

Nabeschouwing van het colloquium 'Bestrijding waterverontreiniging door zware metalen: nieuwe ontwikkelingen op het gebied van procesgeïntegreerde voorzieningen'.

1. Inleiding

Op 20 oktober 1983 vond het colloquium 'Bestrijding waterverontreiniging door zware metalen: nieuwe ontwikkelingen op het gebied van procesgeïntegreerde voorzieningen' plaats.

Het colloquium was georganiseerd onder auspiciën van de Commissie Milieu & Industrie, een commissie bestaande uit vertegenwoordigers van industrie, onderzoeksinstituten en overheid, die richting geeft aan de overheidsactiviteiten op het gebied van schone technologie.



ING. M. M. J. ALLESSIE
Ministerie VROM



IR. A. B. VAN LUIN
RIZA



IR. K. VIJSCHER
Ministerie VROM

Doel van het colloquium was enerzijds het presenteren van de ontwikkelingen op dit gebied en anderzijds het signaleren van knelpunten, die verdere ontwikkelingen in de weg staan. Dit kan een aanzet geven tot het opzetten van een onderzoekprogramma dat er onder meer op gericht is om met procesgeïntegreerde maatregelen de emissies van zware metalen te beperken.

Aan het colloquium namen 180 personen deel, waarvan meer dan de helft afkomstig van de industrie en verder vertegenwoordigers van onderzoeksinstituten, adviesbureaus, waterkwaliteitsbeheerders en rijksoverheid. De industrieelneemmers waren voornamelijk afkomstig van de doelgroepen voor dit colloquium: de galvanische industrie, de (foto)-grafische bedrijfstak en de verf- en drukinktfabrikanten. Aan het slot van de dag vond een paneldiscussie plaats.

In dit artikel wordt een kort overzicht gegeven van hetgeen gedurende het colloquium besproken is, en wordt ingegaan op de verdere follow-up ervan.

2. Probleemschets

Vanaf 1970 is op basis van de Wet verontreiniging oppervlaktewateren een beleid gevoerd dat duidelijk tot resultaten heeft geleid, met name ten aanzien van de lozingen van zuurstofbindende stoffen. In de

loop der jaren is het aandachtsgebied evenwel geleidelijk meer verschoven naar de niet-zuurstofbindende stoffen.

Juist de groep van niet-zuurstofbindende stoffen vormt een bedreiging voor een aantal van de functies van het oppervlaktewater.

Tot de groep van niet-zuurstofbindende stoffen behoren de zware metalen.

De milieuproblematiek van de zware metalen richt zich vooral op de verontreiniging van de onderwaterbodem, de gevolgen voor organismen in water en slib en de verontreiniging van zuiveringsslib.

Zware metalen zijn natuurlijke bestanddelen van de aardkorst. Door verwerking en erosie bevat oppervlaktewater van nature zware metalen. Industriële activiteiten en een toenemende bevolkingsdichtheid zijn de oorzaak van een sterke toename van de belasting van het milieu met zware metalen. Zware metalen in oppervlaktewater worden voor een belangrijk deel (gemiddeld 75%) gebonden aan de aanwezige zwevende stof. Het transport van zware metalen wordt dan ook sterk bepaald door het transport van de zwevende stof. Sedimentatie van slib levert door de vervuiling met onder meer zware metalen grote problemen op. Door een afnemende stroomsnelheid in de benedenloop van de grote rivieren vindt sedimentatie plaats in het Ketelmeer, in het Rotterdamse havengebied, in het Haringvliet en in het Hollands Diep. In deze gebieden ontstaan ernstig vervuilde bodems met als gevolg effecten voor organismen, die in het sediment leven. Veel organismen zijn niet in staat om zich tegen verontreinigingen te beschermen. Er kan ophoping in het organisme optreden, hetgeen kan leiden tot fysiologische verstoring en/of sterfte. Daarnaast zijn risico's aanwezig voor hogere organismen door accumulatie via de voedselketen.

Het effect van zware metalen op organismen is onder meer onderzocht met cadmium. Recente laboratoriumproeven bij het RIZA hebben aangetoond dat bij gehalten van 0,1 µg/l de voortplantingssnelheid van watervlooien nog wordt geremd [1]. Deze concentratie ligt beneden de gehalten zoals die in de Nederlandse oppervlaktewateren voorkomen.

Uit deze en andere experimenten blijkt dat de in het water voorkomende levensgemeenschappen of ecosystemen worden beïnvloed. Wij mogen niet het risico nemen dat hiermee onomkeerbare processen in gang worden gezet.

Bij het zuiveren van afvalwater in rioolwaterzuiveringsinstallaties ontstaat als restproduct zuiveringsslib. Het te zuiveren afvalwater is veelal een combinatie van huishoudelijk afvalwater en industrieel afvalwater. In 1980 werd ca. 240.000 ton zuiveringsslib op basis van droge stof van 600 installaties geproduceerd. Ruim 60% vond een nuttige

bestemming, terwijl bijna 40% moest worden gestort of verbrand, meestal vanwege een te hoge verontreinigingsgraad. Door de Unie van Waterschappen is in overleg met diverse ministeries een richtlijn met grenswaarden voor een aantal zware metalen opgesteld voor directe toepassing in de landbouw.

Het niveau aan zware metalen in zuiveringsslib is de laatste jaren aanzienlijk gedaald.

Voor nikkel, cadmium en kwik was deze daling in de periode 1976-1980 50% of meer. De gehalten aan koper en lood namen met 30% af, terwijl het chroomgehalte met 20% daalde. Gemiddeld liggen de gehalten aan zware metalen thans beneden de grenswaarden.

Dit betekent geenszins dat alle slib aan de richtlijn voldoet. Van het slib dat in 1981 naar de landbouw werd afgezet voldeed slechts 42% aan de richtlijn. Hieruit blijkt dat juist op lokaal niveau, voornamelijk ten gevolge van industriële activiteiten, belangrijke afwijkingen van het algemene beeld aanwezig zijn.

