

PUBLIKATIE

MOGELIJKHEDEN VOOR DE
VERWERKING VAN VERONTREINIGDE
ONDERWATERBODEMS



postbus 342
7300 AH apeldoorn

bezoekadres
laan van westenenk 501

telex 36395 tnoap
telefoon 055 - 77 33 44

Dr. ir. W.J.Th. van Gemert*
Ing. H.J. van Veen*
Ir. J.H.O. Hazewinkel**

Ref. nr. : 85-010878
Dossiernr. : 8722-10318
Datum : november 1985
P

Trefwoorden :

- onderwaterbodem
- reiniging
- hydrocyclonen

- * Hoofdgroep Maatschappelijke
Technologie TNO
- ** Ministerie van Volkshuisvesting
Ruimtelijke Ordening en
Milieubeheer.

Bestemd voor publikatie in I²P

„Niets uit deze uitgave mag worden
vermenigvuldigd en/of openbaar
gemaakt door middel van druk, foto-
copie, microfilm of op welke andere
wijze dan ook, zonder voorafgaande
toestemming van TNO.”

Indien dit rapport in opdracht werd
uitgebracht, wordt voor de rechten
en verplichtingen van opdracht-
gever en opdrachtnemer verwezen
naar de „Algemene Voorwaarden
voor Onderzoeks- en Ontwikke-
lingsopdrachten aan TNO, 1979”
dan wel de desbetreffende terzake
tussen partijen gesloten overeen-
komst.

© 1985, TNO, 's-Gravenhage

INHOUDSOPGAVE	<u>blz.</u>
SAMENVATTING	3
1. INLEIDING	4
2. KENMERKEN VAN VERONTREINIGDE ONDERWATERBODEMS	5
3. VERWERKING VAN BAGGERSLIB	7
4. HET UITGEVOERDE ONDERZOEK EN DE RESULTATEN	9
5. VERDERE ONTWIKKELINGEN	13
6. LITERATUUR	14
2 SCHEMA'S	
1 FIGUUR	
6 TABELLEN	

SAMENVATTING

Aan de hand van experimenten is door TNO een verwerkingsroute voor verontreinigde onderwaterbodems ontwikkeld. Deze route bestaat uit een eerste stap waarbij een relatief schone fractie uit het sediment wordt afgescheiden met behulp van hydrocyclonen. In de tweede stap wordt de resterende verontreinigde fractie gereinigd, voor wat betreft de zware metalen via zuurloging en ionenwisseling, voor wat betreft de organische verontreinigingen via solvent extractie. Na de verwerking resteert een concentraat van de verontreinigingen dat ten hoogste enkele procenten van het oorspronkelijke volume omvat.

1. INLEIDING

Onderwaterbodems (sedimenten uit watergangen) kunnen verontreinigd zijn door lozingen, die op het water plaatsvinden of hebben plaatsgevonden. Bekende verontreinigingen zijn zware metalen en organische stoffen. In vele gevallen is het verontreinigingsniveau dermate hoog dat het sediment na baggeren niet zonder meer kan worden afgevoerd.

Wellicht de grootste hoeveelheid verontreinigd baggerslib in Nederland is afkomstig uit het Rotterdamse havengebied. In opdracht van de Ministeries van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer en Verkeer en Waterstaat is door TNO een onderzoek uitgevoerd naar de mogelijkheden dit baggerslib te verwerken.

Dit onderzoek omvatte een inventarisatie en selectie van mogelijk toepasbare verwerkingstechnieken voor baggerslib.

In deze publikatie worden de belangrijkste resultaten van het onderzoek vermeld en wordt aangegeven welke verdere ontwikkelingen zijn gestart.

2. KENMERKEN VAN VERONTREINIGDE ONDERWATERBODEMS

Onderwaterbodems bestaan in het algemeen uit fijn materiaal. Afhankelijk van de omstandigheden varieert de minerale fractie $< 16 \mu\text{m}$ van 10 tot 80%. De fractie $> 210 \mu\text{m}$ is doorgaans niet groter dan enkele procenten. De meest voorkomende verontreinigingen zijn verbindingen van nonferrometalen (Zn, Cd, Cr, Pb, Hg) en organische verbindingen (olie, polycyclische aromatische koolwaterstoffen, organische chloorverbindingen). De metalen zijn meestal aanwezig als sulfiden en carbonaten, of complex gebonden in het aanwezige organische materiaal, of gebonden aan de mineralen.

