

NN31085.89-03

i g e

r i o o l w a t e r -

J u i v e r i n g s i n r i c h t i n g e n

rwzi  
2000

R09-03

**SELECTIEVE VERWIJDERING VAN ZWARE  
METALEN UIT RUW RIOOLWATER MET  
BEHULP VAN EEN MAGNEETSYSTEEM**

**Toekomstige generatie rioolwaterzuiveringsinrichtingen RWZI 2000**

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



**SELECTIEVE VERWIJDERING VAN ZWARE  
METALEN UIT RUW RIOOLWATER MET  
BEHULP VAN EEN MAGNEETSISTEEM**

**BIBLIOTHEEK DE HAAFF**  
Droevendaalsesteeg 3a  
Postbus 241  
6700 AE Wageningen

BIBLIOTHEEK BOEKEN  
BOMENWEG 2, 6703 LD WAGeningen  
TELEFOON 0311-83948

auteur(s):

Smit Nijmegen:

ir. A.K. van den Eijkel  
R.F. Looij

TNO-MT:

dr. J. Joziase  
dr. ir. W.H. Rulkens

RWZI 2000 89-03



INHOUDSOPGAVE

	Blz.
VOORWOORD	2
SAMENVATTING	3
1 INLEIDING	4
2 VOORKOMEN VAN ZWARE METALEN IN STEDELIJK AFVALWATER EN SLIB	5
3 PRINCIPE VAN HOGE GRADIENT MAGNETISCHE SCHEIDING VOOR SELECTIEVE VERWIJDERING VAN ZWARE METALEN UIT AFVALWATER	7
3.1 Theoretische achtergrond	7
3.2 Voorwaarden voor selectieve afscheiding	8
4 EXPERIMENTEEL ONDERZOEK	11
4.1 Monstername	11
4.2 Voorbereidend onderzoek	12
4.3 Onderzoek naar effecten van de belangrijkste procesvariabelen	12
5 CONCLUSIES	16
6 LITERATUUR	17

## VOORWOORD

Een groot deel van het zuiveringsslib, dat in Nederland wordt geproduceerd, wordt hergebruikt in de landbouw. Door de toenemende slibhoeveelheid, de aanwezigheid van micro-verontreinigingen in het slib en de aanscherping van milieu-eisen voor hergebruik, nemen de mogelijkheden voor nuttige afzet af.

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

In dit oriënterend onderzoek zijn de mogelijkheden onderzocht van selectieve afscheiding van zware metalen uit ruw rioolwater met behulp van een magneetsysteem. Achterliggende gedachte was de zware metalen in het ruwe rioolwater te concentreren in een beperkt volume met als gevolg een kwaliteitsverbetering voor het resterende merendeel van het slib.

Uit het onderzoek is gebleken, dat vanwege de te geringe selectiviteit in afscheiding van zware metalen en de grote gevoeligheid van de voorbehandeling voor de samenstelling van het rioolwater, in kader van het onderzoekprogramma RWZI-2000 geen vervolgonderzoek behoeft plaats te vinden.

Het onderzoek werd uitgevoerd door TNO-MT en Smit Nymegen Magneet Systemen, 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

In dit rapport wordt een oriënterend onderzoek beschreven naar de mogelijkheden van selectieve verwijdering van zware metalen uit ruw RWZI-influent met behulp van Hoge Gradiënt Magnetische Scheiding. Van de uitgevoerde experimenten worden samenvattend de resultaten gegeven. Een uitgebreide beschrijving is beschikbaar in een afzonderlijk werkrapport.

De conclusies luiden:

1. Van de twee in beschouwing genomen filtermatrixsystemen (staalwol en strekmetaal) verdient het laatste systeem voor selectieve afscheiding van zware metalen bevattende slibdeeltjes de voorkeur, omdat hierbij - in tegenstelling tot bij een staalwolfilter - geen verstopping optreedt. De consequentie van het kiezen voor strekmetaal als filtermateriaal is wel, dat zwak magnetische (waaronder paramagnetische) deeltjes zonder voorbehandeling niet zijn af te scheiden uit het ruwe influent.
2. Er is geen bevestiging gevonden, dat de in het ruwe RWZI-influent aanwezige, zware metalen bevattende slibdeeltjes als zodanig magnetisch afscheidbaar zijn. Er zal derhalve gebruik moeten worden gemaakt van hechting van de deeltjes aan entmateriaal (magnetiet) om deze deeltjes met het strekmetaalfilter te kunnen afscheiden.
3. Uit magnetische bezink- en afscheidingsexperimenten zijn aanwijzingen verkregen voor een geringe mate van selectieve afscheiding die kan worden verkregen door toevoeging van magnetiet in combinatie met toevoeging van poly-elektrolyt, ijzerchloride en/of kalk. Voorwaarde voor selectiviteit is een niet volledig doorgevoerde coagulatie/floculatie.
4. Gezien de conclusies onder 1. en 2., de beperkte grootte van de effecten en de gevoeligheid van de vereiste voorbehandeling voor de samenstelling van het afvalwater is de conclusie gewettigd, dat de methode geen perspectief biedt voor het bereiken van het gestelde doel en dat verder onderzoek aan de beschreven toepassing op ruw RWZI-influent vooralsnog niet zinvol is.

## 1 INLEIDING

De afzetmogelijkheden van zuiveringsslib in de landbouw worden beperkt door de aanwezigheid van organische en anorganische micro-verontreinigingen in het slib. Vooralsnog worden alleen de concentraties van zware metalen als problematisch gezien. Het selectief verwijderen van de metalen uit het RWZI-influent en deze vervolgens concentreren in een kleine hoeveelheid slib zou aan de oplossing van de problematiek kunnen bijdragen. Op deze wijze zouden twee soorten slib kunnen worden verkregen: een kleine hoeveelheid sterk verontreinigd slib en een grote hoeveelheid relatief schoon slib.

In het kader van het onderzoekprogramma RWZI-2000 is door DBW/RIZA en STORA aan MT/TNO en Smit Nymegen opdracht verleend om door middel van oriënterende experimenten inzicht te verschaffen in de toepasbaarheid van de Hoge Gradiënt Magnetische Scheidingstechniek (HGMS) bij het laten ontstaan van de twee slibfracties zoals hierboven omschreven. Het onderzoek is niet opgezet als een grondige, systematische verkenning van het grote aantal parameters dat kan worden gekozen. Eventuele aantrekkelijke perspectieven uit dit onderzoek zouden in een vervolgonderzoek verder moeten worden uitgewerkt.

Dit samenvattend rapport is onderverdeeld in de volgende hoofdstukken:

- In hoofdstuk 2 wordt kort ingegaan op het vóórkomen van zware metalen in stedelijk afvalwater en slib.
- Hoofdstuk 3 bevat een korte beschrijving van het principe van de HGMS-techniek.
- De experimentele resultaten worden kort beschreven in hoofdstuk 4.
- Samenvattende conclusies worden weergegeven in hoofdstuk 5.

Een uitgebreid rapport met onder andere een gedetailleerde beschrijving van de uitgevoerde experimenten is als separaat werkrapport van Smit Nymegen bij dit samenvattend rapport beschikbaar [1].

## 2 VOORKOMEN VAN ZWARE METALEN IN STEDELIJK AFVALWATER EN SLIB

De metaalconcentraties in RWZI-influenten vertonen sterke variaties zowel met de tijd als met de plaats, afhankelijk van de specifieke puntbronnen of diffuse bronnen van waaruit de metalen worden geëmitteerd. De veelheid aan verschijningsvormen van de metalen in het influent is van invloed op de verwijderingsmogelijkheden via afscheiding van gesuspendeerde slibdeeltjes, omdat alleen die metalen in het slib worden opgenomen, die aanwezig zijn in of zich associëren met de gesuspendeerde deeltjes. Zo is aangetoond [2,3] dat koper, lood, zink en chroom vooral aanwezig zijn in onopgeloste vorm (vaak meer dan 70 à 80% geassocieerd met gesuspendeerde deeltjes), terwijl voor nikkel het omgekeerde het geval is (vaak meer dan 60 à 70% in opgeloste vorm).

Zware metalen kunnen in een aantal vormen in stedelijk afvalwater en in het zuiveringsslib aanwezig zijn: opgelost in de waterfase (als ionen, anorganische complexen of organische complexen), geprecipiteerd als zouten of hydroxydes, gecoprecipiteerd met andere metaaloxides, geadsorbeerd aan gesuspendeerde deeltjes of aan biologisch materiaal. De verdeling van de metalen over deze vormen hangt af van de chemische eigenschappen van het specifieke metaal en van de slibkarakteristieken, die bepaald worden door pH, temperatuur, redoxpotentiaal en aanwezigheid van complexerende stoffen. Voor het mechanisme, waarmee de metalen uit het influent worden verwijderd en in het slib worden geconcentreerd, moet onderscheid worden gemaakt tussen primair slib en secundair (actief) slib.