De oplossing van deze problematiek is uitsluitend te vinden in de bestrijding bij de bron: het voorkomen van emissies.

Deze bronnen, verantwoordelijk voor de belasting van de Nederlandse oppervlaktewateren, zijn in volgorde van belangrijkheid:

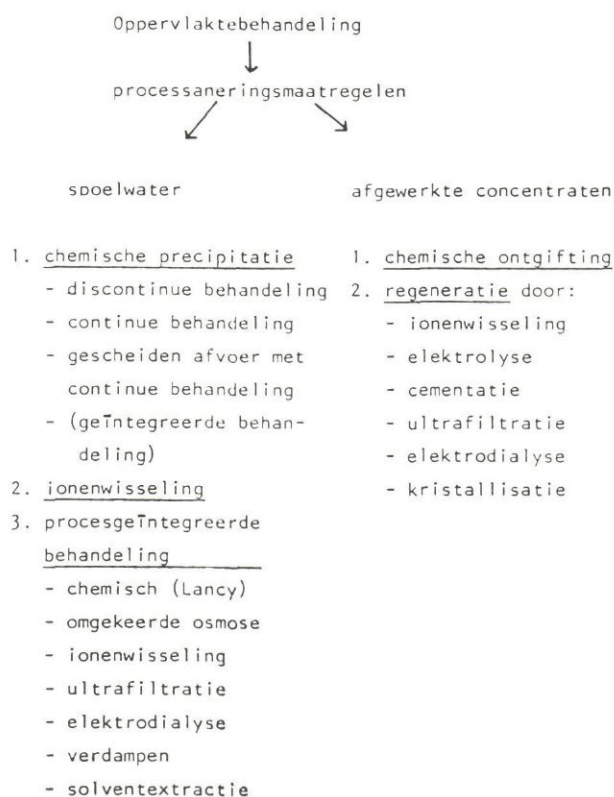
- grensoverschrijdende vervuiling;
- industriële lozingen;
- diffuse bronnen.

Als gevolg van vele na 1970 genomen saneringsmaatregelen in binnen- en buitenland is een duidelijk herstel van de oppervlaktewaterkwaliteit in Nederland opgetreden. Dit positieve resultaat is te danken aan het totaal van de genomen maatregelen.

Bij het gebruik maken van de enorme hoeveelheid zware metalen die via de grote rivieren ons land binnenkomt als referentiekader, gaat men voorbij aan problemen die zich lokaal voordoen. Bij kleine oppervlaktewateren en zuiveringsinstallaties worden deze problemen vaak veroorzaakt door één of enkele lozers.

De industriële lozingen van zware metalen zijn de afgelopen jaren aanzienlijk teruggebracht. Hierdoor namen de diffuse bronnen een steeds belangrijker plaats in. Via neerslag, droge depositie, straatvuil, corrosie van metalen, huishoudelijk afvalwater en afvalwater van kleine bedrijfsmatige activiteiten komen aanzienlijke hoeveelheden zware metalen in de riolering. Ten onrechte wordt vaak gesuggereerd dat diffuse lozingen geen industriële bronnen hebben. Gebleken is dat luchtverontreiniging, als gevolg van industriële activiteiten een niet onbelangrijke diffuse bron van waterverontreiniging is.

Op basis van het Indicatief Meerjarenprogramma Water 1980-1984 wordt door de overheid een beleid gevoerd om lozingen te



Afb. 1 - Apparatuur voor het behandelen van afvalwater.

beperken. Voor de aanpak van de problemen zullen twee wegen gevolgd moeten worden: beperking van de industriële emissies en beperking van niet-industriële diffuse emissies. Deze laatste door vermindering van het gebruik van zware metalen in bepaalde toepassingen.

Het zal duidelijk zijn dat gezien het toenemende relatieve belang in de komende jaren daarnaast veel aandacht aan de diffuse lozingen besteed moet worden.

Het belangrijkste uitgangspunt bij de bestrijding van de waterverontreiniging blijft: 'de vermindering van de verontreiniging'.

Het toepassen van schone technologie, waaronder in het algemeen wordt verstaan de ontwikkeling van minder vervuulende productieprocessen, de ontwikkeling van nieuwe zuiveringstechnieken en het rationeel beheer van grondstoffen en energie, zoals het verminderen van het gebruik van metalen in bepaalde toepassingen, past uitstekend binnen deze beleidslijn. Immers: voorkomen is beter dan zuiveren!

3. Zuiveringstechnieken

In het vorige hoofdstuk is aangegeven dat het niveau aan zware metalen in het zuiverings-slib gedurende de laatste jaren sterk is gedaald. Deze daling is voor een aanzienlijk deel toe te schrijven aan de toepassing van zuiveringstechnieken bij bedrijven die in

hoofdzakelijk zware metalen lozen. Met name in de galvanische industrie is een aantal technieken ontwikkeld die met succes in deze industrietak worden toegepast. Door de VOM wordt gewezen op het belang van een goede inventarisatie van de verontreinigingen en het watergebruik om te komen tot een vermindering van het waterverbruik en de lozing van de hoeveelheid zware metalen. Ook al komt men hierna tot de conclusie dat het installeren van een zuiveringsinstallatie noodzakelijk is, dan nog kan een dergelijke benadering een aantal belangrijke voordelen opleveren als een lager waterverbruik en lagere zuiveringskosten.

Wanneer tot de aanschaf van een zuiveringsinstallatie wordt besloten, staat er een aantal typen installaties ter beschikking (zie afb. 1). Hierbij is onderscheid gemaakt tussen systemen ten behoeve van de behandeling van de totale afvalwaterstroom en systemen voor deelstroombehandelingen.

Tot deze eerstgenoemde systemen worden gerekend de precipitatie- of ONO-behandeling en ionenwisseling.