Uit analyses aan zeeffracties blijkt dat vooral de metaalverbindingen maar ook organische verontreinigingen in hogere concentraties aanwezig zijn in de fijne zeeffracties ($< 20 \mu\text{m}$). Organische verontreinigingen zijn vaak ook in verhoogde concentraties aanwezig in de grove fractie ($> 210 \mu\text{m}$). Soms zijn de verontreinigingen als deeltjes in het sediment terecht gekomen. In die gevallen zijn de verontreinigingen in een specifieke vorm aanwezig. Een algemeen beeld van de kenmerken van sediment dat op deze manier is verontreinigd is uiteraard niet te geven.

Voor zowel de organische verontreinigingen als de zware metalen in sediment kan worden gesteld dat alvorens de deeltjes zich als sediment hebben afgezet er een intensief extractieproces met water heeft plaatsgevonden. De binding aan sediment is daardoor hecht en zal derhalve niet zo gauw door een op water gebaseerd proces worden verbroken. Er heeft zich een evenwicht (verdeling verontreiniging tussen de vaste- en de waterfase) ingesteld dat sterk in de richting van de vaste fase ligt.

Verwijdering van verontreinigd sediment vindt in het algemeen plaats door baggeren. Het aldus verkregen baggerslib heeft een viertal kenmerken die van belang zijn bij de verwerking van het slib:

1. Baggerslib bevat veel water (gemiddeld ongeveer 75% water).
2. Baggerslib bevat een relatief hoog gehalte aan fijn mineraal materiaal (fractie $< 16 \mu\text{m}$ is tussen 10 en 80%).

3. De verontreinigingen zijn in hoge concentraties aanwezig in de
fijne deeltjes.
4. De binding van verontreiniging aan slib is zeer hecht.

3. VERWERKING VAN BAGGERSLIB

In Nederland worden diverse afvalstoffen geproduceerd met uiteenlopende hoeveelheden, omvang en verontreinigingsniveau's. Een aantal van deze afvalstoffen heeft een grote omvang en is relatief laag verontreinigd (bulkafvalstoffen). Een mogelijke verwerkingsroute van dit type afval is weergegeven in schema 1.

Volgens deze route worden de verontreinigingen eerst met een goedkope grootschalige techniek (een bulktechniek) geconcentreerd (tot ca. fl. 10,- per ton slib). De geconcentreerde deelstroom wordt vervolgens eventueel gereinigd met een duurdere reinigingstechniek (wellicht tot fl. 200,- per ton slib). Consequentie van deze route is dat niet de gehele afvalstroom met vrij dure technieken gereinigd hoeft te worden.

Het uitgevoerde onderzoek was er op gericht een verwerkingsroute voor baggerslib te verkrijgen volgens dit principe. Dit heeft geresulteerd tot de route zoals die geschetst is in schema 2.

Als grootschalige scheidingstechniek wordt in schema 2 hydrocyclonage genoemd. Dit is een techniek waarmee onder andere deeltjes in een suspensie gescheiden kunnen worden naar grootte, waarbij zeer grote capaciteiten haalbaar zijn. Een voorbeeld van een recent ontwikkelde milieutechnologische toepassing van hydrocyclonage is de verwerking van zinkhoudend hoogovengasstof [1]. Hydrocyclonage is een techniek:

1. Die toepasbaar is voor suspensies met een droge stofgehalte tot 30%.
2. Waarmee kleine deeltjes afgescheiden kunnen worden (scheidingsdiameter $> 5 \mu\text{m}$).
3. Waarmee door de afscheiding van kleine deeltjes de verontreinigingen in baggerslib geconcentreerd worden in een deelstroom (de fijne fractie).

Als bulktechniek voor de concentrering van de verontreinigingen in baggerslib is hydrocyclonage een daardoor geschikte techniek omdat deze aansluit op de eerste drie van de eerder genoemde kenmerken van baggerslib.

De deelstroom met de fijne deeltjes kan volgens schema 2 eventueel verder gereinigd worden. In het geval de verontreinigingen zware metalen zijn, kunnen deze gemobiliseerd worden uit het slib via zuurextractie en vervolgens verwijderd met een ionenwisselaar. Voor de verwijdering van organische verontreinigingen uit de fijne fractie lijkt extractie met een oplosmiddel mogelijk.

