

## Zwavelverbindingen in de milieu(bio)technologie; een last of een lust?

Door de Technische Commissie Anaërobie (TCA) van de Nederlandse Vereniging voor Waterbeheer (NVA) werd op 3 en 4 november 1994 een workshop georganiseerd over de verschillende aspecten van de zwavelkringloop. Hierbij werd ingegaan op de chemie van zwavel alsmede de microbiologie en de toepassingen hiervan in de milieu(bio)-technologie.

Vooruitlopend hierop werd door *mr. V. G. Keizer* (VROM, Directie Lucht en Energie) in het kort de problematiek en beleidsaspecten van verzuring en stank geschetst. De verzurende depositie bedroeg in 1992 in Nederland ruim 4.000 zuurequivalenten per hectare per jaar. Hiervan is circa 30% afkomstig van  $\text{SO}_2$  en 47% van  $\text{NH}_3$ . Een afname tot 2400 zuurequivalenten per hectare per jaar moet in het jaar 2000 gerealiseerd zijn. Voor ammoniak moet het mestbeleid een belangrijke bijdrage aan deze reductiedoelstelling leveren. De verzurende depositie van  $\text{SO}_2$  is voor bijna driekwart afkomstig van buitenlandse bronnen. Voor de afname van de binnenlandse zwevelemisatie moet door onder andere een stapsgewijze verlaging van het maximale zwavelgehalte van brandstof, emissiebeperking bij raffinage, brandstofbesparing en rookgasontzwaveling in het jaar 2000 een reductie van 80-85% ten opzichte van 1980 gerealiseerd worden. Voor stank is als doelstelling voor het jaar 2000 een vermindering van de stankoverlast tot maximaal 12% door stankgeïmplementeerde Nederlanders vastgesteld. In aanvulling hierop wordt een bovengrens van 10 geureenheden per  $\text{m}^3$  gehanteerd en moeten de emissies voldoen aan het ALARA-principe (as low as reasonable achievable).

*Prof. dr. R. Stuedel* (Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Technische Universität Berlin) lichtte de chemie van zwavel toe.

Elementaire zwavel kan voorkomen in vele kristalstructuren en ringvormen, variërend van  $\text{S}_6$  tot  $\text{S}_{20}$ . Ook zijn polymeren in de vorm van lange helices bekend. Zwavelketens komen tevens voor in de vorm van polysulfanen (organische polysulfides;  $\text{R-S}_n\text{-R}_1$   $n = 1-25$ ). Natuurlijke polysulfanen met 3 of 4 S-atomen worden in een aantal organismen waaronder schimmels aangetroffen. Daarnaast is er sprake van cyclische polysulfanen. Andere oligomere vormen van zwavel zijn de anorganische polysulfides, die snel geoxydeerd kunnen worden tot thiosulfaat en zwavel, en de polythionaten die gevormd kunnen worden uit thiosulfaat.

De eigenschappen van microbiëel geproduceerde zwavel verschillen aanzienlijk van de gangbare zwavelsoorten. In tegenstelling tot het kristallijne elementaire zwavel is bacterieel zwavel hydrofiel en in vloeibare vorm aanwezig. Het bacterieel zwavel heeft ook een lagere dichtheid dan kristallijne zwavel, dat mogelijk een gevolg is van de aanwezigheid van polymeren met oxydegroepen op het oppervlak van de zwaveldeeltjes.

In een voordracht van *prof. dr. J. G. Kuenen* (TUD, vakgroep Microbiologie) getiteld 'Micro-biologie van de zwavelkringloop: sulfide-oxydatie' werd ingegaan op de ecofysiologie van de kleurloze zwavelbacteriën. Deze zijn in staat tot sulfide-oxydatie met zuurstof of nitraat als elektronacceptor. Groei van deze bacteriën is onder sterk verschillende omstandigheden mogelijk. Ook de stofwisseling van deze micro-organismen vertoont veel variatie. De obligaat chemo-litho-autotrofen gebruiken sulfide als energiebron en  $\text{CO}_2$  als koolstofbron; de veelzijdige mixotrofen kunnen groeien met sulfide of organische stof als energiebron en  $\text{CO}_2$  of organische stof als koolstofbron. Daarnaast zijn er de chemolitho-heterotrofen met sulfide of organische stof als energiebron en organische stof als C-bron; de heterotrofe organismen hebben organische stof nodig als energie- en koolstofbron. Het voorkomen van bacteriën met een bepaald stofwisselings-type is afhankelijk van de verhouding sulfide/organische stof. Wanneer deze verhouding gelijk verdeeld is wordt een mixotroof dominant.