Bij precipitatie worden de zware metalen als bijvoorbeeld metaalhydroxiden neergeslagen, waarna door bezinken of floteren en filtreren de gevormde hydroxiden van het afvalwater worden gescheiden. Wanneer het afvalwater complex gebonden metalen bevat moeten deze complexen eerst worden afgebroken.

Daarnaast moet zeswaardig chroom worden gereduceerd tot het driewaardig ion.

Bij ionenwisseling worden de in het afvalwater aanwezige metaalzouten (tijdelijk) gebonden aan vaste, chemisch actieve kunstharsen. Als deze beladen zijn vindt er een regeneratie plaats, waarbij de zouten, nu echter in een geconcentreerde vorm, weer vrijkomen.

Precipitatie en ionenwisseling kunnen als deelstroombehandeling worden toegepast. Hiervoor is een aantal systemen commercieel verkrijgbaar.

Momenteel vinden precipitatie en ionenwisseling voor de behandeling van metaalhoudend afvalwater ruime toepassing. Slechts 5% van de bedrijven die metaalhoudend afvalwater behandelen hebben in andere zuiveringstechnieken geïnvesteerd. Bij de toepassing van precipitatie systemen zal altijd voor het hydroxideslib een verwerkings- of afzetmogelijkheid moeten worden gevonden. Door de toepassing van procesgeïntegreerde technieken of voorzieningen voor de zuivering van deelstromen die een metaal bevatten, kan metaal in principe worden hergebruikt. Van belang is de vraag in hoeverre door het investeren in deze technieken de toepassing van het precipitatie systeem als eindzuivering niet nodig zal zijn en in hoeverre hergebruik van zware metalen zonder kwaliteitsverlies mogelijk is.

Een tweetal, in ontwikkeling zijnde, procesgeïntegreerde systemen lijkt goede perspectieven te hebben. Het betreft de verwijdering en terugwinning van zware metalen uit afvalwater met behulp van membraanfiltratie en de elektrolytische terugwinning van zware metalen uit verdunde oplossingen.

Door TNO en Wafilin is het onderwerp membraanfiltratie ten behoeve van het colloquium uitvoerig uitgewerkt.

Hyperfiltratie (omgekeerde osmose) kan zowel worden toegepast op de afzonderlijke spoolwaterstromen, als op de totale afvalwaterstroom. Bij de toepassing op afzonderlijke spoolwaterstromen kan in principe een volledig hergebruik worden gerealiseerd.

Bij een aantal typen spoolwater, met name afkomstig van nikkelbaden, heeft de behandeling door middel van hyperfiltratie economisch gezien perspectieven.

Ultrafiltratie (zie afb. 2) kan alleen worden toegepast indien het afvalwater een voorbehandeling heeft ondergaan, waarbij de metalen worden neergeslagen of complex gebonden worden, zodat ze het membraan niet meer passeren. In het algemeen worden de metalen hiervoor neergeslagen als metaalhydroxiden. Hergebruik van het metaalhydroxide slib is mogelijk met name indien het slib afkomstig is van de behande-

ling van spoelwater dat slechts één type metaal bevat. Daartoe zal het metaalhydroxideslib weer in oplossing moeten worden gebracht.

Door TAUW, TNO en Magneto Chemie wordt een onderzoek uitgevoerd naar de toepasbaarheid van elektrolyse voor de verwijdering en terugwinning van nikkel en zink uit staande en lopende baden in de galvanische industrie.

Er zijn drie mogelijkheden om het stroomrendement te verhogen:

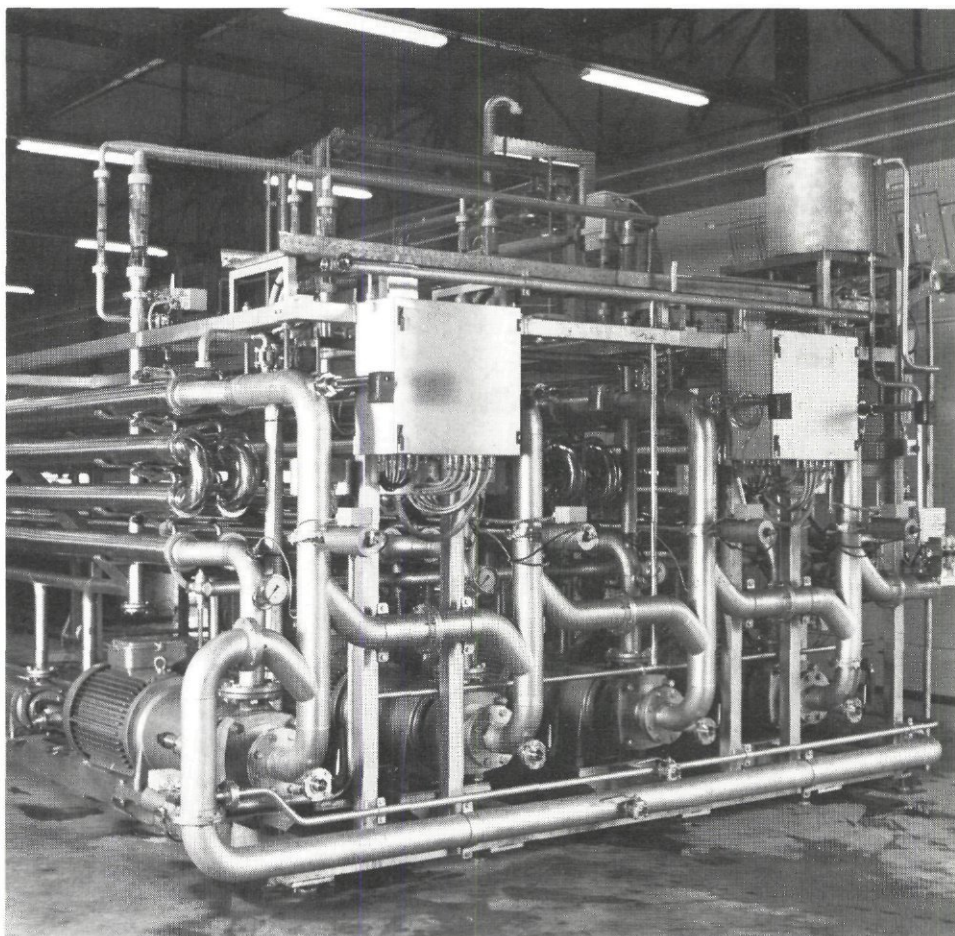
- vergroting van het oppervlak van de kathode;
- verbetering van de stofoverdracht door verkleining van de grenslaagdikte;
- verhoging van de concentratie.

