gaan van Pb te voorkomen zijn proeven met de roterende koolstofelektrode uitgevoerd. De proeven met HNO₃ als zuur zijn gedaan, omdat de oplosbaarheid van Pb in H₂SO₄ beperkt is.

Uit de resultaten blijkt dat:

- Het bij de gekozen elektrolysecondities mogelijk is om circa 40% of meer van de metalen Zn, Cu, Cd en Ni te verwijderen uit de onderzochte slib suspensie. Voor Cr en Pb is de verwijderingsgraad wat lager. Bij Cr zou dit een gevolg kunnen zijn van de relatief lage beginconcentratie (circa 50 mg/kg d.s.).
- Bij lood is de oorzaak voor het lage rendement niet duidelijk (het betreft slechts twee metingen aan een koolstofelektrode waarvan één in zwavelzuur), zodat hier geen duidelijke conclusies kunnen worden getrokken.
- Een aanwijzing voor de wat lagere verwijderingsgraad voor Cr en Pb volgt misschien uit de resultaten van extractie met zuur bij lagere pH. Ook hier is de verwijderingsgraad voor Cr en Pb lager dan die voor Cu, Cd, Ni en Zn [3].

Omdat de verwijderingspercentages van Cr, Cd, Ni en Pb zijn gevonden onder omstandigheden die volgen uit metingen aan Zn en Cu bij een gewenste verwijderingsgraad van 50%, zijn de in tabel 8 gegeven waarden niet de maximaal haalbare waarden.

Het is mogelijk dat de Fe III-ionen storend werken in de elektrolysestap. In de komende jaren zal een toenemend aantal rwzi's met Fe- of Al-zouten gaan defosfateren. Ervan uitgaande dat de concentratie vrije Fe III-ionen bij pH = 4-5 laag is (Fe III-ion aanwezig als hydroxide of fosfaat), mag verwacht worden dat de invloed van defosfatering gering is. Op dit punt is echter verder geen onderzoek gedaan.

5 DISCUSSIE

5.1 Globale kostenschatting

5.1.1 Elektrolyse

Op basis van de uitgevoerde elektrolyseproeven kan een zeer ruwe schatting van de elektrolysekosten worden uitgevoerd. Hierbij dient benadrukt te worden dat er alleen resultaten zijn van niet-geoptimaliseerde laboratoriumproeven op een schaal van enige tientallen ml slib/uur. Bij eventuele praktijktoepassing dient te worden gedacht aan hoeveelheden te behandelen slib in de orde van $10 \text{ m}^3/\text{uur}$. Ook als wordt aangenomen dat de resultaten zonder meer kunnen worden vertaald naar de praktijkschaal, dan nog zal opschaling tot een dergelijke grootte het nodige onderzoek- en ontwikkelingswerk vergen.

De reactoren die momenteel zijn ontwikkeld voor verwijdering van zware metalen uit afvalwater hebben maximaal een elektrode-oppervlak van 10 m^2 [8]. Voor de toepassing in de praktijk zullen cellen met een totaal oppervlak van tientallen m^2 nodig zijn. Ook zullen aanpassingen noodzakelijk zijn voor het toepasbaar maken van het elektrolysesysteem voor slib suspensies.

Uit bovenstaande volgt dat het alleen zin heeft om schattingen te maken van de belangrijkste kostenposten. Bij elektrolyse in het gebied van lage concentraties zijn dit vooral de investeringskosten en in mindere mate de kosten van elektrische energie en mankracht [5].

Investeringskosten

Voor grotere elektrolysecellen (elektrode-oppervlakte: in de orde van 1 m^2) geldt als vuistregel dat de investeringskosten van de complete cellen (incl. voedingsapparatuur e.d.) circa f 10.000/ m^2 elektrode-oppervlak bedragen. De kosten van rente en afschrijving zijn dan f 2000/ m^2 jaar (afschrijving in 7 jaar). Wanneer de behandelsnelheid van het slib $0,0035 \text{ l/cm}^2$ uur bedraagt (zie tabel 7) leidt dit tot kosten voor rente en afschrijving van circa f 280/ton d.s. Hierbij is uitgegaan van een droge-stofgehalte van 2,5% en een continu bedrijfsvoering.

De investeringskosten voor gebouwen zijn laag ten opzichte van de investeringen voor de elektrolysecellen en zullen circa f 20,-/ton d.s. bedragen. De totale investeringskosten zijn dus circa f 300,-/ton droge stof slib.

Elektrische energie

Bij een energieverbruik van 100 Wh/kg d.s. zijn de elektriciteitskosten f 20/ton d.s. (20 ct/kWh).