De hier beschreven reinigingsmethoden voor de fijne deeltjes is nog maar summier onderzocht. Toepassing hiervan is op korte termijn dan ook niet te verwachten. Als voorlopig alternatief voor de reiniging van de fijne fractie is beperking van het volume van deze fractie via ontwatering. Mechanische ontwatering is een techniek die reeds voor vele afvalslibben wordt toegepast. Voor de ontwatering van baggerslib moet de juiste keuze van de ontwateringsmethode nog door onderzoek worden bepaald.

4. HET UITGEVOERDE ONDERZOEK EN DE RESULTATEN

Het tot nu toe uitgevoerde onderzoek omvatte in eerste instantie een inventarisatie en selectie van mogelijk toepasbare concentrerings- en reinigingstechnieken [2]. Een van de belangrijkste conclusies is dat hydrocyclonage een voor baggerslib geschikte concentreringstechniek is. In tweede instantie is onderzoek uitgevoerd dat was gericht op de reiniging van de deelstroom na hydrocyclonage die de fijne fractie bevat [3].

Het onderzoek is voor wat betreft het experimentele gedeelte uitgevoerd aan de hand van monsters die zijn genomen op diverse lokaties in het Rotterdamse havengebied. Deze monsters worden in deze publicatie modelslibben genoemd. In tabel 1 zijn de gehalten van de belangrijkste verontreinigingen in de slibben gegeven. Modelslib 1 is een klasse-drie slib. De modelslibben 2, 3 en 4 zijn klasse-vier slibben. Een omschrijving van de klasse-indeling wordt gegeven in schema 3 [4].

Het experimentele onderzoek, waarvan hier de belangrijkste resultaten worden vermeld heeft een oriënterend karakter. De vermelde proefomstandigheden en resultaten zijn daarom vrijwel zeker niet optimaal.

Hierna wordt in het kort aandacht besteed aan achtereenvolgens

- hydrocyclonage
- zuurextractie en ionenwisseling
- solvent extractie
- ontwatering.

Hydrocyclonage

Door de centrifugale krachten, veroorzaakt door de tangentiële stroming in een hydrocycloon, worden deeltjes met een grotere dichtheid dan de vloeistof naar de buitenwand van de hydrocycloon en bovendien langs deze wand naar beneden getransporteerd (zie figuur 1). Deze deeltjes worden aan de onderzijde van de cycloon door de zogenaamde apex-opening afgevoerd met een klein deel van de vloeistof. Omdat de verblijftijd in de cycloon beperkt is worden de deeltjes, naarmate zij kleiner worden, steeds slechter afgescheiden.

De in de voeding aanwezige kleine deeltjes gaan grotendeels met de stroming in het hart van de cycloon mee naar boven en verlaten deze met het grootste deel van de vloeistof via de vortex-zoeker.

De deelstroom die de hydrocycloon via de apex-opening verlaat wordt onderloop genoemd, en die via de vortex-zoeker de bovenloop.

De hydrocycloonexperimenten aan de modelslibben zijn uitgevoerd met een hydrocycloon met een inwendige diameter van het cilindrische gedeelte van 3 cm. De capaciteit van deze hydrocycloon is ongeveer $1 \text{ m}^3/\text{h}$ bij een invoerdruk van 2,5 bar. Bij een droge-stofgehalte van de invoer van ca. 15 gew.% en van de onderloop van ca. 65 gew.% is voor de modelslibben gebleken dat het droge-stofgehalte van de bovenloop ca. 10 gew.% is.

In tabel 2 zijn de resultaten vermeld voor wat betreft de verdeling van de droge stof. Hierbij wordt per modelslib aangegeven welk deel van de droge stof in de invoer als onderloop (grove schone fractie) wordt afgescheiden. Uit de tabel blijkt dat de onderloop 50 tot 60 gew.% van de hoeveelheid droge stof in de invoer omvat.

Uit aanvullende experimenten aan onderwaterbodems buiten "het Rotterdamse" is gebleken dat in vele gevallen de grove fractie aanmerkelijk groter kan zijn, zelfs tot 90 gew.% van de invoer.