Vergroting van oppervlak is mogelijk door de toepassing van drie-dimensionale elektrode-systemen. De stofoverdracht kan worden verbeterd door snelheidsverhoging van het elektrolyt ten opzichte van de kathode en door het opwekken van turbulentie.

Toepassing van elektrolyse vindt nu voornamelijk plaats voor het verwijderen van edele metalen. Voor de verwijdering van nikkel en zink dienen betere en goedkopere systemen dan de bestaande commerciële te worden ontwikkeld.

De ontwikkeling van toepassing van technieken voor de verwijdering van zware metalen heeft voor een groot deel plaatsgevonden in de galvanische industrie.

De toepassing in andere bedrijfstakken waar zware metalen worden geloosd, dient verder te worden gestimuleerd. Hierbij kan de Vereniging van Leveranciers van Milieu-apparatuur (VLM), die in oprichting is, een belangrijke rol gaan spelen.



Afb. 2 - Ultrafiltratie-installatie (Wafilin).

Door deze vereniging is een voordracht gehouden over de positie en bijdrage van de Nederlandse leveranciers van milieu-apparatuur. De VLM zal gaan functioneren

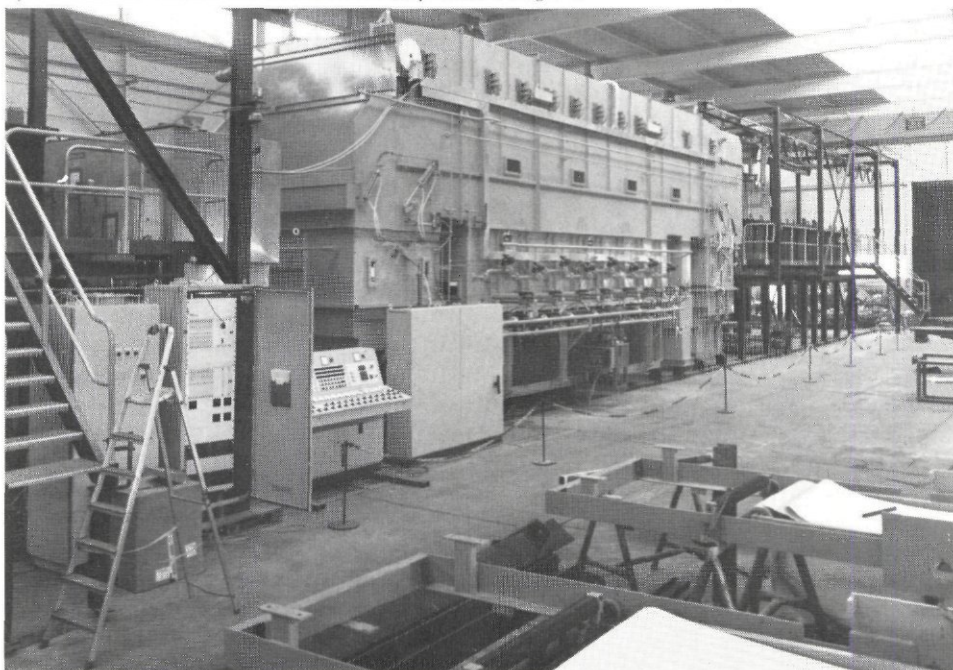
als intermediair tussen enerzijds leveranciers en anderzijds instellingen en organisaties die betrokken zijn bij de milieumarkt.

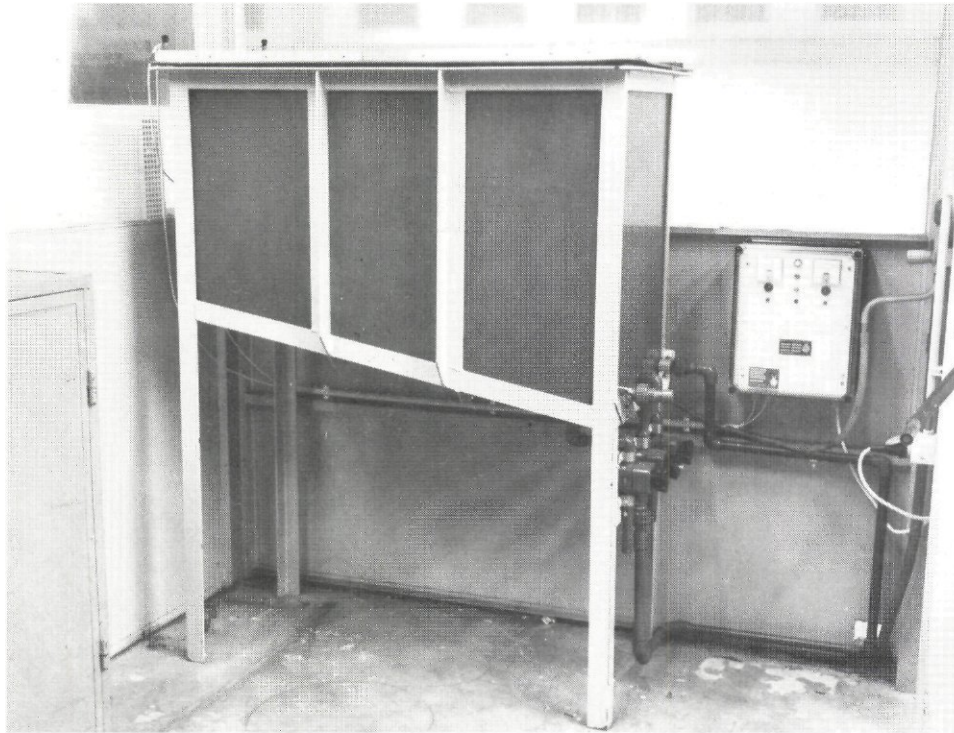
4. Procesvervanging

Het voorkomen van het ontstaan van verontreinigende stoffen door het toepassen van minder vervuulende productieprocessen staat voorop bij de bestrijding van de waterverontreiniging. Twee van dergelijke schone-technologie-processen zijn het gebruik van een nieuw blauwpassiveerbad en de vervanging van cadmium door galvano-aluminium.

