



chemische METHODEN

Hardnekkige verbindingen laten zich chemisch afbreken

Chemische technieken zijn krachtiger dan biologische. Ze oxideren verontreinigingen 'kapot' die biologisch niet afbreekbaar zijn of die toxisch zijn voor de micro-organismen. Het grote voordeel ten opzichte van de fysische technieken is dat ze geen reststoffen nalaten. Technologische ontwikkelingen maken chemische zuivering van afvalwater praktisch en economisch steeds aantrekkelijker. Veel onderzoek vindt plaats naar krachtige oxidatoren die onder milde omstandigheden werken.

Jan Willem Assink

Chemische afvalwaterzuiveringstechnieken berusten op 'nat-chemische' methoden waarbij toxische en moeilijk afbreekbare stoffen overgaan in minder schadelijke verbindingen (partiële omzetting) of afbreken tot CO_2 , H_2O en eventueel zouten. Het gaat meestal om oxidatieve of elektrochemische methoden. Ook wordt wel gebruik gemaakt van fotochemische en fotokatalytische omzettingen, maar hiervoor zijn in Nederland nog geen milieutechnologische toepassingen gerealiseerd.

De belangstelling voor chemische omzettingen neemt de laatste jaren sterk toe omdat de overheid stringenter eisen stelt aan het losen van toxische microverontreinigingen, die juist met behulp van krachtige oxidatoren onschadelijk kunnen worden gemaakt.

Ontwikkeling krachtige oxidatoren. Een van oudsher bekende toepassing van chemische oxidatie op afvalwater is bleekloogontgiftiging van cyanidehoudende baden in de galvanische industrie. Omdat het vermoeden bestaat dat bleekloog bijdraagt aan de vorming van de schadelijke organochloorverbindingen, zal het gebruik ervan in het kader van het 'Rijn Aktie Plan' aan banden worden gelegd. Bedrijven zullen over enkele jaren vermoedelijk moeten overschakelen op waterstofperoxide.

Moderne systemen zijn vrijwel altijd gebaseerd op waterstofperoxide of ozon. Dit zijn relatief krachtige oxidatoren, die als belangrijk voordeel hebben dat zij niet bijdragen

aan de zoutvracht in het water. Rechtstreekse oxidatie van verontreinigingen in het water met H_2O_2 of O_3 is mogelijk indien de reacties voldoende snel verlopen. Dit is bijvoorbeeld vaak het geval bij fenolverbindingen, organische zwavelverbindingen, vrijcyaniden en bij het ontkleuren van opgelost verfstoffen.

Indien de reacties met alléén H_2O_2 of O_3 niet of relatief langzaam verlopen kan gebruik worden gemaakt van een katalysator of van een zogeheten 'advanced oxidation system', dat bijvoorbeeld onder invloed van licht uit ozon en/of waterstofperoxide zeer reactieve radicalen genereert, voornamelijk hydroxylradicalen. Dé radicalen reageren selectief met allerlei stoffen, waardoor vergaande mineralisatie van stoffen mogelijk is. De eindproducten zijn dan kooldioxide en water, en bij aanwezigheid van organische chloor-, zwavel- of stikstofverbindingen respectievelijk chloride, sulfaat en ammonium of nitraat.

Ozon en waterstofperoxide worden op dit moment nog het meest toegepast bij de bereiding van drinkwater of ultrazuiver proceswater en voor desinfectie van zwembadwater, koelwater of gietwater in kassen.

Toepassingen van chemische oxidatie voor de reiniging van afvalwater zijn pas de laatste jaren bekend geworden. De chemische industrie en tanker cleaning bedrijven maken meestal gebruik van O_3 /UV technieken. Bij grondwatersanering wordt vooral H_2O_2 /UV toegepast. De chemische behandeling van afvalwater wordt niet alleen gebruikt om specifieke componenten grotendeels af te breken, maar vooral om de moeilijk biologisch afbreekbare of toxische componenten geschikt te maken voor zuivering in een biologische installatie.