De concentrering van metalen in primair slib vindt bij de voorbezinking in een RWZI plaats door sedimentatie van metalen bevattende slibdeeltjes. Opgeloste metalen worden zonder speciale voorbehandeling bij dit sedimentatieproces niet of nauwelijks verwijderd. Er is een sterke correlatie aangetoond tussen het nikkelgehalte van primair slib en de concentratie van organische componenten in het slib. Dit wijst op de aanwezigheid van organische verbindingen met nikkel [2,3]. Voor het gehalte aan lood, zink, chroom en cadmium in primair slib is juist een sterke correlatie gevonden met de concentratie van anorganische gesuspendeerde deeltjes.

Dit is een aanwijzing dat deze metalen voornamelijk in anorganische vorm in het primaire slib aanwezig waren.

Een belangrijk deel van de aan slibdeeltjes gebonden metalen in het influent is gehecht aan deeltjes < 25 micrometer. Volledige verwijdering van deze slibfractie met behulp van conventionele verwijderingsmethoden, zoals coagulatie/flocculatie gevolgd door sedimentatie, levert in beperkte mate een concentrering van de metalen op [3].

Bij de concentrering van metalen in secundair (actief) slib kunnen de volgende mechanismen worden onderscheiden:

- Sedimentatie en invangings van geprecipiteerde metaaldeeltjes in de slibvlokmatrix (analoog aan het primaire sedimentatieproces);
- Binding van opgeloste metalen aan bacteriële extracellulaire polymeren (polysaccharides, eiwitten, aminozuren), die aanwezig zijn als opgelost of colloïdaal slijm en als kapselmateriaal rond bacteriecellen;
- Accumulatie van opgeloste metalen door micro-organismen. Slechts een klein deel van de metalen schijnt te worden opgenomen in het cytoplasma. Binding vindt voornamelijk plaats aan de celwand en aan het celmembraan. In het algemeen (met als uitzonderingen wellicht nikkel en chroom) wordt in de literatuur dan ook weinig of geen verschil gevonden tussen binding aan levend of aan afgestorven materiaal.



### 3 PRINCIPE VAN HOGE GRADIENT MAGNETISCHE SCHEIDING VOOR SELECTIEVE VERWIJDERING VAN ZWARE METALEN UIT AFVALWATER

#### 3.1 Theoretische achtergrond

De belangrijkste soorten magnetische deeltjes die kunnen worden onderscheiden zijn ferromagnetische, antiferromagnetische, ferrimagnetische, paramagnetische en diamagnetische deeltjes.

Ferromagnetische materialen (Fe, Co, Ni en sommige verbindingen daarvan) bevatten magnetische "domeinen", waarin zich atomen of ionen bevinden met parallelle permanente magnetische momenten. Deze materialen gedragen zich in een magneetveld dientengevolge sterk magnetisch. De magnetisatie neemt toe met de magnetische inductie of fluxdichtheid, uitgedrukt in Tesla (T) of Weber per m<sup>2</sup>. Bij hoge inductie treedt er verzadiging op, met als gevolg dat de magnetisatie niet verder toeneemt. Zelfs als het magneetveld wordt verwijderd, resteert er een zekere magnetisatie.

Bij ferrimagnetische materialen (bijvoorbeeld ferrieten als zinkferriet, koperferriet en magnetiet) zijn de permanente magnetische momenten van naburige atomen of ionen deels antiparallel georiënteerd, hetgeen resulteert in een gedeeltelijke opheffing van de magnetisatie. Ferrimagnetische stoffen zijn matig tot sterk magnetisch.

Bij antiferromagnetische materialen is de oriëntatie van de permanente magnetische momenten van naburige atomen of ionen volledig antiparallel, resulterend in een volledige opheffing van de magnetisatie. Voorbeelden daarvan zijn Cr, Mn, MnO en NiO.

