



Biologische sulfaat- en CZV-verwijdering uit complex industrieel afvalwater

ING. B. HOMMEL, HAS KENNIS TRANSFER, NU GTD OOST-BRABANT

ING. J. VAN VENROOIJ, HAS KENNIS TRANSFER, NU SRE HELMOND

ING. G. GABRIËLSE MSc., HEROS SLUISKIL, NU PROVINCIE ZEELAND

IR. A. ENGELAAR, PAQUES B.V.

In opdracht van Heros Sluiskil B.V. voerde Has Kennis Transfer, in samenwerking met Paques B.V., een haalbaarheidsonderzoek uit naar de verwijdering van sulfaat uit industrieel afvalwater middels biologische anaërobe sulfaatreductie gevolgd door gelimiteerde aerobe oxidatie tot elementaire zwavel. Uit voorafgaand literatuur- en laboratoriumonderzoek bleek deze combinatie van technieken de meest kansrijke. Het pilotonderzoek is uitgevoerd om de effectiviteit van de sulfaatverwijdering te bepalen en de ontwerpparameters te kunnen vaststellen. Na het laboratorium- en het pilotonderzoek blijkt een sulfaatverwijdering van meer dan 90 procent haalbaar te zijn. Het gebruik van een externe elektronendonor is in geringe mate noodzakelijk om dit te kunnen bereiken. Wanneer deze niet wordt toegevoegd is een sulfaatverwijdering van 65 procent haalbaar. Deze percentages passen binnen de rendementsdoelstelling van het betreffende bedrijf. Het nader onderzoek naar de financiële haalbaarheid loopt nog.

Heros Sluiskil BV is een afvalbe- en verwerkingsbedrijf en beschikt op haar locatie in Sluiskil over een conventionele biologische afvalwaterzuiveringsinstallatie met nitrificatie en denitrificatie. Deze installatie is in 1992 gerealiseerd en is gedimensioneerd voor het behandelen van het procesafvalwater van de voormalige cokesfabriek ACZC, die in 1999 gesloten is. Heros Sluiskil heeft de locatie inclusief de awzi in 2000 overgenomen. Bij het bedrijfsproces, dat met name is gericht op de fysische bewerking van steenachtige afvalstoffen, komt geen afvalwater vrij. De awzi wordt momenteel in bedrijf gehouden voor het reinigen van grondwater afkomstig van het bodembeheersysteem en met huishoudelijk afvalwater vergelijkbaar bedrijfsafvalwater. De installatie heeft bijgevolg een overcapaciteit welke momenteel niet wordt benut. Het bedrijf is om deze reden voornemens om de installatie in te zetten voor de verwerking van afvalwater van derden.

In dit verband kwam de bedrijfsleiding in contact met een producent van een ingedikt afvalwater met een complexe chemische matrix en onder meer een hoog gehalte sulfaat

(40 gram sulfaat per liter) en CZV (40 gram O_2 per liter). In het verleden zijn door die producent diverse methoden van verwerking onderzocht. Tot nu toe bleek verwijdering door verdunning gevolgd door conventionele zuivering echter met name kostentechnisch

het meest aantrekkelijk. Doordat recentelijk commerciële zuiveringscapaciteit op de markt verdween, is het moeilijker geworden om het afvalwater kwijt te raken.

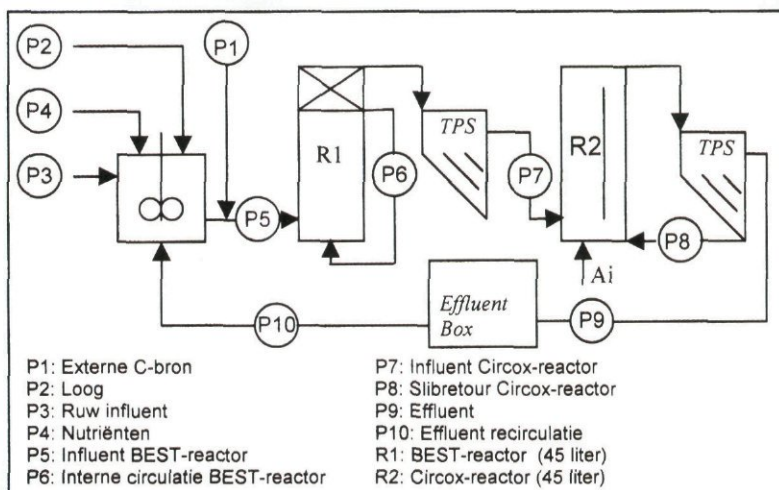
De verwerking van de totale hoeveelheid afvalwater in de awzi van Heros is mede vanwege de hoge concentraties sulfaat en CZV zonder specifieke voorbehandeling, niet mogelijk, daar de lozingsis voor sulfaat (1.000 mg/l) overschreden zou worden. Daarnaast stuit de verwerking eveneens op technologische problemen vanwege de hoge gehalten aan fosfaat (tot acht gram per liter) en natriumchloride.