Gebruik katalysator aantrekkelijk. Onderzoek richt zich vooral op de ontwikkeling van katalysatoren, die de chemische waterzuiveringsmethoden versnellen en vereenvoudigen. Zo heeft EPS recentelijk het Ecoclean proces op de markt gebracht. In dit proces wordt het afvalwater en een ozonhoudend gasstroom door een gepakt bed van katalysator materiaal geleid. Katalytische ozonisatie is in vergelijking met de O_3 /UV-techniek energiezuiniger en geschikt voor de behan-

Ir. J.W. Assink is werkzaam op de afdeling milieutechnologie van IMET-TNO in Apeldoorn.

VOORDELEN

- volledige verwijdering c.q. omzetting van verontreinigingen uit water is in principe goed mogelijk;
- geen af te voeren reststoffen;
- verbetering van de verhouding tussen chemisch zuurstofverbruik (CZV¹) en biologisch zuurstofverbruik (BZV²); sterke vermindering van de CZV-last is mogelijk;
- meerdere doelen in één bewerking te verenigen, bijvoorbeeld desinfectie, ontkleuring, ontgifting en/of geurverwijdering;
- geen stringente eisen aan de temperatuur, pH-waarde en de aanwezigheid van zouten;
- voor H₂O₂ zijn de investeringen laag.

NADELEN

- soms voorbehandeling nodig voor verwijdering van storende stoffen, bijvoorbeeld zwevende stofdeeltjes, bicarbonaat, Fe³⁺;
- bepaalde stoffen, bijvoorbeeld tetra- en trichloorazijnzuur, zijn moeilijk te oxideren en vragen derhalve een lange behandelingstijd en een hoge dosering oxidator;
- partiële oxidatie kan milieubezwaarlijke stoffen opleveren, bijvoorbeeld aceton; adequate monitoring van het effluent is dan noodzakelijk;
- bij bulkverwijdering van CZV is chemische conversie duurder dan biologische zuivering (natte lucht oxidatie is soms uitzondering);
- hoge investeringen in geval van ozongeneratoren en natte lucht oxidatie.

1. CZV: de totale concentratie aan organische stoffen die in het afvalwater aanwezig is.
2. BZV: de totale concentratie van biologisch afbreekbare vervuiling als vet, suiker en eiwit.

deling van sterk verontreinigd water, dat een beperkte indringdiepte heeft voor UV-licht.

Chemische conversie op basis van fotokatalytische oxidatie komt eveneens binnen bereik voor praktische toepassingen. In dit proces vindt de oxidatiereactie plaats aan het oppervlak van een vaste katalysator die wordt aangestraald met UV-licht. In Nederland zijn TNO en de RU Groningen in het kader van het IOP-Milieutechnologie bezig om voor deze techniek onder meer nieuwe katalysatoren en een nieuw reactorsysteem te ontwikkelen.

Zuurstof als oxidator. Bij natte lucht oxidatie dient zuurstof als oxidator. Het afvalwater wordt intensief gemengd met lucht, waarbij de organische stoffen door de luchtzuurstof worden geoxideerd; in enkele gevallen wordt zuivere zuurstof ingezet of toegevoegd. De temperatuur dient voldoende hoog te zijn om de oxidatiereactie voldoende snel te laten verlopen. Voor niet-katalytische systemen ligt de temperatuur veelal tussen ca. 200 en 300°C. De reactie wordt uitgevoerd onder hoge druk (50-200 bar).

De methode blijkt economisch vooral interessant voor afvalwaterstromen met een CZV-waarde tussen 20 en 100 g/l. De natte lucht oxidatie vult als het ware het gat tussen biologische waterzuivering en verbranding. Belangrijke leveranciers zijn Zimpro, Wetox, Kenox, Chemcontrol en VerTech, waarbij de laatste zich onderscheidt door het gebruik van een 'deep shaft': een verticale buis met een lengte van 1200 m waarbij de hydrostatische druk voldoende hoog is om het verkoken van water bij de heersende temperatuur (ca. 275°C) tegen te gaan.