Door sulfide-oxydatie ontstaat veelal het uit milieu-oogpunt ongewenste sulfaat. Daarom is het noodzakelijk de sulfide-oxydatie te beperken tot het niveau van elementaire zwavel ( $\text{S}_0$ ), dat door sedimentatie uit afvalwater kan worden verwijderd.

Sulfaatreductie onder vorming van sulfide is een al lang bekend proces voor de genera *Desulfovibrio* en *Desulfotomaculum*. Gangbare elektrondonoren hierbij zijn waterstof, formiaat, ethanol, propanol, butanol, lactaat, pyruvaat en malaat. In zijn voordracht 'Sulfaatreductie in de zwavelkringloop' werd door *dr. ir. A. J. M. Stams* (LUW, vakgroep Microbiologie) ook een groot aantal nieuwe sulfaatreducerende organismen beschreven, zoals *Desulfobulbus*, *Desulfobacter* en *Desulfosarcina* species. Het scala van elektrondonoren en koolstofbronnen is hiermee vergroot met onder andere  $\text{CO}/\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ , acetaat, propionaat, butyraat, C15-alcoholen, alkanen, aromaten en aminozuren. Voor wat betreft de fysiologie kunnen sulfaat-

reducerders ingedeeld worden in soorten met onvolledige oxydatie tot acetaat en volledige oxydatie.

Sulfaatreductie in biologische afvalwaterzuiverinstallaties kent positieve en negatieve aspecten. Als negatief te karakteriseren zijn de afname van de methaanproductie, de sulfidotoxiciteit, corrosiever-schijnselen en stank. Sulfaatverwijdering en omzetting van het toxische sulfiet alsmede de verwijdering van toxische metaalionen zijn de positieve kenmerken.

De zwavelkringloop in het marine milieu kwam in een speciale avondlezing aan de orde door *dr. H. van Gemerden* (RUG, Biologisch Centrum, vakgroep Microbiologie) aan de hand van de interacties die plaatsvinden binnen microbiële matten. Een microbiële mat is te beschouwen als een gelaagd ecosysteem van slechts enkele millimeters dikte. Het vormt door het beperkte aantal soorten micro-organismen en de grote aantallen hiervan een zeer geschikt systeem voor microbiëel ecologische studies. Aan de bovenkant van de microbiële mat zijn de cyanobacteriën dominant. Deze bacteriën voeren in het licht oxygene fotosynthese uit met water als elektrondonor. Hoewel voor de fotosynthese ook sulfide gebruikt kan worden, is aangetoond dat dit voor de zwavelomzettingen van ondergeschikt belang is en fotosynthese met sulfide voor de cyanobacteriën voornamelijk dient ter detoxificatie.

Dieper in de mat zijn de interacties tussen fototrofe bacteriën, kleurloze zwavelbacteriën en sulfaatreducerders van belang. Het bij sulfaatreductie ontstane sulfide kan bij aanwezigheid van licht gebruikt worden door fototrofen en in aanwezigheid van zuurstof door de kleurloze zwavelbacteriën (*Thiobacillus*-soorten). Onderzoek naar de dominantie en/of coëxistentie van deze bacteriën vindt onder andere plaats in relatie tot licht (duur en sterkte) en de verhouding van zuurstof en sulfide zoals die ook gedurende de dag/nacht cycli in de microbiële matten plaatsvindt.

De mogelijkheden van anaërobe zuivering van sulfaathoudend afvalwater werden besproken door *ir. A. Visser* (LUW, vakgroep Milieutechnologie). Bij behandeling van sulfaathoudend afvalwater kunnen onder anaërobe omstandigheden sulfaatreducerende bacteriën sulfaat benutten als elektronenacceptor bij de oxydatie van de organische stof in het afvalwater. Omdat dezelfde organische stof ook door verzuringsbacteriën, azijnzuurvormende bacteriën en methaanbacteriën worden gebruikt, is er sprake

van een competitie om het beschikbare substraat.

