

Verwijdering van sporen zware metalen uit water

1. Inleiding

Sporen zware metalen in oppervlaktewater kunnen problemen opleveren bij de drinkwaterbereiding, omdat er geen garantie bestaat dat de verschillende chemische verbindingen, waarin deze metalen in water voorkomen, door de zuivering verwijderd worden.

Om deze reden zijn er aan oppervlaktewater, dat tevens dient voor de drinkwaterbereiding eisen gesteld aan de gehalten van zware metalen (tabel I).

Voor industrieën, die lozen op dit opper-

de huidige omvang van de verontreiniging met zware metalen.

De vermelde maxima liggen in vrijwel alle gevallen boven de normen voor drinkwater. In de praktijk van de drinkwaterbereiding blijkt gelukkig dat diverse zuiverings-trappen de zware metalen vaak verregaand verwijderen. Niettemin is er geen garantie dat de normen voor drinkwater altijd gehaald worden.

In dat geval is feitelijk een additionele zuivering gewenst. Hiertoe worden in dit artikel experimenten met een nieuw adsorbens, MRS, beschreven.

2. Wijze van voorkomen van zware metalen in water

Metaalionen kunnen in water aanwezig zijn in de volgende verbindingen:

- gehydrateerd kation $Me^{++} (H_2O)_n$
- complex anion met anorganische mantel $[Me^{++}X_n]^{n-2}$ bijv. $HgCl_4 =$
- complex ion met organische mantel $Me^{++}org.$ = bijv. gluconaten
- polymeeraanion $— Me — O — Me — OH$



De laatste verbinding is vaak colloïdaal gesuspenseerd. Ook komen colloïdaal gesuspenseerde mengverbindingen van het type c en d voor, terwijl alle genoemde verbindingen ook gebonden aan het rivierslib aanwezig kunnen zijn.

3. Verwijdering van zware metalen uit water

In eerste instantie zullen de aan slib gebonden zware metalen alsmede de in colloïdale of gesuspenseerde vorm voorkomende metalen, weinig problemen opleveren. Immers door bezinking, coagulatie en snelfiltratie zijn zij eenvoudig te verwijderen, zodat wat deze verbindingen betreft een goede kwaliteit drinkwater te verwachten is.

Niettemin komt de problematiek van dit deel der zware metalen weer terug als een bestemming voor eigen slib van het drinkwaterleidingbedrijf gezocht moet worden.

Anders is het gesteld met de in diverse vormen opgeloste zware metalen.

Om deze stoffen te verwijderen is men

aangewezen op de toepassing van ad- en absorptiemiddelen, te weten:

- actieve kolen;
- organische ionenwisselaars;
- anorganische ionenwisselaars en
- poreuze organische polymeren met groot inwendig oppervlak.

Hoewel deze sorptiemiddelen in vele opzichten sterk van elkaar verschillen, zijn de scheidslijnen niet altijd scherp te trekken.

De actieve kolen hebben een zeer groot inwendig oppervlak, soms meer dan 1.000 m²/g, doch ook enige actieve groepen, die met ionen in reactie treden. De ionenwisselaars bezitten een groot aantal kationische of anionische groepen en zijn eveneens poreus met een inwendig oppervlak van droge matrices tot 100 m²/g. In natte en gezwollen toestand is het inwendig oppervlak niet meetbaar. De organische poreuze polymeren ('white carbons') kunnen een inwendig oppervlak tot 800 m²/g bezitten, doch hebben geen specifieke actieve groepen.

Ten aanzien van de verwijdering van zware metalen kan gesteld worden dat de ionenwisselaars de gehydrateerde kationen (type a) in het algemeen goed zullen verwijderen. Indien de ionenwisselaars tevens beschikken over een complexerend vermogen ten aanzien van zware metalen, zgn. selectieve ionenwisselaars, zullen zij in concurrentie kunnen treden met de anorganische en organische mantels, welke de ionen van zware metalen afschermen, zodat ook metaalverbindingen van het type b en c verwijderd kunnen worden.