Veel overgangsmetalen en verbindingen daarvan zijn paramagnetisch (zwak tot matig magnetisch) als gevolg van een permanent magnetisch moment van de afzonderlijke atomen of ionen. De richting van het magnetisch moment is niet gekoppeld met die van naburige atomen of ionen. Een bekend voorbeeld van een paramagnetische stof is zuurstof. Ook de meeste oxyden zijn paramagnetisch. Andere voorbeelden zijn diverse verbindingen van Fe, Co

en Ni, alsmede van metalen zoals Ti, Va, Cr, Mn, Mo, W en andere.

Bij diamagnetisme is de magnetisatie gering, maar tegengesteld gericht aan het externe veld. Dit verschijnsel komt voor in alle stoffen, maar wordt vaak overheerst als één van de andere genoemde vormen van magnetisme aanwezig is. Voorbeelden van stoffen, waarbij alleen diamagnetisme optreedt, zijn de lichte elementen, de meeste edele metalen en verbindingen daarvan en de meeste niet-metalen, alsmede de organische verbindingen. Met name kunnen worden genoemd: de metalen Zn, Sn, Sb, Pb, Mg, Hg, Cd, As, Ag, verbindingen van deze metalen, Cu en ook water. Diamagnetische deeltjes kunnen derhalve niet als zodanig door middel van een magneetveld uit een waterige (slurry)stroom worden afgescheiden.

Bij para- en diamagnetische materialen treedt geen verzadiging op bij toenemend magnetisch veld. De magnetisatie is recht evenredig met de veldsterkte.

Alleen ferromagnetische, ferrimagnetische of paramagnetische deeltjes ondervinden een aantrekkingskracht in een (niet-homogeen) magneetveld. Hoe sterker de magnetisatie van de deeltjes, des te sterker is de magnetische aantrekkingskracht. Een aantrekkingskracht is gedefinieerd als een kracht in de richting van toenemende veldsterkte. Deze kracht ( $F_m$ ), die op de magnetische deeltjes werkt, moet concurreren met andere krachten, te weten wrijvings- en gravitatiekrachten, die op alle deeltjes werken.

Water, evenals ander diamagnetisch materiaal, ondervindt in een niet-homogeen magneetveld een kracht die georiënteerd is in de richting van afnemende veldsterkte. Diamagnetische deeltjes kunnen derhalve alleen worden verwijderd als ze zijn geadsorbeerd aan ferro-, ferri- of paramagnetische deeltjes.

De magnetische aantrekkingskracht is evenredig met de sterkte van het magneetveld, met de gradiënt van het magneetveld en met het volume van de deeltjes. Door dit laatste gegeven kunnen - bij een bepaalde specifieke magnetisatie - alleen deeltjes boven een bepaalde diameter worden verwij-

derd. Met de huidige conventionele elektromagneten (maximale inductie ca. 2 T) ligt deze grens op ongeveer 0,1 à 1 micrometer.

Potentiële voordelen van HGMS zijn: een hoge capaciteit (100 à 1000 m<sup>3</sup>/uur) en een gering ruimtebeslag. Voorwaarden, waaraan moet worden voldaan, zijn:

- De deeltjesgrootte moet groter zijn dan een zekere waarde (bv. 1 micrometer). HGMS werkt niet op moleculaire schaal. Opgeloste metaal-ionen worden dus niet verwijderd met HGMS; ze moeten eerst worden geadsorbeerd aan magnetisch afscheidbare deeltjes.
- De deeltjes moeten per volume-eenheid voldoende materiaal bevatten met een positieve magnetische susceptibiliteit (paramagnetisch, ferromagnetisch, of ferrimagnetisch). Diamagnetische deeltjes worden afgestoten door een magneetveld en kunnen daarom alleen worden verwijderd uit water als ze zijn geadsorbeerd aan sterk magnetische deeltjes (bv. aan magnetiet dat als entmateriaal is toegevoegd).

Als technische modificaties kunnen worden onderscheiden:

- een open systeem, waarbij de gradiënt wordt gecreëerd door de vorm van de magneetwikkeling. Nadeel is het relatief kleine debiet dat met dit systeem kan worden toegepast. Open systemen worden momenteel door Smit Nymegen voor waterzuiveringsdoeleinden niet gebruikt;
- een filtersysteem, waarbij de gradiënt wordt gecreëerd door filtermateriaal, dat gemagnetiseerd is in het magneetveld. Twee typen filtermatrix worden hier genoemd: staalwol en strekmetaal. Hoge gradiënten worden gevonden in de nabijheid van scherpe hoeken en randen, die in beide filtermaterialen in ruime mate aanwezig zijn.