In tabel 3 zijn de concentraties van de verontreinigingen in de bovenloop en onderloop gegeven. Uit deze tabel en tabel 1 blijkt dat afgezien van Cu in modelslib 3, alle verontreinigingsconcentraties in de onderloop aanzienlijk lager zijn dan in het oorspronkelijke slib. De onderloop kan beschouwd worden als een relatief schone deelstroom, de bovenloop als de deelstroom waarin de verontreinigingen zijn geconcentreerd. Een mogelijke oorzaak voor het afwijkende gedrag van Cu in modelslib 3 is de wijze waarop deze verontreiniging is ontstaan. Dit modelslib is afkomstig uit een haven waaraan een scheepswerf gelegen is en waarschijnlijk is het koper hier afkomstig van verfresten.

Zuurextractie en ionenwisseling

De mogelijke reiniging van de bovenloop van modelslib 1 door zuur-extractie en ionenwisseling is onderzocht. Door pH-verlaging kunnen metalen worden gemobiliseerd. Indien in de vloeibare fase de chlorideconcentratie voldoende hoog is zijn metalen als Cd, Zn en Cu geneigd als negatief geladen chloridecomplexen (CdCl_4^{2-} , ZnCl_4^{2-} , CuCl_4^{2-}) in oplossing te gaan. In deze vorm kunnen de metalen worden geïmmobiliseerd op een sterkbasische anionwisselaar die zelf in de chloridevorm staat. Een anionwisselaar heeft de voorkeur boven een kationwisselaar omdat deze ongevoelig is voor het grote aanbod aan calciumionen in oplossing.

Bij voldoende lage concentraties aan chloride zijn de genoemde chloridecomplexen niet stabiel en gaan de metaalionen over in de kationvorm (Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}). Om deze reden kan de eenmaal beladen anionwisselaar worden geregenereerd door wassen met water. Na deze behandeling kan de ionenwisselaar in principe opnieuw worden ingezet.

Omdat een scheiding vast-vloeibaar voor fijne fracties van baggerslib in de praktijk moeilijk uitvoerbaar is wordt ernaar gestreefd dat de ionenwisselaarhars rechtstreeks in contact wordt gebracht met de suspensie.

Scheiding van suspensie en ionenwisselaarhars is in dit geval (suspensie met zeer fijne deeltjes) mogelijk door zeven. Een andere mogelijkheid is het behandelen van de suspensie met ionenwisselaar in een fluid-bedkolom [5].

Uit het onderzoek is gebleken dat het effect van de zuurextractie sterk wordt beïnvloed door beluchting van de bovenloop. Extractie alleen, heeft nauwelijks effect, zelfs bij $\text{pH} = 1$. Door de suspensie te beluchten verbetert het extractieresultaat, waarschijnlijk als gevolg van oxidatie, aanzienlijk. Een min of meer optimaal resultaat is bereikt door de bovenloop te beluchten bij $\text{pH} = 4$ en vervolgens te extraheren bij $\text{pH} = 3$. Na de extractie is een ionenwisselaar aan de suspensie toegevoegd (DOWEX - 1 - X 8 in de chloridevorm).

In tabel 4 zijn de belangrijkste resultaten van de experimenten met extractie en ionenwisseling vermeld. Uit de tabel blijkt dat cadmium

voor ruim 90%, zink voor ca. 80% en koper niet wordt verwijderd uit de bovenloop van modelslib 1 door zuurextractie en ionenwisseling. Het restgehalte aan cadmium bedraagt ongeveer 1 mg/kg droge stof. Het gehalte aan cadmium in de vloeistoffase na ionenwisseling bedraagt 0,05 mg/l.

Solvent extractie

Voor de verwijdering van organische verontreinigingen uit de bovenloop na hydrocyclonage lijkt solvent extractie een geschikte techniek. De bovenloop is een suspensie met een droge-stofgehalte van ca. 10 gew.%. Vanwege de fijnheid van de deeltjes is deze suspensie eenvoudig te extraheren met een geschikt oplosmiddel.

Bij de experimenten zijn na één extractiestap in een geroerd vat het oplosmiddel en de gesuspendeerde deeltjes gescheiden met een centrifuge. De experimenten zijn uitgevoerd aan het tweede monster van modelslib 4 (zie tabel 1). Omdat de belangrijkste verontreiniging in dit slib minerale olie is, is als oplosmiddel een gasolie toegepast. In tabel 5 zijn de belangrijkste resultaten vermeld van experimenten waarbij de gasoliedosering 0,5 kg gasolie per kg droge stof is.

Uit de tabel blijkt dat door een één-extractiestap reeds ca. 80% van de minerale olie in de bovenloop wordt verwijderd.