De twee belangrijkste intermediairen bij het anaërobie zuiveringsproces zijn H<sub>2</sub> en acetaat. Het is daarom vooral van belang om te weten hoe de competitie voor deze twee substraten verloopt. In het geval van H<sub>2</sub> is dat zonder meer ten gunste van de sulfaatreducerende bacteriën. De uitkomst van de competitie om acetaat is minder duidelijk. Talrijke factoren zijn hierbij van invloed, zoals de kinetische eigenschappen van de bacteriën, de hechtings-eigenschappen, de sulfaatconcentratie en de pH. Op grond van zowel batch- als continu-experimenten is gebleken dat ook bij acetaat de sulfaatreducerders aan het langste eind trekken. Bij hoge pH-waarden (pH > 8) zal dit sneller plaatsvinden dan bij lagere pH-waarden. Overigens zullen bij sulfaatgehalten van minder dan 140 mg/l de methanogenen door sulfaatlimitatie voor de sulfaat-reducerders de overhand krijgen.

Een ander aspect van de sulfaatreductie kwam aan de orde in de presentatie van *ir. drs. R. T. van Houten over sulfaatreductie in gasliftreactoren*. Gasliftreactoren kunnen worden toegepast bij sulfaatreductie van een sulfaathoudende afvalstromen zonder organische stof. Voorbeelden van dergelijke afvalstromen zijn afvalwater van chemische industrieën, de mijnbouw en bij bioleaching. Bij behandeling van dergelijk water zal sulfaat alleen gereduceerd kunnen worden als er een elektronendonor en een koolstofbron aanwezig is. Mogelijke stoffen die hiervoor in aanmerking komen zijn ethanol, methanol en synthesesgas (= een mengsel van CO, CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub>, verkregen onder meer bij kolenvergassing). Op laboratoriumschaal is in gasliftreactoren door gebruik te maken van synthesesgas – bestaande uit uitsluitend CO<sub>2</sub> en H<sub>2</sub> – onderzoek verricht naar de maximale omzetcapaciteit, de hechting van de biomassa aan het dragermateriaal en de snelheidsbepalende stap van de omzetting. Omzetsnelheden van 30 kg SO<sub>4</sub>/m<sup>3</sup> bleken haalbaar wanneer het sulfide onder 450 mg/l blijft. Onder deze omstandigheden zal de overdracht van H<sub>2</sub> van de gas- naar de vloeistoffase de snelheidsbepalende stap zijn. Verder is gebleken, dat er een goede biofilm wordt gevormd op het puimsteen, dat als dragermateriaal is gebruikt. Sulfaatreductie blijkt goed mogelijk in het pH-traject van 6 tot 8. Onderzoek met synthesesgas met CO laat een daling van de omzettingcapaciteit zien. Deze blijkt echter meer het gevolg te zijn van een verminderde retentie dan remming.

De sulfide-oxydatie vormt een geïntegreerd deel van een nieuwe biologische methode om geoxydeerde zwavelverbindingen uit afvalstromen te verwijderen. In een eerste stap vindt met behulp van sulfaatreducerende bacteriën sulfidevorming plaats. In een tweede daarop volgende biologische stap wordt sulfide omgezet in elementair zwavel. Dit zwavel kan vervolgens door bezinking worden afgescheiden van de vloeistof. In zijn presentatie over *zwavelafscheiding bij de biologische oxydatie van sulfide* werd door *ir. A. J. H. Janssen* (LUW, vakgroep Milieutechnologie) de resultaten van een onderzoek naar de fysisch-chemische eigenschappen van biologisch gevormd zwavel gegeven. Deze eigenschappen werden vergeleken met 'LaMer' zwavel, dat wordt verkregen door aanzuren van een natriumthiosulfaat-oplossing.

Gebleken is dat bij 'LaMer' zwavel de negatieve lading gefixeerd op het oppervlak zit, terwijl bij het biologisch gevormde zwaveldeeltjes vermoedelijk polymeren met oxydegroepen aan het oppervlak hebben. Het feit dat bij hoge zoutconcentraties de grootte van de zwaveldeeltjes afneemt heeft waarschijnlijk te maken met het 'inklappen' van deze polymeren. De grootte van de biologische gevormde zwaveldeeltjes blijkt sterk af te hangen van de opgelegde belasting. Een optimale belasting blijkt 400 mg sulfide/l.uur te zijn.