Mankracht

Bij een in de praktijk reële slibproductie (circa 2000 ton d.s./jaar) moet een goed werkende elektrolyse-installatie door 1 à 2 man te bedrijven zijn. Dit komt overeen met circa f 100.000/jaar (ofwel f 50/ton d.s.).

5.1.2 Overige kosten

Het is op basis van een zeer beperkt aantal metingen niet zonder meer te zeggen in hoeverre de genoemde voorbehandelingen (beluchting, toevoegen van zuur) nodig of reeds optimaal zijn. Bij de schatting is uitgegaan van een voorbehandeling zoals die tot nu toe toegepast is bij de proeven.

Beluchting/verwarming

De energiekosten voor het inbrengen van lucht (20 kg O₂/ton d.s.) en verwarmen van 30-40°C zijn in totaal in de orde van f 10/ton d.s. Bij een beluchtingstijd van 48 uur is een tank van circa 600 m³ nodig (2000 ton d.s./jaar). De investeringen hiervan zijn circa f 300.000 [7], leidend tot kosten voor rente en afschrijving van ongeveer f 30.000/jaar of wel f 15/ton d.s.

Extractie met zuur, pH = 4

De kosten van extractie met zuur zijn voornamelijk chemicaliënkosten [3]. De hoeveelheid H₂SO₄ nodig om een pH van 4 te bereiken komt overeen met 100 kg/ton d.s. ofwel f 60/ton d.s. Inclusief kosten van neutralisatie (pH = 6) en andere bijkomende kosten kan dit worden afgerond op f 100/ton d.s.

5.1.3 Totale kosten

Uit voorgenoemde globale schatting volgt dat de totale kosten van een elektrolyseproces voor verwijdering van metalen uit slib bij pH = 4 ruwweg f 500/ton d.s. zullen bedragen, mits de omstandigheden bij de laboratoriumproeven ook voor in de praktijk gelden. De opbouw van de totale kosten staat in tabel 9.

Tabel 9 Kosten van de elektrolytische verwijdering van metalen uit slib

Post	f/ton d.s.
Investeringen elektrolyse	300
Energie elektrolyse	20
Mankracht	50
Energie verwarmen en beluchten	10
Investeringen beluchten	15
Extractie-chemicaliën	100
	495

5.2 Inpassing in een biologische zuivering

Voor het uitvoeren van elektrolyse moet het slib bij voorkeur een droge-stofgehalte hebben in het gebied van 1,5-3%. Hogere waarden kunnen in de praktijk leiden tot verstoppingen terwijl lagere waarden ongunstig zijn vanwege het grotere volume.

Dit zou betekenen dat, wanneer opschaling naar de praktijk mogelijk is, elektrolyse zou kunnen plaatsvinden vóór de na-indikker. Dit heeft het voordeel dat het huidige zuiveringsproces daardoor nauwelijks verandert.

5.3 Milieu-aspecten van de elektrolyse

Bij de elektrolytische verwijdering van metalen komt het metaal in vaste vorm beschikbaar. Het voordeel ten opzichte van precipitatietechnieken (vorming van sulfiden, carbonaten, hydroxiden e.d.) is dat het metaal in het algemeen een zeer compacte vorm heeft en in enkele gevallen niet onder de WCA valt. Alhoewel in principe hergebruik mogelijk is, zal dit in de praktijk niet eenvoudig zijn, omdat de metalen als legering worden afgescheiden. Gebruik van *zuur als extractiemiddel* heeft dezelfde nadelen als *zure extractie* bij lagere pH (chemicaliën in te lozen afvalwater, verandering van de structureigenschappen van het slib [3]), met dit verschil dat de benodigde hoeveelheden bij pH = 4 circa een factor 3-5 lager zijn dan die welke nodig is om pH = 1 te bereiken voor "volledige" extractie.

5.4 Suggesties voor verder noodzakelijk onderzoek

Op basis van een beperkt aantal laboratoriumproeven is aangetoond dat het mogelijk is om, door middel van elektrolyse, zware metalen uit slib te verwijderen met een verwijderingsgraad van enkele tientallen procenten. Om te komen tot een goedwerkend proces met een zo hoog mogelijke verwijderingsgraad en zo beperkt mogelijke voorbehandeling tegen acceptabele kosten is verder systematisch onderzoek nodig op de volgende punten:

- Optimalisatie van de elektrolyse-omstandigheden door middel van systematisch onderzoek op laboratoriumschaal (kwantificering van de invloed der parameters, gevoeligheidsanalyse). Omdat bij elektrolytische verwijdering van lage concentraties metalen uit afvalstromen de investeringen de belangrijkste bijdrage aan de totaalkosten geven, verdienen vooral die aspecten de aandacht die bijdragen tot een verhoging van de capaciteit (behandelde hoeveelheid slib bij een gedefinieerde verwijderingsgraad per oppervlakte-eenheid per tijdseenheid) en, indien gewenst, de verwijderingsgraad. Op basis van de resultaten hiervan kan een nauwkeuriger kostenschatting worden gemaakt en beter over de economische haalbaarheid worden geoordeeld.