Het eerste proces is ontwikkeld door het Metaalinstituut TNO te Apeldoorn. Uit laboratoriumonderzoek bleek dat het mogelijk was gebruik te maken van een blauwpassiveringstechniek zonder salpeterzuur of nitraationen en met vervanging van chroomzuur door het milieuvriendelijker kaliumchroomsulfaat. Praktijkonderzoek bij een galvanisch bedrijf heeft uitgewezen dat met één type blauwpassiveerbad gepassiveerd kan worden na elk type zinkbad, waarbij als enige variant de zuurgraad van het passieveerb bad moet worden afgestemd op het voorafgaande verzinkprocedé. Het blauwpassiveerb bad is in technische zin gelijkwaardig aan de bestaande handelspassiveerbaden.

Afb. 3 - 'Rekken'-machine voor het alumineren van producten (Hegin Galvano Aluminium).





Afb. 4 - Elektrolyse-cel voor het reinigen van cadmium- en cyanide-bevattend spoelwater (Fokker).

De bedrijfskosten voor dit nieuwe bad, zoals chemicaliënverbruik en controle zijn over het algemeen gelijk of iets lager dan de kosten voor bestaande baden. De besparingen liggen vooral op het gebied van de vermindering van de kosten voor afvalwaterzuivering. Deze besparingen kunnen al snel enkele tientallen guldens per dag bedragen. Een beperking bij dit procédé is de sturing van het proces bij wisselend produkt aanbod. Daarom lijkt dit procédé vooralsnog slechts geschikt bij de behandeling van één constant produkt. In de loongalvanische bedrijfstak wordt dit proces nog niet in de praktijk toegepast. Het tweede schone-technologie-proces is de vervanging van cadmium door aluminium. Het gebruik van de zwarte lijst-stof cadmium is de laatste jaren aanzienlijk verminderd. Niettemin wordt cadmium, speciaal voor produkten die aan hoge kwaliteitseisen moeten voldoen (hoge corrosiebestendigheid), in onder meer galvanische industrie nog steeds toegepast.

Het loon-galvanisch bedrijf Hegin Galvano Aluminium heeft in samenwerking met de Duitse firma Siemens een technologie ontwikkeld voor het elektrolytisch neerslaan van aluminium als vervanger voor cadmium (zie afb. 3).

Een aluminium deklaag biedt een zeer hoge bescherming tegen corrosie, daar het onedele aluminium net als cadmium een kathodische bescherming biedt en het aluminium in een atmosfeer een oxidelaag vormt welke tegen tal van chemicaliën bestand is. Behalve de voor- en nabehandeling is het proces geheel afwijkend van gebruikelijke galvanische

behandelingsmethoden. Het neerslaan van aluminium vindt plaats bij ca. 100 °C in een organisch elektrolyt onder uitsluiting van water en lucht. Er ontstaat hierbij geen

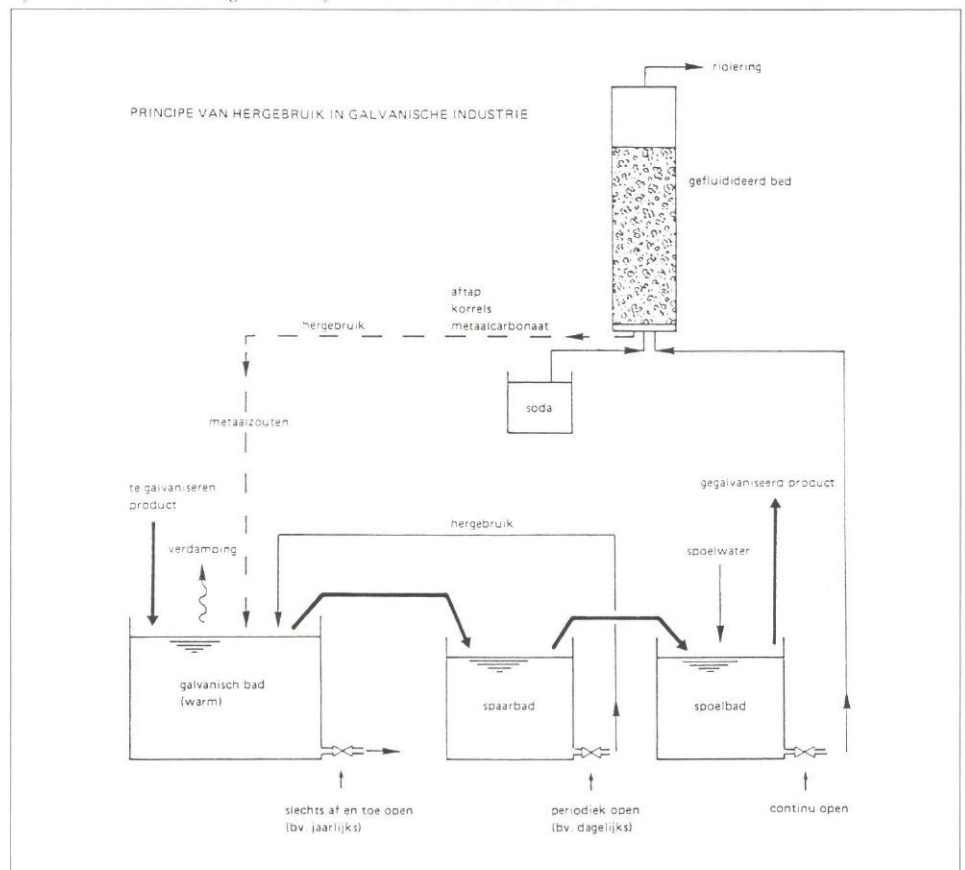
water- of luchtverontreiniging. Vele metalen zijn op deze wijze te behandelen.