Sorptiemiddelen met een groot inwendig oppervlak, actieve kolen en poreuze polymeren, kunnen daarentegen metaalverbindingen van het type b, c en d verwijderen, terwijl alle sorptiemiddelen colloïdale en gesuspenseerde metaalverbindingen (type c en d) kunnen verwijderen. Deze deeltjes ter grootte van 0,1 tot 10 μm kunnen op een ionenwisselaar, welke dan als polyelectrolyet fungeert, tot uitvloeking komen.

Van actieve kolen is bekend dat zij diverse metalen kunnen opnemen zoals bismuth, arsen, antimoon, titaan en chroom, een selectie welke doet vermoeden, dat het eerder om anorganische en organische complexen van deze metalen gaat dan om de vrije kationen [1]. De opname van metalen door actieve kool kan gevolgen hebben bij de thermische regeneratie.

De metalen blijven immers als oxyden achter en doen de kool in capaciteit achteruit gaan [2].

Hoewel van overlap sprake is kunnen



DR. G. J. DE JONG
AKZO Zout Chemie Nederland bv Research



E. J. NIJHUIS
AKZO Zout Chemie Nederland bv Research



DR. IR. A. P. MEIJERS
KIWA NV



ING. R. CHR. VAN DER LEER
KIWA NV

vlakwater houdt dit in, dat veelal gezuiverd dient te worden alvorens tot lozing te mogen overgaan.

In tabel II is een overzicht gegeven van

TABEL I - EG-richtlijnen voor oppervlaktewater en voor drinkwater, ten aanzien van enkele zware metalen, mg/m³.

| | Oppervlaktewater (A ₃ I) | Drinkwater |
|---------|-------------------------------------|------------|
| kwik | 1 | 1 |
| lood | 50 | 50 |
| cadmium | 5 | 5 |
| zink | 5000 | 100 |

TABEL II - Gehalten van zware metalen in oppervlaktewater, mg/m³ (Bron: RIWA-jaarverslagen).

| | Maas Eijsden | | | | Waal Ochten | | | |
|---------|--------------|------|------|------|-------------|------|------|------|
| | 1976 | | 1977 | | 1976 | | 1977 | |
| | gem. | max. | gem. | max. | gem. | max. | gem. | max. |
| kwik | 0,3 | 1,5 | 0,6 | 2,8 | 0,5 | 2,6 | 0,4 | 1,5 |
| lood | 27 | 340 | 26 | 100 | 28 | 170 | 21 | 56 |
| cadmium | 2,2 | 23 | 3,2 | 12,6 | 2,9 | 7,3 | 1,9 | 1,4 |
| zink | 446 | 1367 | 530 | 1150 | 200 | 360 | 95 | 170 |

TABEL III - Eigenschappen van het sorptiemiddel MRS.

| | |
|-------------------------|---|
| type | : zwak zuur kation uitwisselend en complexerend sorbens |
| chemische samenstelling | : koolstofhoudend |
| actieve groepen | : OH, COOH, SH |
| fysische vorm | : granules |
| afmetingen | : 0,3 - 1,2 mm |
| drogestofgehalte | : 50 - 60 % |
| capaciteit | : > 2000 meq NaOH/l t.o.v. H-MRS |
| pH-gebied | : 0 - 8 |
| max. temperatuur | : 100 °C |
| oplosbaarheid | : 30 % gaande van pH = 1 tot 8 |

ionenwisselaars en actieve kool elkaar goed aanvullen bij de verwijdering van diverse metaalverbindingen.

1.1. *Het sorptiemiddel MRS*

Zoals reeds gezegd worden in dit geval onder selectieve ionenwisselaars verstaan die ionenwisselaars die een complexerend vermogen bezitten ten aanzien van zware metalen. Ze zijn relatief kostbaar en zullen eerder in aanmerking komen voor de terugwinning van kostbare metalen bij de afvalwaterzuivering dan bij de drinkwaterbereiding.

Bovendien schept de regeneratie van de ionenwisselaar een nieuw afvalstoffenprobleem.