In samenwerking met de producent van het afvalwater is onderzoek gestart naar de mogelijkheden van sulfaatreductie op de betreffende afvalwaterstroom. Dit onderzoek is in twee fasen opgesplitst: een technologisch vooronderzoek en een pilotonderzoek.

Het vooronderzoek

Het vooronderzoek omvatte het selecteren van een geschikte zuiveringstechniek voor de verwijdering van sulfaat op basis van literatuuronderzoek én het uitvoeren van experimenteel onderzoek op laboratoriumschaal ter vaststelling c.q. onderbouwing van de praktische haalbaarheid van de geselecteerde techniek. Voor de selectie van de best toepasbare zuiveringstechniek is gebruik gemaakt van een multiple-criteria-analyse (MCA). Op basis van de eigenschappen van het afvalwater en de karakteristieken van de verschillende onderzochte zuiveringstechnieken, is vastgesteld dat een biologische sulfaatverwijdering technologisch de meeste kansen biedt. De MCA wees uit dat met name een biologische anaërobe (zuurstofloze) sulfaatverwijdering in onderhavige situatie kansrijk is. In een speciaal hiervoor ontworpen anaërobe reactor wordt sul-

Afb. 1: Schematisch overzicht van de proefinstallatie.



faat omgezet in sulfide. Een vervolgstap is vereist om het gevormde sulfide uit de waterfase te verwijderen. Uit de MCA bleek dat hiervoor een biologische oxidatie van sulfide naar elementaire zwavel onder partiële aerobe omstandigheden in aanmerking komt. In andere situaties, waarbij veel metaalionen in het afvalwater aanwezig zijn of waarbij separate metaalhoudende afvalwaterstromen op het bedrijf vrijkomen of aanwezig zijn, is verwijdering van sulfide mogelijk door vorming van onoplosbaar metaalsulfide gevolgd door afscheiding.

Op laboratoriumschaal is vervolgens onderzocht in hoeverre het sulfaat in betreffende afvalwater daadwerkelijk biologisch afbreekbaar is. Hiertoe zijn een drietal entmaterialen geselecteerd waarmee vervolgens zogenaamde activiteitstesten zijn uitgevoerd op het betreffende afvalwater. Op basis van de resultaten is een specifiek entmateriaal geselecteerd ten behoeve van verder onderzoek.

Het pilotonderzoek

Naar aanleiding van de veelbelovende resultaten uit het vooronderzoek en de goede ervaringen met full-scale THIOPAQ-installaties is vervolgens een pilotonderzoek uitgevoerd. De belangrijkste onderzoeksdoelen waren het vaststellen van de sulfaatverwijderingsefficiëntie en de ontwerpcapaciteit van de biologische anaërobe en aerobe reactor en het onderzoeken of en wanneer toxische effecten optreden, of sulfaatreductie plaats kan vinden zonder toevoeging van een externe elektronendonor en de mate van stabiliteit van het biologische sulfaatverwijderingsproces.

Voor de uitvoering van het pilotonderzoek is gekozen voor een proefinstallatie van Paques B.V. Hierin wordt gebruik gemaakt van de eerder genoemde biologische processtappen: een anaërobe sulfaatreductie en een gelimiteerde

aërobe sulfide-oxidatie. In afbeelding 1 is een schematisch overzicht van de pilotplant weergegeven.