In een staalwol filter zijn de gradiënten dermate sterk, dat paramagnetische deeltjes kunnen worden afgescheiden.

In een strekmetaal (geperforeerd, in één richting gestrekt metaal) filter kunnen alleen ferro- en ferrimagnetische deeltjes worden afgevangen; paramagnetische deeltjes moeten in deze configuratie eerst worden gebonden aan sterk magnetisch entmateriaal (magnetiet).

Een nadeel van staalwol als filtermateriaal is dat de kans op verstopping groter is dan bij strekmetaal.

### 3.2 Voorwaarden voor selectieve afscheiding

Teneinde de eerder genoemde doelstelling - concentrering van de zware metalen uit het influent in een beperkt volume - te kunnen realiseren, zal er een zekere mate van selectieve afscheiding van de metalen moeten plaatsvinden. Noodzakelijke voorwaarden hiervoor zijn:

- a. De zware metalen bevattende colloïdale of gesuspendeerde deeltjes moeten òf magnetisch afscheidbaar zijn - d.w.z. dat ze voldoende para-, ferri-, of ferromagnetisch materiaal per volume-eenheid moeten bevatten - òf selectief worden gebonden aan magnetisch afscheidbare deeltjes (toe te voegen als entmateriaal, bijvoorbeeld magnetiet). Dit laatste betekent, dat deeltjes die geen zware metalen bevatten niet, of in aanzienlijk mindere mate, aan het entmateriaal mogen worden gehecht. De hechting van deeltjes aan magnetiet is afhankelijk van de oppervlaktelading van de deeltjes en van het magnetiet. De oppervlaktelading kan worden beïnvloed door instelling van de pH.
- b. De afscheiding van de magnetische deeltjes dient selectief te verlopen, zódat niet-magnetische deeltjes voor een zo klein mogelijk deel in het met de magneet afgescheiden slib terechtkomen.

Gesuspendeerde metaal bevattende deeltjes met voldoende magnetisch materiaal (eventueel na binding aan magnetiet) kunnen magnetisch worden ingevangen. Colloïdale metalen bevattende deeltjes moeten eerst worden gecoaguleerd en geflocculeerd. Er mag in dat geval geen volledige uitvlokking plaats vinden, omdat dan niet wordt voldaan aan de doelstelling: concentrering van het grootste deel van de metalen in een zo gering mogelijke hoeveelheid slib, respectievelijk onbelemmerde doorgang van een zo groot mogelijke hoeveelheid slib met lage metaalconcentratie naar de biologische zuivering in de RWZI.

#### 4 EXPERIMENTEEL ONDERZOEK

In hoeverre met behulp van HGMS een selectieve afscheiding van zware metalen uit ruw influent in feite kan worden gerealiseerd, is zonder een uitgebreid fundamenteel onderzoek naar magnetische eigenschappen van de diverse typen slibdeeltjes en naar de wijze waarop deze eigenschappen kunnen worden beïnvloed niet voorspelbaar. Dit is dan ook de reden geweest, dat in het kader van dit beperkte en verkennende onderzoek, conform de oorspronkelijke doelstelling en opzet, gekozen is voor een meer empirische en pragmatische benadering. Op basis van ervaringen die door Smit Nymegen in het algemeen zijn verkregen met de diverse typen magneetsystemen en de ervaringen, die speciaal zijn opgedaan bij het onderzoek naar de magnetische defosfatering van stedelijk afvalwater, is voor dit onderzoek gekozen voor een conventioneel (d.w.z. niet supergeleidend) magneetsysteem met een filtermatrix. Verder is alleen de selectieve afscheiding van zware metalen uit ruw afvalwater onderzocht, eventueel na voorbehandeling met magnetiet.

##### 4.1 Monsternamen

De monsters ruw influent zijn genomen op de RWZI van Tiel (Zuiveringschap Rivierenland). Het slib van deze zuiveringsinrichting had in 1987 voor de metalen koper, lood, cadmium en arseen gehalten die boven de toegestane norm uitkwamen. De gehalten aan zink en nikkel bedroegen meer dan 70% van de norm. Monsters van het ruwe influent werden bij voorkeur genomen na passage door een rooster. Deze monsters werden geautomatiseerd en proportioneel genomen. In enkele gevallen was de voorraad in het monstervat onvoldoende en moesten er handmatig steekmonsters worden genomen. De monsterplaats voor deze steekmonsters was gesitueerd vóór het rooster. De monsters werden gekoeld bewaard en binnen maximaal drie dagen verwerkt.