- Schaalvergrotingsaspecten.

Bij verder onderzoek is het noodzakelijk na te gaan welke mogelijkheden er zijn om op de gewenste praktijkschaal elektrolyse uit te voeren. Aangezien reactoren voor dit doel niet zonder meer commercieel verkrijgbaar zijn, is aandacht voor dit onderwerp van groot belang met oog op de technische haalbaarheid. Daarnaast dient ook te worden nagegaan op welke wijze het afgescheiden metaal kan worden verwijderd.

- Noodzaak van voorbehandeling

Beluchten

Bij vrijwel alle laboratoriumproeven is het slib belucht, voorafgaand aan elektrolyse. In een uitgebreider onderzoek dient te worden nagegaan of een aparte beluchtingsstap noodzakelijk is en of beluchting wellicht achterwege kan worden gelaten (bijv. door slib te gebruiken afkomstig uit een andere plaats in de installatie) dan wel kan worden beperkt.

Extractie met zuur

Wanneer uit verder systematisch onderzoek wordt bevestigd dat aanzuren van het slib noodzakelijk is, moet worden nagegaan hoe de hoeveelheid toegevoegd zuur zoveel mogelijk kan worden beperkt.

6 CONCLUSIES EN AANBEVELINGEN

- Uit oriënterende laboratoriumproeven (schaal van enkele honderden ml) blijkt dat het in principe mogelijk is om zware metalen in redelijke mate (verwijderingsrendement circa 50%) uit zuiveringsslib te verwijderen langs elektrolytische weg. Van te voren werd daarbij belucht en een beperkte hoeveelheid zuur toegevoegd.
Hogere waarden worden haalbaar geacht door daarvoor aangepaste omstandigheden te kiezen.

- Wanneer wordt aangenomen dat de resultaten van de uitgevoerde proeven (schaal: tientallen ml/uur) gelden voor de praktijk (schaal: 10 m³/uur), dan zijn de kosten onder de gekozen condities ongeveer f 500/ton droge stof.
De totale kosten worden, behalve door de elektrolysekosten, ook bepaald door de afvoerkosten.
Het afzetten van slib naar de landbouw kost circa f 150 per ton d.s. Indien het zuiveringsslib wordt gestort dan zijn de verwerkingskosten (ontwateren, chemicaliën, stortkosten) circa f 300-600 ton d.s. De totale proceskosten hangen dus mede af van de situatie waarin de techniek wordt toegepast.