*Biologische verwijdering van zwavelverbindingen uit gas* was de titel van de door *dr. ir. C. J. N. Buisman* (Paques BV) verzorgde presentatie. Ingegaan werd op de mogelijkheden van biologische verwijdering van SO<sub>2</sub> uit emissies van energiecentrales, raffinaderijen en andere industrieën. Hierbij wordt SO<sub>2</sub> in een 'scrubber' omgezet tot SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, waarna in een anaërobie reactor een elektronendonor wordt toegevoegd voor de reductie tot sulfide. Vervolgens wordt in een aërobie reactor dit sulfide door oxydatie omgezet tot biologische S<sub>0</sub>. S<sub>0</sub> kan door sedimentatie worden verwijderd en het effluent van de aërobie zuivering wordt als alkali-bron gebruikt voor de 'scrubber'. Bij Budelco wordt dit 'Thiopaq-proces' op een schaal van 1 ton S/dag met succes uitgevoerd. Ook experimenten met betrekking tot rookgasontzwaveling bij een kolengascentrale bieden goede perspectieven. Voor grootschalige toepassingen moet een geschikte en goedkope elektronendonor zoals H<sub>2</sub> of methanol kunnen worden toegepast. Toepassingsmogelijkheden zijn er ook voor de verwijdering van H<sub>2</sub>S uit biogas.

Na opvang van H<sub>2</sub>S in een scrubber vindt biologische oxydatie tot S<sub>0</sub> plaats, dat vervolgens kan worden afgescheiden. Een praktijkvoorbeeld wordt geleverd door Industrierwater Eerbeek met behandeling van een biogasstroom van 500 m<sup>3</sup>/uur en 1,5% (v/v) H<sub>2</sub>S, waarbij in het effluent van de scrubber minder dan 100 ppm H<sub>2</sub>S aanwezig was.

De *chemische verwijdering van H<sub>2</sub>S uit gas* was het onderwerp van een voordracht van *dr. W. J. J. van der Wal* (Gastec NV). Er zijn vele chemische methoden om H<sub>2</sub>S uit gas te verwijderen. De proceskeuze hangt sterk af van de schaalgrootte. Bij zeer grote hoeveelheden (> 20 ton S/dag) kunnen aminewassing en het Claus/SCOT proces worden toegepast. Bij een zwavelproductie van 0,1-20 ton/dag komen processen met ijzer-chelaten in aanmerking. Deze processen vragen echter zeer hoge investeringen. Bij nog kleinschaliger toepassingen (stortgas, biogas) komen zgn. H<sub>2</sub>S-scavenger processen in aanmerking. Hierbij wordt gebruik gemaakt van een al dan niet regeneratief absorbers. Regeneratieve processen zijn onder te verdelen in droge- of vloeistof-absorptieprocessen. Bij droge absorptieprocessen valt te denken aan de volgende processen:

- het *ICI zink-oxydeproces*. Hierbij wordt zwavel verwijderd door de vorming van zinksulfide. Dit proces is alleen geschikt voor gasstromen met minder dan 20 ppm H<sub>2</sub>S.
  - het *ijzer-sponsproces*. Zwavel wordt verwijderd door de vorming van ijzer-sulfide. Dit proces kan niet bij hoge temperaturen worden uitgevoerd.
  - het *actieve-koolproces*. H<sub>2</sub>S wordt in met kaliumjodide geïmpregneerd actieve kool geoxydeerd tot S<sub>8</sub>.
  - het *Seloxproces*. Ontzwaveling vindt plaats met Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en O<sub>2</sub>. Regeneratie vindt plaats door afdampen van de zwavel bij hoge temperatuur.
- Bij vloeistofabsorptie wordt veel gebruik gemaakt van loog. Daarnaast kan ook gedacht worden aan het gebruik van triazides of alkylamide.
- De regeneratieve processen zijn weliswaar duurder, maar er liggen door een mogelijk stortverbod voor absorptie goede toepassingsmogelijkheden in de toekomst.