#### 4 EXPERIMENTEEL ONDERZOEK

In hoeverre met behulp van HGMS een selectieve afscheiding van zware metalen uit ruw influent in feite kan worden gerealiseerd, is zonder een uitgebreid fundamenteel onderzoek naar magnetische eigenschappen van de diverse typen slibdeeltjes en naar de wijze waarop deze eigenschappen kunnen worden beïnvloed niet voorspelbaar. Dit is dan ook de reden geweest, dat in het kader van dit beperkte en verkennende onderzoek, conform de oorspronkelijke doelstelling en opzet, gekozen is voor een meer empirische en pragmatische benadering. Op basis van ervaringen die door Smit Nymegen in het algemeen zijn verkregen met de diverse typen magneetsystemen en de ervaringen, die speciaal zijn opgedaan bij het onderzoek naar de magnetische defosfatering van stedelijk afvalwater, is voor dit onderzoek gekozen voor een conventioneel (d.w.z. niet supergeleidend) magneetsysteem met een filtermatrix. Verder is alleen de selectieve afscheiding van zware metalen uit ruw afvalwater onderzocht, eventueel na voorbehandeling met magnetiet.

##### 4.1 Monsternamen

De monsters ruw influent zijn genomen op de RWZI van Tiel (Zuiverings-schap Rivierenland). Het slib van deze zuiveringsinrichting had in 1987 voor de metalen koper, lood, cadmium en arseen gehalten die boven de toegestane norm uitkwamen. De gehalten aan zink en nikkel bedroegen meer dan 70% van de norm. Monsters van het ruwe influent werden bij voorkeur genomen na passage door een rooster. Deze monsters werden geautomatiseerd en proportioneel genomen. In enkele gevallen was de voorraad in het monstervat onvoldoende en moesten er handmatig steekmonsters worden genomen. De monsterplaats voor deze steekmonsters was gesitueerd vóór de rooster. De monsters werden gekoeld bewaard en binnen maximaal drie dagen verwerkt.

#### 4.2 Voorbereidend onderzoek

Het doel van deze experimenten was enerzijds om na te gaan of een staalwolfilter geschikt was voor behandeling van het ruwe influent, anderzijds om aanwijzingen te verkrijgen omtrent de aanwezigheid van sterk magnetische deeltjes in dit influent.

Experimenten met een staalwolfilter gaven aan, dat dit filter snel verstopt raakte en dus niet kon worden gebruikt in dit onderzoek. Er moest derhalve met een strekmetaalfilter worden gewerkt, hetgeen betekende dat zwak magnetische deeltjes niet zonder voorbehandeling konden worden afgescheiden.

De aanwezigheid van sterk magnetische deeltjes in het influent werd als volgt onderzocht. Het influent werd in een bekeerglas gedurende drie uren magnetisch bezonken, d.w.z. dat de bezinking van eventueel aanwezige magnetische deeltjes werd versneld door een permanente magneet onder het bekeerglas te plaatsen. Vervolgens werd het bekeerglas met het bezonken materiaal vlak boven een magneet gehouden, die op een balans was geplaatst. Indien er sterk magnetische deeltjes op de bodem van het bekeerglas aanwezig waren, dan zou dit tot uiting moeten komen in een schijnbare gewichtsvermindering van de magneet. Een dergelijke gewichtsvermindering werd echter niet waargenomen, zodat geconcludeerd werd, dat er geen groot aantal ferromagnetische deeltjes in het influent aanwezig was. Met deze constatering en de eerder gemaakte keuze voor een strekmetaalfilter werd duidelijk, dat er in elk geval zonder toevoeging van entmateriaal (zoals magnetiet) geen magnetische afscheiding zou kunnen plaats vinden.

#### 4.3 Onderzoek naar effecten van de belangrijkste procesvariabelen

Er werden drie series experimenten uitgevoerd met behulp van een strekmetaalfilter in een magneetopstelling op laboratoriumschaal. Hierbij werd steeds magnetiet (concentratie 1 g/l) als entstof toegevoegd. Om colloïdale deeltjes te kunnen afscheiden werd de invloed van verschillende hoeveelheden en typen coagulatie/flocculatiemiddelen (ijzerchloride en

calciumhydroxyde) onderzocht. Tevens werd voor een betere hechting van de deeltjes aan het magnetiet en voor een betere vlokvorming een anionisch polyelektrolyt (Praestol 2540, concentratie 3 mg/l) toegevoegd.