Dit probleem kan ondervangen worden door een goedkoop sorptiemiddel, dat kan worden verbrand. Hiervoor is MRS ('Metal Recovery Sorbent') ontwikkeld. Het sorptiemiddel dat in de experimentele fase verkeert, is vervaardigd volgens een werkwijze beschreven in de EPA 7:2000335 (European Patent Application). Het bevat onder haar zwak zure groepen een groot aantal thiolgroepen, waaraan het een selectiviteit voor zware metalen ontleent, in het bijzonder voor de metalen van de zogenaamde H₂S-groep: kwik, zilver, koper, lood en cadmium. Ook nikkel, cobalt en zink kunnen echter bij de in water heersende pH opgenomen worden. Bismuth, arseen en antimoon worden alleen in zuur milieu gebonden omdat het kation slechts dan als zodanig aanwezig is.

$As(OH)_3 + 3H^+ \rightleftharpoons As^{3+} + 3H_2O$.

1. Proefnemingen

1.1. *Modelproef*

Allereerst werd een modelproef uitgevoerd ter vergelijking van MRS met een actieve kool (kokosnootkool Chemviron SCII*, 0,8-1,6 mm). Hierbij werden een

Dit is een actieve kool, die middelgrote organische stoffen goed adsorbeert. Hier hebben andere bij de drinkwaterbereiding meer gebruikte actieve kolen vaak meer moeite mee.

aantal zware metalen als ionen in concentraties van ≤ 1.000 mg/m³ in leidingwater van Hengelo opgelost.

Het organische stofgehalte van dit water wordt gekarakteriseerd door het permanganaatgetal en bedraagt 1 tot 5 mg/l.

Het elektrisch geleidingsvermogen bedraagt 45 mS/m. (Jaargemiddelde 1977; Gas en Drinkwaterbedrijf Hengelo.)

De MRS werd in een kolom met een beddiepte van 0,75 m aangebracht, tot een totale hoeveelheid van 300 ml. De lineaire doorstroomsnelheid van de modeloplossing werd ingesteld op 7,5 m/h ofwel 10 bedvolumina/h.

De resultaten van dit experiment werden beïnvloed door de precipitatie van een groot deel van het oorspronkelijk gedoseerde chroom en koper vanwege de ingestelde pH van 7.

In tabel IV en V zijn de resultaten van deze modelproeven weergegeven.

Er blijkt uit dat de selectiviteitsvolgorde overeenkomt met de verwachtingen en dat gedurende 3.100 bedvolumina de zware metalen door MRS aanzienlijk beter worden verwijderd dan door de onder deze proefomstandigheden gebruikte actieve kool. Tevens zijn na afloop van de proef de metaalgehalten op het sorptiemiddel bepaald, (zie tabel VI). Het blijkt, dat na 10.000 bedvolumina de MRS-kolom, met uitzondering wellicht voor zink, nog voor geen der metalen verzaagd is.

Wanneer aangenomen wordt dat in de top van de kolom de evenwichtstoestand benaderd is, blijkt de berekende capaciteit >275 meq metaalion/l MRS te bedragen.

4.2. *Praktijkproef*

Na de gunstige resultaten van de modelproef werd besloten een praktijkproef uit te voeren. Dit gebeurde in samenwerkingverband door AKZO en KIWA te Nieuwegein. Het influent wordt nu gevormd door het door bezinking, coagulatie en snelfiltratie voorgezuiverde water uit het Lekkanaal.

Hiervan bedraagt het permanganaatgetal 13 mg/l, de TOC 3,2 mg/l en het gemiddelde geleidingsvermogen 84 mS/m (gemiddelde van 1978; WRK).