Ontwatering

Via een aantal laboratoriumtests is de ontwatering van de fijne fractie na hydrocyclonage onderzocht. In het algemeen is gebleken dat deze tests goed vertaalbaar zijn naar ontwatering op praktijkschaal. In tabel 6 zijn daarvan de belangrijkste resultaten vermeld. Hieruit blijkt dat het droge-stofgehalte na ontwatering uiteenloopt van ca. 30 tot 45 gew.%, afhankelijk van type modelslib, waarbij de methode van ontwatering nauwelijks van invloed is.

5. VERDERE ONTWIKKELINGEN

Door Baan Hofman B.V., werkmaatschappij van Verenigde Bedrijven de Groot N.V. en de hoofdgroep Maatschappelijke Technologie TNO is een voorstel ingediend bij het ministerie van VROM voor onderzoek dat moet leiden tot een verwerkingsinstallatie van verontreinigde onderwaterbodems. Deze procesgeïntegreerde installatie omvat hydrocyclonage en ontwatering van de fijne fractie. Indien reinigingstechnieken voor de fijne fractie operationeel zijn, zullen deze waarschijnlijk ook geïntegreerd worden in deze verwerkingsinstallatie.

Daarnaast is onderzoek in voorbereiding dat betreft de reiniging van verontreinigde onderwaterbodems, in het bijzonder de fijne fractie. Dit onderzoek zal worden uitgevoerd door MT-TNO in opdracht van de Dienst Binnenwateren/RIZA van Rijkswaterstaat.

6. LITERATUUR

- [1] C.P. Heijwegen, W. Kat;
Verwerking van zinkhoudend hoogovengasstof
Procestechniek 40 (1985), nr.3

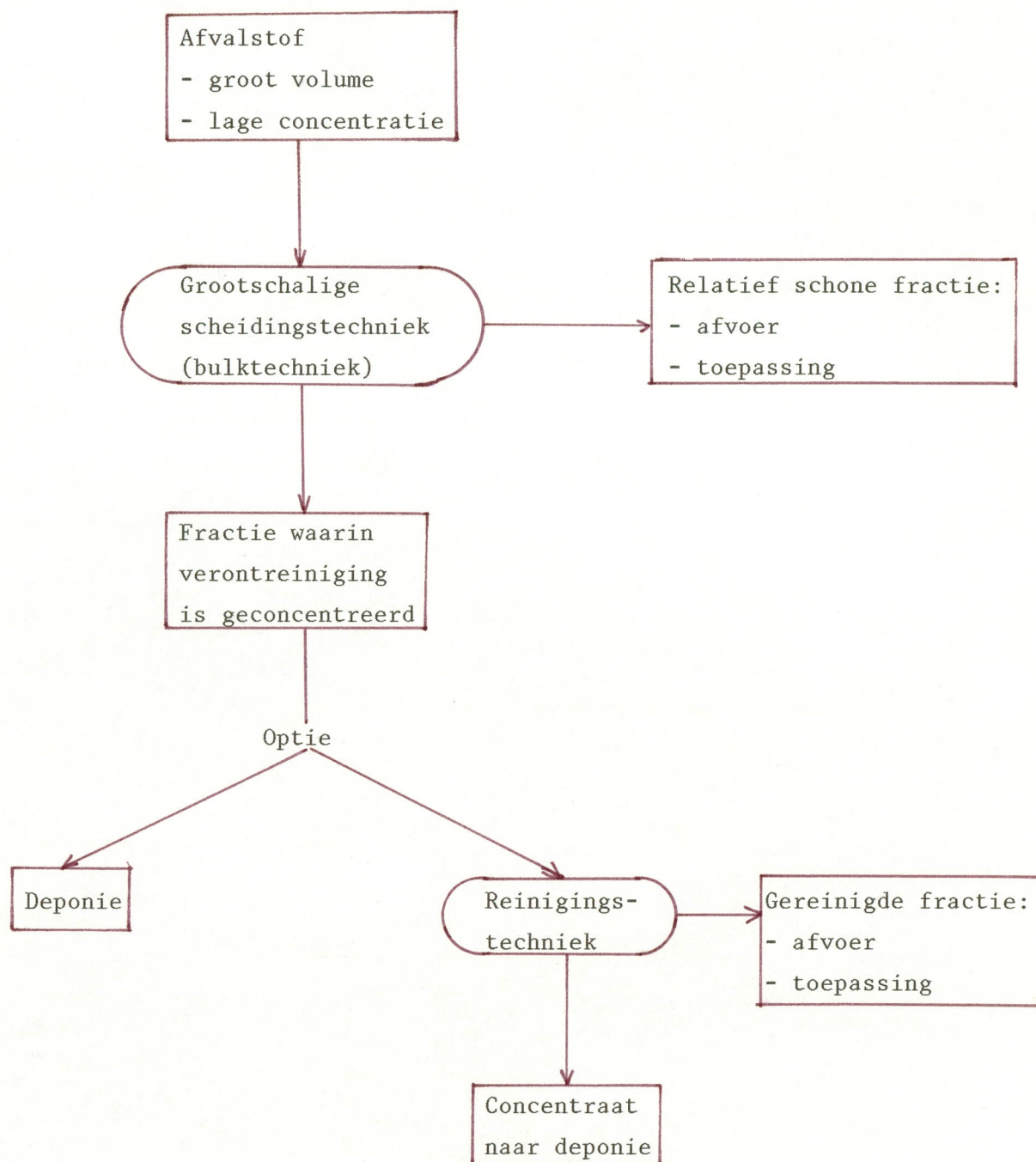
- [2] Gemert, W.J.Th. van, H.M. van der Laan, H.J. van Veen;
Onderzoek reiniging baggerslib
TNO-rapport april 1984
Ref.nr. 84-02613, Dossiernr. 8722-10765.