De selectiviteit waarmee de metalen worden verwijderd uit het ruwe influent wordt beoordeeld op basis van een vergelijking van de verwijderingspercentages van de metalen met die van BZV en CZV. Er moet hier worden opgemerkt, dat de procentuele BZV- en CZV-verwijdering niet zonder meer evenredig is met de procentuele verwijdering van de hoeveelheid slibdeeltjes uit het influent. Aangezien een deel van BZV en CZV in opgeloste vorm aanwezig is, zal de procentuele afname van de hoeveelheid slibdeeltjes hoger zijn dan de gemeten BZV en CZV-verwijderingspercentages. Niet alleen BZV en CZV, maar ook de metalen zijn gedeeltelijk in opgeloste vorm aanwezig, zodat ook de metaalhoeveelheden in het slib met hogere percentages worden gereduceerd dan de in de vloeistoffase gemeten gehalten aangeven. In welke mate de selectiviteit kan worden beoordeeld op basis van een vergelijking van de procentuele metaalverwijdering met de procentuele BZV- en CZV-verwijdering uit de vloeistoffase hangt dus af van de verdeling van de betreffende componenten over opgeloste en niet opgeloste verontreinigingen. Direkte analyses van de metaalgehalten in het slib waren niet mogelijk ten gevolge van de te geringe hoeveelheden slib die per experiment werden verkregen en ten gevolge van de problematische slibverzameling, die inherent was aan de gebruikte laboratoriumopstelling. Bij de interpretatie van de meetresultaten in termen van selectiviteit zal rekening moeten worden gehouden met bovengenoemde beperkingen.

De drie experimentenseries worden hieronder kort besproken.

#### Serie 1

Bij dosering van alleen magnetiet (bij pH 7,1) en polyelektrolyt werden geen of nauwelijks hogere verwijderingspercentages voor de onderzochte metalen (Cd, Cu, Zn) gevonden dan de verwijderingspercentages voor CZV en BZV. Deze percentages lagen voor Cd en Cu tussen 10 en 30%, voor Zn op 44%, voor CZV en BZV op 25 à 30%. Bij dosering van calciumhydroxyde (con-



concentratie 50 mg/l, pH 8,7) en polyelektrolyt bedroegen de verwijderingspercentages voor de metalen tussen 45 en 60%; voor CZV en BZV ca. 37%. Bij de proeven met dosering van ijzerchloride en polyelektrolyt werd een te hoge mate van flocculatie verkregen. De gebruikte ijzerchlorideconcentraties ( $\geq 20$  mg  $\text{Fe}^{3+}/\text{l}$ , pH  $\leq 6,8$ ) zijn hier derhalve te hoog geweest. De verwijderingspercentages waren derhalve zowel voor de metalen als voor BZV en CZV hoog (60 à 70%), zodat van selectieve afscheiding geen sprake kon zijn.

Hoewel er met de dosering van calciumhydroxyde enige mate van selectieve verwijdering van metalen kon worden waargenomen, was voor het verkrijgen van een substantieel effect een vrij grote hoeveelheid kalk nodig (tot pH 10 à 11). De toevoeging van deze grote hoeveelheid kalk en de vereiste neutralisatie achteraf leken dermate onaantrekkelijk, dat verdere experimenten werden uitgevoerd met dosering van ijzerchloride (in lagere concentraties).

### Serie 2

In deze reeks experimenten werd de dosering van ijzerchloride gevarieerd (concentraties van 0 tot 16 mg  $\text{Fe}^{3+}/\text{l}$ ). Uit de resultaten blijkt, dat bij vrij lage doseringen (4 à 8 mg  $\text{Fe}^{3+}/\text{l}$ ) al vrij hoge verwijderingspercentages voor Cu (55%), Zn (58%) en Pb (90%) werden bereikt. De verwijderingspercentages voor BZV en CZV waren 33 en 25%, respectievelijk. Bij deze doseringen werd visueel nog geen vlokvorming waargenomen. Deze waarnemingen wijzen dus op enige mate van selectiviteit.