De kolom werd nu gevuld met 500 ml MRS* tot een beddiepte van 1 m. De

TABEL VI - Metaalgehalten op MRS na 10.000 bedvolumina.

| | kwik | concentratie in mg koper | lood | cadmium | nikkel | cobalt | zink | chromium* |
|--------------------|------|--------------------------|-------|---------|--------|--------|------|-----------|
| top van de kolom | 6580 | 1800 | 14600 | 2920 | 3970 | 2040 | 1000 | 48 |
| bodem van de kolom | 152 | 37 | 190 | 12 | 14 | 8 | 770 | 0,4 |
| blanco MRS | 1 | 5 | <2 | <0,1 | 5 | <0,5 | 5 | 5 |

* Concentratie in influent 20 mg/m³.

TABEL IV - Doorslag van een aantal zware metalen door een kolom gevuld met MRS** in een modelproef.

| bedvolumina | aanvangsconcentratie, mg/m ³ | | | | | | |
|-------------|---|----------|---------|--------|--------|------|-----|
| | kwik | per lood | cadmium | nikkel | cobalt | zink | |
| | 440 | 34 | 340 | 630 | 820 | 830 | 270 |
| bedvolumina | effluentconcentratie, mg/m ³ | | | | | | |
| | kwik | per lood | cadmium | nikkel | cobalt | zink | |
| 100 | <0,1 | * | <2 | <1 | <4 | <7 | <3 |
| 450 | <0,1 | * | <2 | <1 | <4 | <7 | <3 |
| 750 | <0,1 | * | <2 | <1 | <4 | <7 | <3 |
| 1250 | <0,1 | * | <2 | <1 | <4 | <7 | 13 |
| 1750 | <0,1 | * | <2 | <1 | <4 | <7 | 36 |
| 2450 | <0,1 | * | <2 | <1 | <4 | <7 | 290 |
| 3100 | <0,1 | * | <2 | <1 | <4 | <7 | 11 |
| 3850 | <0,1 | * | <2 | <1 | 7 | 43 | 20 |
| 4600 | 0,3 | * | <2 | <1 | 48 | 132 | — |
| 5350 | 0,2 | 6 | <2 | 5 | 73 | 150 | 66 |
| 6100 | 0,5 | 6 | <2 | 15 | 82 | 139 | 81 |
| 6850 | 0,5 | 6 | <2 | 53 | 75 | 102 | 14 |
| 7650 | 0,4 | 6 | <2 | 66 | 65 | 79 | 392 |
| 8450 | 0,7 | 6 | <2 | 99 | 78 | 93 | 25 |
| 9400 | 0,8 | 11 | 3 | 81 | 80 | 87 | 94 |
| 10050 | 5 | 107 | 3 | 77 | 83 | 94 | 21 |

* Via een te onnauwkeurige methode gemeten.
** 58 % droge stof, capaciteit 76 g Hg/l.

TABEL V - Doorslag van een aantal zware metalen door een kolom gevuld met kokosnoot actieve kool** in een modelproef.

| bedvolumina | aanvangsconcentratie, mg/m ³ | | | | | | |
|-------------|---|----------|---------|--------|--------|------|-----|
| | kwik | per lood | cadmium | nikkel | cobalt | zink | |
| | 480 | 30 | 370 | 610 | 790 | 820 | 250 |
| bedvolumina | effluentconcentratie, mg/m ³ | | | | | | |
| | kwik | per lood | cadmium | nikkel | cobalt | zink | |
| 100 | 0,2 | * | * | 60 | 37 | 72 | 14 |
| 450 | 0,9 | * | * | 79 | 74 | 81 | 31 |
| 750 | 0,2 | * | * | 83 | 80 | 84 | 114 |
| 1250 | 13 | * | 16 | 88 | 91 | 93 | 418 |
| 1750 | 9 | 70 | 36 | 100 | 98 | 96 | 135 |
| 3100 | 12 | 627 | 37 | 91 | 93 | 93 | 121 |

* Via een te onnauwkeurige methode gemeten.
** Chemviron SCII 0,8 - 1,6 mm.

lineaire doorstroomsnelheid bedroeg 10 m/h (10 bedvolumina per uur, ofwel 87360 bedvolumina per jaar). De kolom is in bedrijf geweest van 1 februari 1978 tot 21 februari 1979. Ongeveer om de twee weken moest de kolom wegens te hoge weerstand worden teruggespoeld. Periodiek werden monsters genomen van het influent en het effluent. Deze deelmonsters werden onmiddellijk ingevroren

* 50 % droge stof, capaciteit 82 g Hg/l.