Onderzoek richt zich op het gebruik van katalysatoren om het proces bij lagere temperatuur en druk te kunnen laten verlopen. In de praktijk wordt het al toegepast, bijvoorbeeld bij Bayer (Loprox proces). De gekatalyseerde processen verlopen bij temperaturen onder 200°C. De bijbehorende lagere systeemdruk (20-40 bar) resulteert in veel kleinere investeringen en lagere operationele kosten.

Elektrochemische methoden ook voor metalen. Via redoxreacties zijn zowel anorganische als organische stoffen om te zetten. Elektrochemische zuivering is uitermate geschikt om metalen uit afvalwater terug te winnen. Het is mogelijk om koper, lood, cadmium, zink, nikkel, tin, of kwik als relatief zuiver metaal af te scheiden, mits de standaardpotentiaal van de nevenverontreinigingen meer dan 0,2 V verschilt van die van het af te scheiden metaal. Ook kunnen in een elektrolysecel organische stoffen en cyaniden worden gemineraliseerd tot CO₂, H₂O en N₂. Momenteel zijn elektrochemische waterzuiveringssystemen vooral in gebruik bij

galvanische bedrijven om uit proceswater en halfconcentraten de metalen te verwijderen of het eventueel aanwezige cyanide te ontgiften. Toepassingen op organische stoffen zijn (nog) niet bekend.

Metalen zijn elektrochemisch uit het afvalwater te verwijderen tot eindconcentraties van 0,1 mg/l of minder. In de praktijk echter wordt zelden minder dan 1 mg/l nagestreefd en verkiest men een nazuivering, bijvoorbeeld op basis van ionenwisseling. Spoelwaterstromen met relatief lage metaalconcentraties worden meestal voorgeconcentreerd, waarna een elektrochemische behandeling op het concentraat kan plaatsvinden.

Om de elektrochemische reacties snel te laten verlopen zonder de vorming van ongewenst hoge hoeveelheden waterstof, worden elektroden met een groot specifiek oppervlak ingezet. Hiertoe zijn door leveranciers uiteenlopende oplossingen bedacht zoals 'stacked bed', 'trickle bed', 'fluid bed', vezel-elektroden en 'spinning disc'.

Onderzoek vindt plaats naar de mogelijkheid van waterbehandeling op basis van elektrodialyse, waarmee het mogelijk is zuur en/of basen terug te winnen uit een afvalwaterstroom met zouten. Elektrodialyse is een reeds lang bekende techniek, onder andere voor drinkwaterwinning uit zeewater, maar is pas recentelijk in opmars voor milieutechnologische toepassingen.

Chemische zuivering breekt door. De chemische oxidatie wordt al sinds de vorige eeuw toegepast bij de bereiding van drinkwater. De laatste jaren maakt de techniek opmars voor het zuiveren van afvalwater. Dit komt onder meer vanwege de strengere lozings-eisen. Met de chemische conversiemethoden zijn organische en bepaalde anorganische verbindingen uit uiteenlopende afwaterstromen te verwijderen. Vooral de combinatie van chemische zuiveringstechnieken met biologische waterzuivering biedt nieuwe perspectieven. Zo is het aantrekkelijk om biologisch moeilijk afbreekbare componenten vooraf chemisch te kraken tot gemakkelijker verteerbare verbindingen. Het grote voordeel van chemische technieken ten opzichte van de fysische methoden is dat ze geen reststroom achterlaten.

Literatuur

1. J. Joziasse, A.C.F. Wiering (eds); Monografiën informatiesysteem. techniek, Compartiment Water; RIVM-rapportnr. 736101008, 1992.
2. D. Fletcher, N.L. Weinberg; The green potential of electrochemistry; Chem. Engineering, aug. 1992, p 98-103 (part 1) en nov. 1992, p 132-141 (part 2).
3. W.W. Eckenfelder, A.R. Bowers, J.A. Roth (eds); Chemical oxidation: technology for the nineties; Technomic Publ. Comp., Lancaster (Penn) USA, 1992.
4. J.W. Assink; Waterbehandeling via chemische oxidatie; Procestechnologie, oktober 1992, p 42-46.
5. W.H. Rulkens et al. Feasibility study of wet oxidation processes for treatment of six selected waste streams; TNO rapport 88-398 (1988).