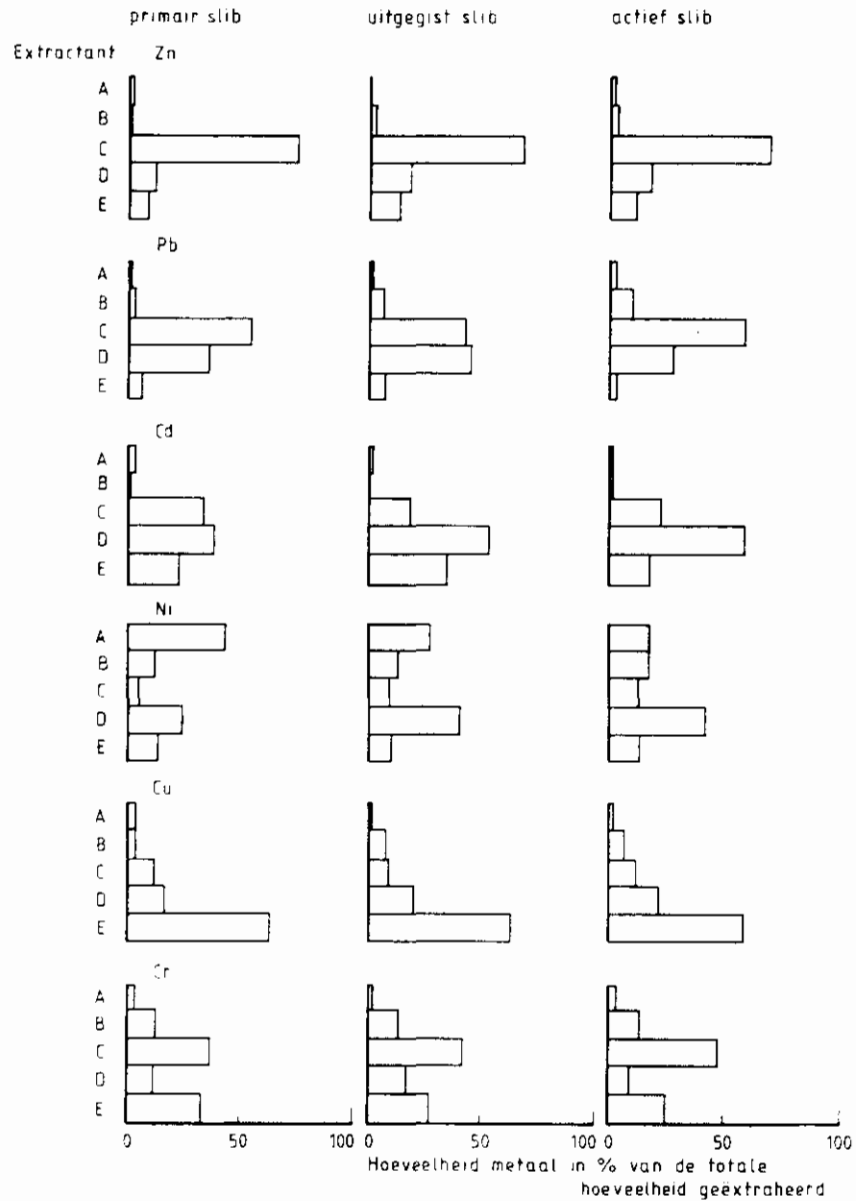
- Indien er vervolgonderzoek zou worden uitgevoerd verdienen vooral de volgende aspecten de aandacht:
 - systematische laboratoriumproeven om meer inzicht te krijgen in de belangrijke parameters, om te komen tot optimalisering; met name de behandelcapaciteit die in belangrijke mate de proceskosten beïnvloedt;
 - mogelijkheden en beperkingen van toepassing op praktijkschaal, met name verkrijgbaarheid, ontwikkeling van geschikte reactortypen, verwijdering van de metalen van de elektrode;
 - noodzaak en mate van voorbehandeling. Onderzoek zal moeten zijn gericht op beperking hiervan.

7. LITERATUUR

1. Eikelboom, D.H.
Zware metalen uit zuiveringsslib in grond en gewas; literatuur evaluatie.
STORA, Den Haag, 1986.
2. Union Carbide
Werkwijze voor het verwijderen van zware metalen uit slib.
Nederlandse octrooi-aanvraag no. 7812502, 1978.
3. Rulkens W.H., F. van Voorneburg, J. Joziasse
Removal of heavy metal from sewage sludges.
Congres Amsterdam, Sewage sludge treatment and use.
TNO publikatie, 19-23 sept 1988.
4. Jenkins, R.L.
Metal removal and recovery from municipal sludge.
Journal of WPCF, Vol. 53, no. 1, 1981, p.25.
5. Veen, F. van, C. van Berg, W.P. Drok, D. Schmal
Elektrolytische terugwinning van zware metalen uit verdunde oplossingen.
Colloquium "Bestrijding waterverontreiniging door zware metalen",
Bunnik, 1983 (DGMH).
6. Schmal, D., J. van Erkel, A.M.C.P. de Jong, P.J. van Duin
Electrochemical treatment of organohalogens in process waste water.
Proc. Sec. Europ. Conf. on Env. Technology Amsterdam,
The Netherlands, June 22-26, 1987, p. 284-293.
7. WEBC/WUBO
Prijzenboekje t.b.v. ramingen, 13^e editie, 1988.
8. Steetley Engineering Ltd.
Informatiefolder over de ECO-cell.
Steetley Engineering Ltd., West Midlands, England.

BIJLAGE 1

Figuur uit [1] betreft extractie



Binding van zware metalen in drie soorten zuiverings-slib.

- A : uitwisselbaar gebonden, extractie met KNO_3
- B : geadsorbeerd, extractie met KF
- C : gebonden aan organisch materiaal, extractie met $Na_4P_2O_7$
- D : carbonaten, extractie met $EDTA$
- E : sulfiden, extractie met HNO_3
- Primair slib : 3 monsters
- Uitgegist slib : 4 monsters
- Actief slib : 2 monsters