TABEL VII - Concentratie van zware metalen in voorgezuiverd Lekwater in 1978, mg/m³.

| | detectie- EG-richtlijn | | | |
|----------|------------------------|-----------|-------|------------|
| | gebied | gemiddeld | grens | drinkwater |
| kwik | < 0,1 | — | 0,1 | 1 |
| lood | < 1,0 | — | 1,0 | 50 |
| koper | 1—6 | 3 | 0,3 | 50 |
| cadmium | < 0,2 | — | 0,1 | 5 |
| nikkel | 3—8 | 5 | 0,5 | 50 |
| cobalt | < 0,6 | — | 0,4 | — |
| zink | 6—18 | 10 | 1,5 | 100 |
| chromium | 1—3 | 2 | 0,4 | 50 |
| tin | < 15 | — | 12 | — |

— niet bepaald

TABEL VIII - Gemiddelde doorslag van enkele metalen door een kolom met MRS 50 in een praktijkproef; snelfiltraat van Lekwater; mg/m³.

| bedvolumina | koper | | nikkel | | zink | |
|-------------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|
| | infl. | effl. | infl. | effl. | infl. | effl. |
| 5—5000 | 3 | 2 | 8 | <2 | 18 | 3 |
| 5000—10000 | 3 | 1 | 4 | <2 | 7 | 3 |
| 10000—13000 | 3 | 2 | 3 | <2 | 9 | 4 |
| 13000—18500 | 3 | 1 | 5 | 3 | 8 | 7 |
| 18500—22000 | 3 | 2 | 4 | 3 | 11 | 10 |
| 22000—35000 | 6 | — | 3 | 4 | 8 | 8 |
| na 92000 | 3 | 2 | 4 | 5 | 6 | 7 |

— niet bepaald

en per drie weken verzameld, gevolgd door analyse van de zware metalen.

De resultaten zijn in de tabellen VII en VIII weergegeven.

In de vierde kolom is de detectiegrens opgegeven, op basis van 3x de grootte van de ruis bij de bepaling met atomaire absorptie. Er is noodzakelijkerwijze gebruik gemaakt van gevoeliger bepalingsmethoden dan bij de modelproef.

De concentreringsmethoden door indamping van de watermonsters of via Al₂O₃ gaven gelijke resultaten te zien.

De concentraties in het voorgezuiverd Lekwater blijken buitengewoon laag te zijn en zelfs ver te liggen onder de EEG-richtlijnen voor drinkwater.

In deze periode zou een nazuivering met bijvoorbeeld MRS niet nodig zijn geweest. Slechts voor enkele metalen is de werking van MRS nu te beoordelen, te weten koper, nikkel en zink (tabel VIII). Koper lijkt het gehele jaar gedeeltelijk verwijderd te worden. Voor nikkel en zink is dit tot 13.000 bedvolumina in redelijke mate het geval.

Ten einde ook wat te kunnen zeggen omtrent de adsorptie van de andere metalen, werd de belading in de top van de kolom na 7 maanden geanalyseerd. Op het eind van de proef na 92.000 bedvolumina werd de kolom in een zevental zones verdeeld, waarna extractie plaatsvond met koningswater. Vervolgens werden de metalen geanalyseerd (tabel IX). Over de gehele kolom is op basis van deze cijfers aan te nemen, dat er van zink,

TABEL IX - Metaalgehalten op MRS-50 na resp. 7 en 12 maanden gebruik in een praktijkproef met snelfiltraat van Lekwater.