De gealumineerde produkten kunnen met bijvoorbeeld een chromateer-proces of een anodiseerproces behandeld worden. Deze nieuwe galvanotechniek is met succes beproefd in een zogenaamde 'rekmachine', waar onderdelen, op rekken geplaatst, worden gegalvaniseerd. Deze rekmachines zijn reeds commercieel beschikbaar. Om een werkelijk alternatief voor cadmium te kunnen bieden zullen ook mogelijkheden gecreëerd moeten worden voor de behandeling van andere dan op rekken te plaatsen onderdelen.

5. Case-studies

Door vertegenwoordigers van Philips en Fokker is ingegaan op de wijze waarop de lozingen van zware metalen binnen deze bedrijven zijn teruggedrongen. Door Philips wordt waar mogelijk een procesgeïntegreerde aanpak nagestreefd. Daarbij speelt de proceskeuze uiteraard een belangrijke rol. Zo kunnen cyanide-arme en cyanide-vrije baden en baden met lagere metaalconcentraties worden toegepast bij verschillende processen. Verder is de volledige overgang van cadmium naar zink een duidelijk voorbeeld van bestrijding bij de bron. Nieuw is de ontwikkeling van een etsproces met koper (II)-chloride bij de

Afb. 5 - Schematische weergave van de fluïde-bed kristallisatie (DHV).



produktie van bepaalde typen panelen met gedrukte bedrading ten behoeve van elektronische apparatuur. Overigens wordt momenteel gekeken naar de mogelijkheden van elektrolytische regeneratie van de afgewerkte etsoplossing in combinatie met het terugwinnen van metallisch koper. In dat geval is een gesloten systeem mogelijk. Voor de beitsing van koperen voorwerpen kan chroomzuur/zwavelzuur vervangen worden door zwavelzuur en waterstofperoxide of persulfaat.

Uit het uitgewerkte bad wordt het opgeloste koper teruggewonnen waarna de beitsoplossing weer opnieuw kan worden gebruikt. Uitgangspunt bij de ontwikkeling van alternatieve procédé's was en is dat de kwaliteit van het produkt niet negatief beïnvloed wordt.

Bij de procesgeïntegreerde aanpak binnen Philips wordt gebruik gemaakt van een groot aantal fysisch-chemische basistechnieken, die al zijn opgesomd in afb. 1.

Voor elektrolytische terugwinning van zware metalen bestaat steeds meer aandacht. Naast de behandeling van meer geconcentreerde stromen als spaarbaden is het nu ook mogelijk uitgewerkte galvanische- en etsbaden door middel van elektrolyse van zware metalen te ontdoen c.q. te regenereren. Een voorbeeld is de anodische regeneratie van afgewerkte chroomzuur-zwavelzuur etsbaden.

Na verloop van tijd zal het chroomzuur grotendeels zijn omgezet in driewaardig chroom. Door elektrolyse is het etsmedium weer geschikt te maken voor gebruik (het drievoudig chroom wordt weer omgezet in zeswaardig chroom).

De geschetste aanpak heeft bij Philips geleid tot een reductie van de lozing van zware metalen in vergelijking met 1970 van 90%. Daarbij is door procesgeïntegreerde maatregelen een even grote bijdrage geleverd als door de inzet van ONO-installaties.

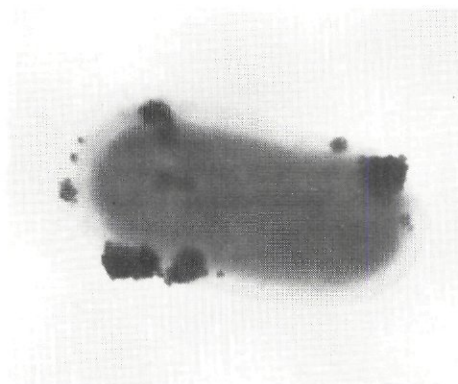
Bovendien is het waterverbruik in die periode gehalveerd.

Bij Fokker bevat het afvalwater onder meer chroom en cadmium. Evenals bij Philips stond bij Fokker de bronbestrijding bij de sanering van deze emissies centraal.

De chroomemissie was vooral afkomstig van de metaallijf afdeling. Door een reorganisatie van het spoelsysteem is het waterverbruik teruggebracht en worden uitgesleepte proceschemicaliën teruggevoerd in het voorgaande behandelingsbad.

Hierbij werd gebruik gemaakt van de mogelijkheid om verdampingsverliezen te compenseren.

Door Fokker is een rekenmodel ontwikkeld dat inzicht moest geven in de gevolgen van de op papier ontworpen badenopstelling en spoelwaterdoorloop. Met behulp van een micro-computer zijn de concentraties aan



Afb. 6 - Cadmiumsulfide bevattende bacterie (IVM).

verontreinigingen in proces- en spoelbaden berekend. Met een kleine aanpassing is het systeem ingevoerd nadat reeds gebleken was dat de berekende concentraties verontreiniging in de spoelbaden geen effect op de lijmhechting hadden. Regelmatige controle na invoering van dit spoelregime heeft weliswaar aangetoond dat de werkelijke concentraties verontreiniging in enkele gevallen iets hoger bleken dan berekend was; dit heeft echter geen gevolgen voor de lijm kwaliteit. De chroomlozing bij de metaallijf afzetting is met rond 80 kg per jaar gereduceerd. Aangetoond is dat een dergelijk systeem een goed alternatief biedt ten opzichte van de gebruikelijke milieumaatregelen bij behandelingslijmen met warme procesbaden.