- [3] Annokkée, G.J., W.J.Th. van Gemert, H.J. van Veen;
Reiniging van baggerslib en deelstromen na hydrocyclonage
van baggerslib
TNO-rapport mei 1985
Ref.nr. 85-05513, Dossiernr. 8722-13184

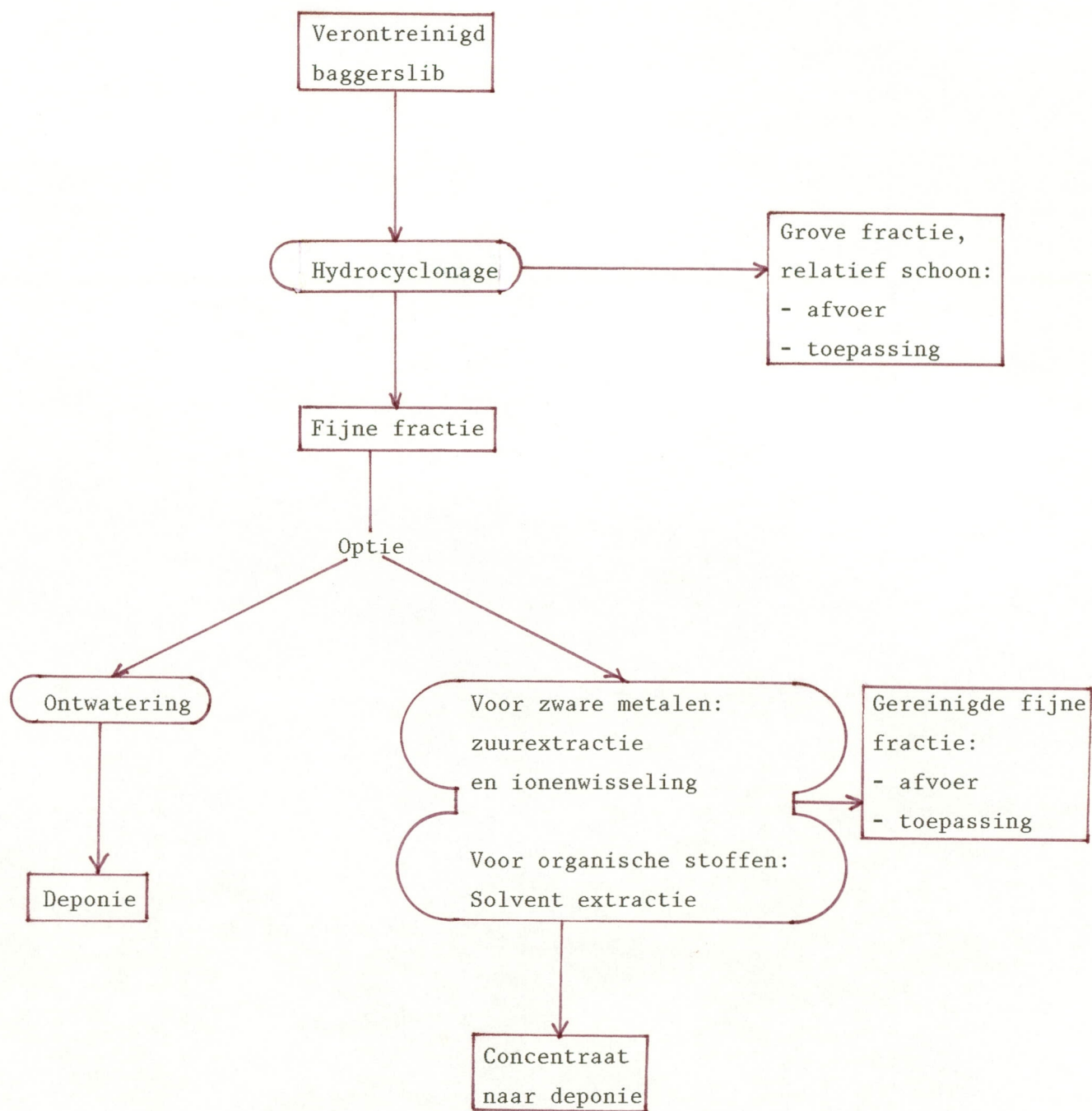
- [4] Rotterdam havenslib, een uitgave van Dienst van Gemeentewerken
Rotterdam, Bureau Voorlichting en Public Relations, augustus 1983.