| | concentratie in mg metaal/l MRS-50 | | | | | | |
|------------------|------------------------------------|-------|------|---------|--------|--------|----------|
| | kwik | koper | lood | cadmium | nikkel | cobalt | chromium |
| top na 7 maanden | — | 111 | 9 | 5 | 50 | 5 | 15 |
| top na 1 jaar | 14 | 149 | 10 | 5 | 96 | 5 | 24 |
| zone 2 na 1 jaar | 1 | 139 | 8 | 5 | 94 | 4 | 26 |
| zone 4 na 1 jaar | 6 | 105 | 5 | 5 | 81 | 4 | 25 |
| zone 6 na 1 jaar | 12 | 95 | 5 | 5 | 72 | 4 | 23 |
| bodem na 1 jaar | 4 | 80 | 3 | 4 | 69 | 3 | 25 |
| blanco MRS | 1 | 5 | <2 | < 0,1 | 5 | <0,5 | 5 |

— niet bepaald

koper, nikkel en chromium respectievelijk ongeveer 200, 100, 80 en 25 mg/l MRS aanwezig is. Deze zijn uit 92.000 bedvolumina met gemiddelde gehalten van respectievelijk 10, 3, 5 en 2 mg/m³ geëxtraheerd, zodat er maximaal respectievelijk 460, 138, 230 en 92 mg opgenomen had kunnen worden.

De sorptiepercentages voor koper, zink, nikkel en chromium bedragen aldus 22, 36, 17 en 14. De selectiviteit van koper wordt hier dus wel bevestigd.

Alle metalen sloegen echter op het eind van de proef in hoge mate door, ook die metalen die gezien de modelproef en volgens de theorie goed geadsorbeerd behoren te worden, namelijk kwik, lood en koper.

De onregelmatige verdeling van kwik in de kolom is ook aangetroffen bij de ionenwisselaar Imac TMR, welke voor de verwijdering van kwik uit afvalwater wordt toegepast.

Dit kan toegeschreven worden aan de reductie van mercuri-ionen tot metallisch kwik, dat zich blijkbaar verplaatst over de kolom. Over de gehele kolom zou 5 tot 19 mg Hg/l MRS gesorbeerd kunnen zijn, hetgeen bij 92.000 bedvolumina globaal neerkomt op 0,08 mg/m³ water, dus juist onder de detectielimiet. Kwik zou dus wel goed geadsorbeerd kunnen zijn gedurende lange tijd; hetgeen eveneens geldt voor lood gezien de gehalten in de MRS-kolom. Het geval van cadmium ligt minder duidelijk, daar het teruggerekende gemiddelde in het influent 0,05 mg/m³ zou bedragen, hetgeen ruim onder de detectiegrens ligt.

5. Conclusies

De goede verwachtingen, die de modelproef met metaal-ionen bij relatief hoge concentraties oproep, werden bij de praktijkproef slechts in geringe mate bevestigd. Volgens berekeningen zouden kwik en lood vermoedelijk goed teruggehouden zijn, dit is echter voor de gemeten metalen koper, nikkel en zink slechts voor enkele maanden het geval. De relatief lage sorptie van de zware

metalen kan geweten worden aan de zeer lage influentconcentratie (0,3 x 10⁻³ meq/l) en mogelijk de wijze van voorkomen van de metalen. Onder deze condities zullen andere kationen, totaal 7,3 meq/l [Lek 1977] mogelijk concurrerend werken.

Gezien de ervaringen uit de modelproef mag echter verwacht worden, dat plotseling hogere concentraties goed afgevangen worden, zodat dit sorptiemiddel 'stand by' waardevol kan zijn bij de drinkwaterbereiding. Een groter toepassingsgebied ligt echter vermoedelijk bij de zuivering van afvalwater, alwaar de aanvangsconcentraties aanzienlijk hoger kunnen liggen.

Literatuur

1. Sigworth, E. A. and Smith, S. B. *Adsorption of Inorganic Compounds by Activated Carbon*. Water Technology, Quality 386 AWWA Journal, June 1972.
2. Pascal, B. de John. *Factors to consider when selecting Granular Activated Carbons for Waste Water Treatment*. Eng. Bull Purdue Univ. 1974 1.