Cadmium wordt bij Fokker toegepast als deklaag ter bescherming van stalen vliegtuigonderdelen tegen corrosie. De zeer strenge corrosiebeschermingseisen in de vliegtuigbouw maken het toepassen van cadmium voorsnoodzakelijk.

Vóór de sanering van de cadmiumreeks werd jaarlijks circa 15 kg cadmium geloosd, waarbij het grootste deel afkomstig was van het spoelbad na het cyanidisch cadmiumbad. Door een standspoelbad na het procesbad te plaatsen werd het mogelijk continue elektrolyse uit te voeren (zie afb. 4). Deze elektrolyse bood naast de verwijdering van cadmium ook nog het voordeel van de afbraak van het aanwezige cyanide in het spoelwater aan de anode.

Door deze en andere maatregelen is de cadmium-emissie uit de galvanische afdeling teruggebracht tot 4 kg per jaar, waarbij het gemiddelde spoelwatergehalte aan cadmium 0,08 mg/l bedraagt. Door Fokker wordt momenteel intensief onderzoek verricht naar de toepassing van een zink-tin-legering als alternatief voor de cadmium-deklaag. Om te bepalen of deze legeringen een goed alternatief zijn zullen eigenschappen als corrosiebescherming en galvanische corrosie bij koppeling met aluminium-legering onderzocht moeten worden. Dit onderzoek is onlangs van start gegaan.

6. Nieuwe ontwikkelingen

Bij de voorbereidingen van het colloquium is een aantal nieuwe ontwikkelingen signaleerd, die hoewel het vaak onderzoek in een fundamenteel stadium betreft, zodanige perspectieven hebben dat een presentatie op het colloquium wenselijk was. Over een drietal van deze ontwikkelingen is kort gerapporteerd. Het betreft onderzoek uitgevoerd door:

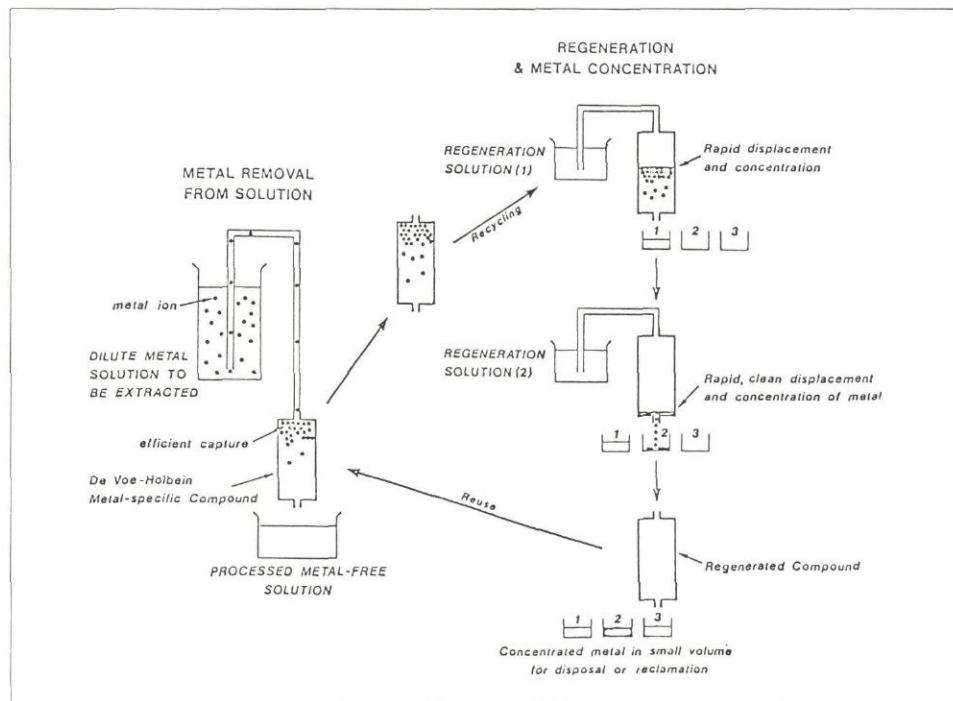
1. DHV Raadgevend Ingenieursbureau: 'Metaalterugwinning door middel van fluidbed kristallisatie'.
2. Instituut voor Milieuvraagstukken/Vrije Universiteit Amsterdam: 'Metaalverwijdering met behulp van bacteriële processen'.
3. McGill Universiteit, Montreal (DeVoe en Holbein): 'Metaalverwijdering met behulp van uit de microbiologie ontleende processen'.

De ontwikkeling van DHV richt zich op het toepassen van een gefluidiseerd-bed reactor voor het neerslaan van zware metalen. In principe kan dit korrelvormig neerslag gevormd worden door de zware metalen neer te slaan als kristalvormige carbonaten. Van groot belang is de pH-beheersing van het proces – vermeden moet worden dat hydroxiden gevormd worden – en de aanwezigheid van voldoende carbonaat in oplossing.

Het proces (zie afb. 5) wordt al met succes toegepast bij de ontharding van water (vorming van calciumcarbonaat). Kristallisatie van carbonaten van zware metalen kan ook toegepast worden op kleine deelstromen. Dit is van belang voor de hergebruiksmogelijkheden.

Bij het IVM is onderzoek gestart naar de accumulatie van zware metalen, in het bijzonder cadmium, door middel van micro-organismen (met name *K-aerogenes*). Het onderzoek heeft inmiddels aangetoond dat met betrekking tot het ontgiftingsmechanisme sprake is van een fysiologische adaptatie. Het cadmium wordt neergeslagen als sulfide en/of sulfaat dat zich respectievelijk aan of in de bacterie bevindt (zie afb. 6). Daarnaast wordt een speciaal eiwit aangemaakt dat het resterende cadmium bindt. De bacterie *K-aerogenes* is in staat het cadmium te binden bij concentraties lager dan via normale precipitatie als cadmiumsulfide bereikt kan worden. In principe zou zuivering aan de bron op deze wijze kunnen plaatsvinden. Het cadmium bevattend residu – tot 5,8% cadmium is in de bacteriën aangetroffen – dient verder verwerkt te worden.