- [5] A. Buijs, J.A. Wesselingh;
Ionenwisseling in een fluid-bedkolom met gatenschotels
Polytechnisch Tijdschrift/Procestechniek 36 (1981) nr. 2.

- [6] Milieu-aspecten onderhoudsbaggerspecie Gemeentewerken Rotterdam,
code nr. 110.10-R8424, november 1984.



Schema 1 Principe van een verwerkingsroute voor bulkafvalstoffen.



Schema 2 Principe van een verwerkingsroute voor verontreinigde baggerslib.

Schema 3: Klasse indeling verontreinigd baggerslib [3]

Klasse 1:

licht verontreinigd slib, afkomstig uit het westelijk havengebied en vooral bestaande uit door de zee aangevoerd sediment;

Klasse 2:

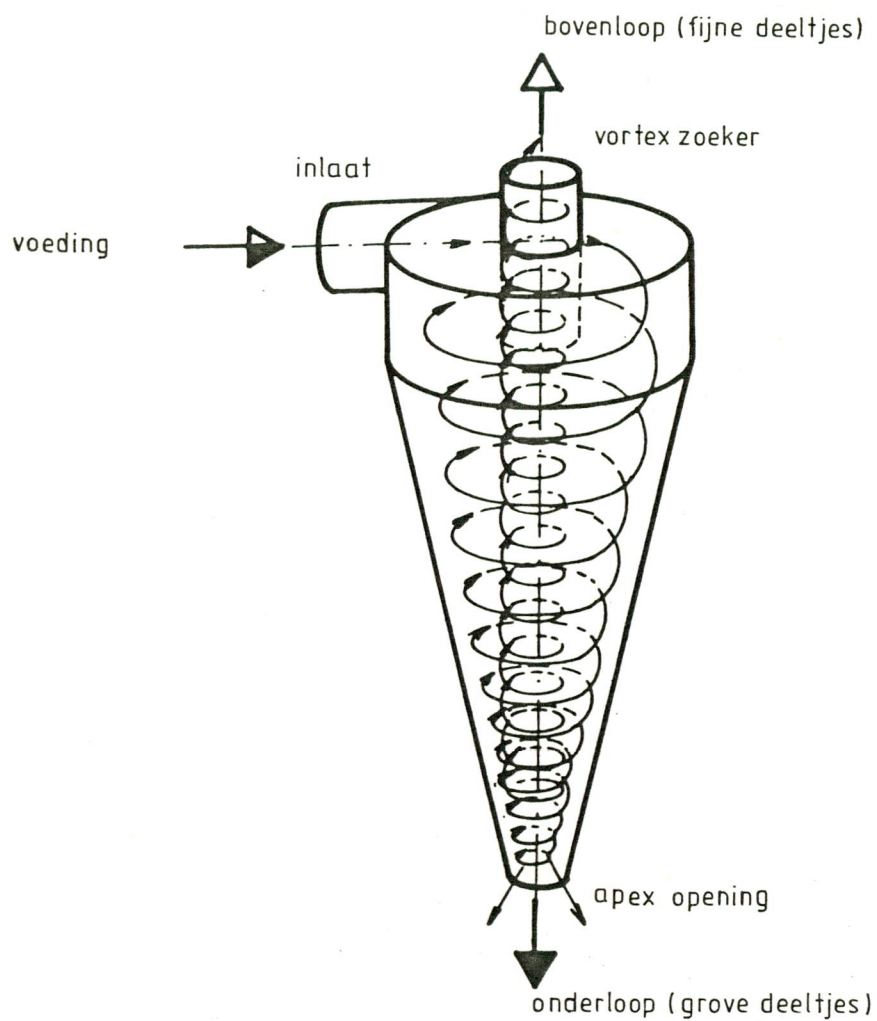
matig verontreinigd slib, afkomstig uit het middenhavengebied.