Via een mengtank waarin de afvalwaterstroom wordt geconditioneerd, wordt het afvalwater de eerste reactor (R1) ingeleid waar het in het afvalwater aanwezige sulfaat, onder consumptie van CZV (met name vetzuren), wordt omgezet in sulfide. Het grootste deel hiervan is opgelost in de waterfase. Een klein deel ontwijkt tijdens deze omzetting als sulfide. Tevens vindt een relatief geringe methaangasproductie plaats, doordat in de reactor eveneens methanogene bacteriën aanwezig zijn. Het geproduceerde gas wordt met gaskapen bovenin de reactor afgevangen. Om een optimale contactstroom te creëren tussen het afvalwater en de hoog geconcentreerde biomassa in de reactor, wordt de reactorinhoud gerecirculeerd (P6).

De afvalwaterstroom vervolgt zijn weg via een plaatafscheider, waar de mee uitgespoelde biomassa wordt afgevangen, naar de partiële aerobe reactor (R2). Hier wordt sulfide omgezet in (de vaste stof) elementair zwavel onder gelimiteerde zuurstoftoevoeging. Bij een te veel aan zuurstof in de reactor wordt de sulfide doorgeoxideerd tot sulfaat. Na deze tweede reactor verlaat het afvalwater via een tweede plaatafscheider waar het zwavel wordt afscheiden, de installatie.

Uit het pilotonderzoek werden de volgende conclusies getrokken:

- Tijdens de beginperiode van het pilotonderzoek bleek dat een limitatie van activiteit van de sulfaatreducerende bacteriën optrad. Uit eerder onderzoek was al gebleken dat hoge concentraties Na^+ deze limitatie kan veroorzaken. Om er zeker van te zijn dat Na^+ geen limiterende factor zou spelen gedurende het verdere onderzoek is gekozen voor een verdunningsfactor van 4.

De verwachting is echter dat in de praktijk na verdere slibadaptatie een factor 1 à 2 haalbaar moet zijn. Om de omzettingscapaciteit van de biomassa optimaal te benutten kan de te behandelen afvalwaterstroom in de praktijksituatie worden verdund met effluent uit de bestaande afvalwaterzuiveringsinstallatie;

- Een stabiele procesvoering is haalbaar en de omzetcapaciteiten zijn vergelijkbaar met die van full-scale THIOPAQ referenties;
- Het in het afvalwater aanwezige CZV blijkt een belangrijk aandeel C-bron (40 à 45 procent) te bezitten welke aanwendbaar is voor de sulfaatreducerende bacteriën. Met deze reeds aanwezige CZV als elektronendonor kan een sulfaatverwijdering van 60 à 65 procent worden bereikt. Indien in beperkte mate een externe elektronendonor (ethanol) wordt gedoseerd, stimuleert dit de sulfaatreducerende bacteriën tot het behalen van effluent sulfaatconcentraties van minder dan 500 mg/liter (totaal sulfaat verwijderingspercentage boven de 95 procent);
- Gedurende de looptijd van de proefinstallatie is het CZV-verbruik per gram verwijderd sulfaat afgenomen, waardoor de behoefte aan een externe elektronendonor ook minimaliseerde. Dit verschijnsel kan toegeschreven worden aan een verdere adaptatie en groei van de sulfaatreducerende bacteriën. In de praktijk wordt een verdere verlaging van het ethanolverbruik dan ook verwacht;
- Sturing van het sulfide-oxidatieproces in de tweede reactor bleek op pilotschaal bemoeilijkt te worden door herhaaldelijk optredende verstoppingen van de beluchtingsunit. Op basis van full-scale ervaringen wordt verwacht dat dit verschijnsel in een praktijkinstallatie niet optreedt. Gebleken is dat de gekozen methode van sturing op basis van redoxpotentiaal functioneel is;
- Vastgesteld is dat een omzetting van sulfaat naar elementair zwavel met een percentage van meer dan 90 procent met de gekozen techniek zeker haalbaar is.

Uit het onderzoek blijkt dat met de THIOPAQ-technologie biologische verwijdering van sulfaat uit ingedikt afvalwater met een complexe chemische matrix technologisch haalbaar is. Tevens kan worden vastgesteld dat de technologie een duurzame en milieuhygiënisch verantwoorde oplossing biedt voor de behandeling c.q. verwijdering van andere industriële afvalwaterstromen met een hoog sulfaatgehalte.

V.l.n.r. de mengtank, de anaërobe reactor en de aerobe reactor van de proefinstallatie.