DeVoe en Holbein hebben speciale verbindingen ontwikkeld die metalen selectief en met een hoge affiniteit kunnen binden. Metaalverwijdering is haalbaar tot ppb-niveau en lager, terwijl terugwinning van het metaal door regeneratie mogelijk is.



Afb. 7 - Schematische weergave van het DeVoe-Holbein-systeem.

Er zijn thans ca. 30 samenstellingen ontwikkeld elk specifiek voor één of enkele metalen, die een hoge stabiliteit vertonen, over een breed pH-gebied kunnen worden ingezet en temperaturen verdragen tot zeker 120 °C. Het systeem van DeVoe en Holbein is in afb. 7 schematisch weergegeven.

Bij de genoemde nieuwe ontwikkelingen zijn onderling een aantal verschillen te constateren, die van belang kunnen zijn voor uiteindelijke toepassingen. Het DHV-systeem kan mogelijk voor een aantal toepassingen economisch zeer aantrekkelijk zijn, waarbij momenteel gestelde normen worden gehaald.

De systemen in ontwikkeling bij het IVM en DeVoe/Holbein hebben als potentie dat zware metalen tot zeer lage concentraties verwijderd kunnen worden. Met betrekking tot de kosten is voor beide systemen nog geen uitspraak te doen.

Voor de DeVoe/Holbein benadering zijn processen ontwikkeld, waarbij net als bij het DHV-systeem goede hergebruiksmogelijkheden aanwezig zijn. Dit laatste is bij de zware metalen verwijdering met behulp van microbiologische processen, mede ook door het nog ontbreken van een procestechnische opzet, nog niet duidelijk. Met name voor de IVM en DHV-systemen geldt dat nog veel ontwikkelingswerk verricht moet worden alvorens praktijktoepassing te verwachten is.

7. Paneldiscussie

In een paneldiscussie aan het slot van de dag is in het bijzonder ingegaan op de vraag in hoeverre de aandacht voor de genoemde doelgroepen verlegd dient te worden naar

andere bronnen van metaalverontreiniging.

De laatste jaren zijn met name in de galvanische industrie aanzienlijke inspanningen geleverd inzake de beperking van de lozing van zware metalen. Mede daardoor is de bijdrage die door de doelgroepen van het colloquium aan de totale belasting van het milieu met zware metalen wordt geleverd aanzienlijk gedaald. Van de zijde van de industrie werd betoogd dat het van belang is de aandacht ook op andere industriële bronnen en diffuse bronnen te richten. Van de belasting van het oppervlaktewater vindt, afgezien van de grensoverschrijdende vervuiling, ongeveer de helft zijn oorsprong in diffuse bronnen. In het bijzonder waar het gaat om de zwarte lijst-stoffen cadmium en kwik zal dit percentage verder oplopen na de vergaande sanering van industriële bronnen van deze stoffen. Ook met betrekking tot de metalen lood, koper en zink leveren de diffuse bronnen een aanzienlijke bijdrage.

Intensivering van onderzoek naar de aard en omvang van diffuse bronnen moet leiden tot verdere maatregelen om de belasting van het milieu door diffuse bronnen te reduceren.

Op dit punt worden overigens reeds maatregelen door de overheid voorbereid zoals de beperking van het loodgehalte in benzine en centrale deelontharding van drinkwater.

Voor Nederland, benedenstrooms aan de Rijn en Maas, is het van belang dat in internationaal overleg druk uitgeoefend kan worden op het buitenland om de grensoverschrijdende vervuiling zoveel mogelijk te beperken. Om deze druk te kunnen uitoefenen zal in Nederland de lozing van zware metalen zoveel mogelijk worden beperkt.

Afstemming van lozingseisen vindt onder meer in EG-verband plaats.

8. Voortgang

Bij het opzetten van een onderzoek-, ontwikkelings- en demonstratieprogramma is een coördinerende taak weggelegd voor de Werkgroep Verwijdering Zware Metalen uit Afvalwater, die onlangs is opgericht.

Deze werkgroep, ressorterend onder de Commissie Milieu en Industrie, bestaat uit vertegenwoordigers van industrie, waterkwaliteitsbeheerders, onderzoeksinstituten en rijksoverheid.

De werkgroep zal bij het opstellen van het bovengenoemde projectenprogramma prioriteit geven aan procesgeïntegreerde voorzieningen. Bij deze procesgeïntegreerde voorzieningen kan gedacht worden aan de vervanging van milieuschadelijke componenten.

Verder dient de verdere ontwikkeling van membraantechnologie en elektrolyse aandacht te krijgen.

De werkgroep zal beginnen met het inventariseren van knelpunten bij de huidige stand van de techniek en aangeven waar verdere ontwikkelingen gewenst zijn. Op basis daarvan kan een onderzoekprogramma worden geformuleerd.

De overheid heeft een aantal financieringsinstrumenten ter beschikking om in een dergelijk projectenprogramma te participeren.

Ter gelegenheid van de studiedag is een colloquiumbundel samengesteld met de bijdragen van de sprekers van het colloquium, een nabeschouwing, een overzicht van de verschillende financieringsmogelijkheden en een complete deelnemerslijst.

De bundel is bij het Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieuhygiëne verkrijgbaar tegen kostprijs. Voor inlichtingen betreffende het colloquium en verschillende subsidiemogelijkheden kunt u zich wenden tot de directie Afvalstoffen en Schone Technologie, afdeling Schone Technologie van bovengenoemd ministerie.

Literatuur

1. Van Leeuwen, C. J. (1984). 'De toxicologische consequenties van het gebruik van dialkyl-dithiocarbamaten voor enkele zoetwaterorganismen'. H₂O, 8: 160-165.