Klasse 3:

verontreinigd slib, afkomstig uit het oostelijk havengebied en vooral bestaande uit door de rivier aangevoerd slib;

Klasse 4:

sterk verontreinigd slib, plaatselijk aanwezig in enkele havens als gevolg van lokale lozingen van afvalstoffen in het water.



Figuur 1 De stroming in een hydrocycloon

TABEL 1 Concentraties van verontreinigingen in de baggerslibben

	gehaltes in mg/kg droge stof								
	Cd	Hg	Pb	Cu	Cr	Zn	olie	PAK*	EOCl**
modelslib 1	8	-	-	96	-	645	-	-	-
modelslib 2	6	25	120	-	100	410	-	-	50
modelslib 3	15	-	225	680	180	830	-	8	-
modelslib 4	9	-	-	-	-	-	47000	127	450
idem***	-	-	-	-	-	-	35000	-	-

- is niet geanalyseerd

* PAK zijn de zes van Borneff [6]

PAK = polycyclische aromatische koolwaterstoffen

** EOCl = extraheerbare organische chloorverbindingen

*** Modelslib 4 is tweemaal bemonsterd en geanalyseerd.

TABEL 2 Verdeling van de droge stof bij hydrocyclonage van de baggerslibben

Gedeelte van de droge stof uit de invoer dat met de onderloop wordt afgevoerd (gew.%)	
modelslib 1	53
modelslib 2	61
modelslib 3	54
modelslib 4	53

TABEL 3 Concentraties van verontreiniging in bovenloop en onderloop bij hydrocyclonage van de baggerslibben

type veront- reiniging	concentraties van verontreiniging in mg/kg droge stof							
	bovenloop van modelslib				onderloop van modelslib			
	1	2	3	4	1	2	3	4
Cd	17	15	21	19	2	2	4	2
Hg	-	55	-	-	-	8	-	-
Pb	-	260	290	-	-	41	135	-
Cu	220	-	280	-	41	-	920	-
Cr	-	216	280	-	-	27	85	-
Zn	1300	940	1190	-	230	140	470	-
olie	-	-	-	75000	-	-	-	5000
PAK*	-	-	-	228	-	-	8	20
EOCl	-	81	-	480	-	8	-	25

- is niet bepaald

* PAK zijn zes van Borneff [6]

TABEL 4 Resultaten zuurextractie (pH = 3) en ionenwisseling van bovenloop na hydrocyclonage van modelslib 1

	concentraties van metalen in de vaste fase in mg/kg droge stof		
	Cd	Cu	Zn
oorspronkelijk slib	17	220	1300
na beluchting en zuurextractie	5	220	600
na beluchting, zuurextractie en ionenwisseling	1	220	260

TABEL 5 Resultaten van solvent extractie van de bovenloop na hydrocyclonage van modelslib 4

	Oorspronkelijk slib	Onderloop na hydrocyclonage	Bovenloop na hydrocyclonage	Bovenloop na solvent extractie
oliegehalte mg/kg droge stof	35000	5000	51000	11500
deel van de droge stof in gew.%	100	53	47	47

TABEL 6 Resultaten van ontwatering van de bovenloop na hydrocyclonage van de modelslibben

modelslib	droge stofgehalte gew.% na ontwateren via	
	filtreren	centrifugeren
1	32	33
2	39	36
3	37	37
4	44	39

Voorafgaande aan de ontwatering is het slib geconditioneerd met FeCl_3 en polyelektroliet.