Behalve de experimenten waarin de ijzerchloride dosering werd gevarieerd, werden ook twee experimenten uitgevoerd bij verschillende pH's (ca. 7 en ca. 5), waarbij geen ijzerchloride maar alleen magnetiet en polyelektrolyt werden gedoseerd. De resultaten van deze experimenten gaven onderling geen significante verschillen te zien.

### Serie 3

In deze serie werd een aantal aanvullende experimenten uitgevoerd met een

influentmonster, dat een duidelijk andere samenstelling had dan het monster uit serie 2. Sterke vlokvorming werd ook zonder magnetiet al bereikt bij nog lagere doseringen van ijzerchloride, waarschijnlijk ten gevolge van de aanwezigheid van (microscopisch zichtbare) vezeltjes. Bij de verdere experimenten werden ijzerchloridedoseringen daarom verlaagd tot concentraties van 1 tot 4 mg  $\text{Fe}^{3+}$ /l. Tevens werd bij enkele experimenten de magnetietdosering verlaagd (tot 50, 125 en 250 mg/l) en werd bij twee experimenten een ander type (sterk gecarboxyleerd) polyelektrolyt extra toegevoegd.

Aangezien er bij de meeste van de experimenten van deze serie doorslag van magnetiet optrad, waarschijnlijk doordat de kleine magnetietkristallen werden afgeschermd door de grote hoeveelheid zwevende stof en door de ijzervlokken, kon er geen uitspraak worden gedaan over de mate van de bereikte selectiviteit voor de verwijdering van metalen. Opvallend was wel het hoge verwijderingspercentage voor nikkel (ca. 65%) ten opzichte van de percentages voor de andere metalen (Cu en Pb ca. 30%, Cd en Zn ca. 50%, As ca. 20%). Ook was de conclusie duidelijk, dat bij dit monster een beperkte mate van flocculatie niet goed mogelijk was, zodat op deze wijze een selectieve afscheiding van metalen niet of nauwelijks kon worden werkstelligd.

## 5 CONCLUSIES

1. Van de twee in beschouwing genomen filtermatrixsystemen (staalwol en strekmetaal) verdient het laatste systeem voor selectieve afscheiding van zware metalen bevattende slibdeeltjes de voorkeur, omdat hierbij - in tegenstelling tot bij een staalwolfilter - geen verstopping optreedt. De consequentie van het kiezen voor strekmetaal als filtermateriaal is, dat zwak magnetische (waaronder paramagnetische) deeltjes zonder voorbehandeling niet zijn af te scheiden uit het ruwe influent.
2. Er is geen bevestiging gevonden, dat de in het ruwe RWZI-influent aanwezige, zware metalen bevattende slibdeeltjes als zodanig magnetisch afscheidbaar zijn. Er zal derhalve gebruik moeten worden gemaakt van hechting van de deeltjes aan entmateriaal (magnetiet) om deze deeltjes met het strekmetaalfilter te kunnen afscheiden.
3. Uit magnetische bezink- en afscheidingsexperimenten zijn aanwijzingen verkregen voor een geringe mate van selectieve afscheiding die kan worden verkregen door toevoeging van magnetiet in combinatie met toevoeging van poly-elektrolyt, ijzerchloride en/of kalk. Voorwaarde voor selectiviteit is een niet volledig doorgevoerde coagulatie/floculatie.
4. Gezien de conclusies onder 1. en 2., de beperkte grootte van de effecten en de gevoeligheid van de vereiste voorbehandeling voor de samenstelling van het afvalwater is de conclusie gewettigd, dat de methode geen perspectief biedt voor het bereiken van het gestelde doel en dat verder onderzoek aan de beschreven toepassing op ruw RWZI-influent vooralsnog niet zinvol is.

6 LITERATUUR

1. Ir. A.K. van den Eijkel, "Selectieve verwijdering van zware metalen uit ruw influent van een rioolwaterzuiveringsinstallatie met behulp van een magneetsysteem", Werkrapport Smit Nymegen, nr. 104-000/6, mei 1989
2. Eikelboom, D.H., "Zware metalen uit zuiveringslib in grond en gewas. Literatuurevaluatie", STORA rapport, juli 1986
3. Anonymus, "Beperking van zware metalen in zuiveringslib door concentrering in een deelstroom", Publikatierreeks Afvalstoffen, nr. 24, Ministerie van VROM, 1986