Sinds mei 1992 staat er bij het zinkertsverwerkingsbedrijf Budelco BV een praktijkinstallatie voor de reiniging van het grondwater. In zijn voordracht met de titel *'Verwijdering van zware metalen en sulfaat uit grondwater'* gaf *dr. ir. P. Scheeren* (Budelco BV) een overzicht van de bodemproblematiek en de gekozen aanpak. De behandeling van het grond-

water speelt hierbij een belangrijke rol. Hierbij wordt ongeveer 200 m<sup>3</sup>/uur grondwater opgepompt en doorloopt achtereenvolgens een sulfaatreductiestap, sulfide-oxydatiestap en een zwavel-afschieding. In de eerste stap vindt een zeer efficiënte afscheiding van zink en andere zware metalen plaats door de vorming van slecht oplosbare metaal-sulfides. Na afscheiding kan het zink worden hergebruikt. Het niet neergeslagen sulfide dat in de eerste stap ontstaat wordt vervolgens omgezet in elementair zwavel in de sulfide-oxydatie-reactor. Na afscheiding in een lamellen-afscheider kan deze zwavel ook worden hergebruikt. De ervaringen met deze nieuwe technologie zijn bijzonder goed. Het sulfaatgehalte wordt teruggebracht tot minder dan 200 mg/l en de zware metalen in het grondwater worden zelfs verwijderd met een rendement van meer dan 99%.

Een ander voorbeeld van het gebruik van de biologische zwavelkringloop bij grondwaterreiniging werd gegeven door *ing. F. Schoonenberg Kegel* (Kiwa) door het toepassen van *het kalksteen/zwavelproces bij de verwijdering van nitraat uit grondwater*. Door overbemesting is op verscheidene plaatsen in Nederland de maximale toelaatbare concentratie voor nitraat (= 50 mg/l) in het grondwater overschreden. De NV Waterleidingmaatschappij Oostelijk Gelderland heeft om deze reden in Montferland een installatie in bedrijf met een capaciteit van 100-130 m<sup>3</sup>/uur voor de biologische verwijdering van nitraat volgens dit zwavel/kalksteenproces. Dit proces is gebaseerd op denitrificatie door de autotrofe bacterie *Thiobacillus denitrificans*. Onder anoxische condities zetten deze bacteriën nitraat om in stikstofgas. Zwavel wordt daarbij omgezet in sulfaat. Het zwavel kalksteenproces bestaat uit 4 in serie geschakelde processtappen, een vacuümontgassing, de upflowfiltratie door een mengbed van zwavel en kalksteenkorrels, een beluchting, en tenslotte een gecontroleerde infiltratie in de bodem. Met de installatie in Montferland kan het nitraatgehalte worden teruggebracht van 90 tot 25 mg/l.

*Dr. H. J. Doddema* (TNO-MW) behandelde de *ex-situ* verwijdering van zware metalen met behulp van zwavelchemie en microbiologie. De meest geschikte methode voor verwijdering van zware metalen uit diverse bodems en waterbodems is zure wassing met zwavelzuur. Gebruik gemaakt kan worden van biologisch geproduceerd zwavelzuur (bijvoorbeeld met *Thiobacillus* uitgaande van zwavel) of van chemisch

geproduceerd zwavelzuur. Zowel het verwijderingsrendement als de kosten zijn bij biologisch en chemisch zwavelzuur in de dezelfde orde van grootte. Extractie bij pH 0,5-4,0 biedt mogelijkheden voor verschillende metalen en afval- en bodemtypen. Voor lood, koper en chroom kan de extractie echter beperkt zijn. Ook mag de alkaliteit van de bodem niet te hoog zijn in verband met een te hoge zuurconsumptie. Voor de opwerking van de geëxtraheerde metalen is precipitatie als metaalsulfide de beste methode. De hiervoor benodigde H<sub>2</sub>S wordt verkregen door sulfaatreductie van een deel van het zwavelzuur. Een geschikte biologische reactor is de besproken gas-liftreactor. Aandachtspunten voor toekomstig onderzoek zijn de biologische productie van zwavelzuur uit S<sub>0</sub> en de simultane afbraak van polycyclische aromatische koolwaterstoffen, cyanides en olie. Daarnaast wordt aandacht besteed aan modelvorming in relatie tot de beschreven processen en de hieraan verbonden kosten.

In een voordracht van *dr. H. J. M. op den Camp* (KUN, vakgroep Microbiologie & Evolutiebiologie) werd ingegaan op de *Dimethylsulfide-verwijdering met behulp van een lab-scale biofilter*. Uit aëroob zuivering-slib werd een *Hyphomicrobium-stam* geïsoleerd die in staat bleek tot groei op DMS (dimethylsulfide). Ophoping vond plaats in een chemostaat met DMS als groeibeperkend substraat. Voor het micro-organisme werd een zeer hoge affiniteit voor DMS gevonden (K<sub>s</sub> = 3 μm) wat gunstig is in verband met de te bereiken zeer lage eindconcentraties door de extreem lage geurdrempel van DMS. Naast DMS groeit het micro-organisme op een breed scala van C1- en C2-verbindingen waaronder methanol, ethanol, methylmercaptaan en dimethyldisulfide. Toepassing van het organisme in een trickling filter met lavasteen als drager biedt goede mogelijkheden. Het filter kan worden opgestart met op methanol gekweekte cellen waarbij een snelle overschakeling op DMS als substraat mogelijk is. Met de verwijdering van DMS wordt een belangrijke geurreductie bewerkstelligd: de ingaande lucht bezit een geurgetal van 24000-27000 geureenheden per m<sup>3</sup> en het geurgetal van de uitgaande lucht bedraagt 30 geureenheden per m<sup>3</sup>.

De aantasting van betonnen rioolbuizen en putten door sulfaatreductie is alom bekend. Dit thema kwam uitgebreid aan bod in de presentatie *'Sulfaatreductie in de riolering: corrosieve effecten'* van

*dr. R. B. Polder* (TNO Bouw). Deze aantasting van het riool werd door de spreker 'de Biogene Zwavelzuur Aantasting (BZA)' genoemd. De BZA bestaat uit drie stappen: 1) de reductie van sulfaat tot sulfide in het afvalwater, 2) de oxydatie van sulfide tot zwavelzuur op het oppervlak van het beton boven de waterlijn en 3) de omzetting van het alkalische beton door het zwavelzuur. Bij deze laatste stap worden calcium-silicaat-hydraten omgezet in producten die weinig sterkte bezitten (o.a. gips). Onderzoek heeft uitgewezen dat onder agressieve omstandigheden de aantastingssnelheid ongeveer 3 mm materiaalverlies per jaar kan bedragen. Maatregelen ter bestrijding van betoncorrosie zijn gericht op onder andere het invoeren van nieuwe, beter tegen corrosie bestendige betonsoorten en een beter inspectieprogramma in rioolputten. Uit nauwkeurige inspectie, waarbij is gekeken onder welke omstandigheden veel corrosie optreedt, blijkt dat onvoldoende doorstroming van het water in het riool van grote invloed is. Door op plaatsen van het riool hemelwaterafvoer aan te sluiten kan de doorstroming worden bevorderd en daarmee de corrosie worden verminderd.

## Watertekort bedreigt grote steden in wereld

Watertekorten als gevolg van snelle bevolkingsgroei en verspilling dreigen in de komende vijftien jaar voor grote steden in de wereld zoals Cairo, Lagos, Peking, Bombay, Calcutta, Dacca, Karachi, Jakarta, Sjanghai en Sao Paulo.

Dat zei voorzitter N'Dow van de VN-stedenconferentie Habitat II in een medio maart verspreid communiqué ter gelegenheid van Wereldwaterdag. Het waterprobleem van steden wordt een van de nijpendste problemen, 'waarvoor de internationale gemeenschap in de 21e eeuw komt te staan'. Habitat II komt op 3 en 4 juni 1996 bijeen in Istanbul.

Hoofdoorzaak van de crisis is de snelle aanwas van de stedelijke bevolking. 'Nu woont 1 op de 2 mensen in een stad, maar in het jaar 2025 geldt dat voor tweederde van de wereldbevolking', zei N'Dow. Verder gaat volgens hem in vele grote steden niet minder dan 40 tot 60% van het drinkwater verloren door lekkage als gevolg van verouderde leidingsystemen, die soms nog dateren van vóór de Eerste Wereldoorlog. Grootste zondaren zijn Warschau, Zagreb, Moskou en Praag. (ANP)