

# Een gesubsidieerd pilotplant-onderzoek naar regeneratie van zware metalen

Voordracht gehouden op de najaarsvergadering van de NVA op 19 oktober 1978 te Arnhem.

## Inleiding

In het productiebedrijf Kleefse Waard van Enka te Arnhem worden verschillende produkten vervaardigd, zoals het rayonbandengaren voor autobanden, carboxymethylcellulose met technische en consumptieve toepassingen, synthetische vliezen ondermeer voor tapijtrug en huishoudelijke vliezen waaronder de Enka-zeem. Het voor de produktie benodigde water wordt voor ca. 80 % opgepompt uit een haven die in verbinding staat met de Rijn; de resterende 20 % wordt opgepompt in de



J.H.R. DR.S. G. L. F. VAN  
KINSCHOT  
Enka BV

vorm van grondwater. Het verwerkte water wordt door een vijfvoudig rioolsysteem afgevoerd. Dit meervoudig rioolsysteem werd bij de stichting van de Kleefse Waard ca. 35 jaar geleden ontworpen om stagnaties bij de volcontinu werkende processen te voorkomen. Is namelijk een reparatie of onderhoud aan een riool noodzakelijk, dan kan één systeem tijdelijk op een ander worden overgezet.

Nu er milieutechnische maatregelen genomen dienen te worden, is dit meervoudig systeem een voordeel gebleken bij het scheiden van te behandelen afvalwaterstromen en stromen, die zondermeer kunnen worden afgevoerd, zoals regenwater en koelwater.

Het rioolsysteem is als volgt opgebouwd:

- neutraal water, een relatief schone stroom die niet behandeld hoeft te worden;
- schoonzuur water, dat eveneens geen zuivering behoeft en een pH van 4-5 heeft;
- alkalisch water, dat biochemisch gezuiverd zal worden;
- zuur water, waaruit eerst zink dient te worden verwijderd alvorens het biochemisch gezuiverd kan worden.

Deze vier stromen worden geloosd op de IJssel.

Naar de haven van de Rijn wordt nog koelwater geloosd dat 'relatief schoon' is aangezien het vrijwel geheel uit Rijnwater bestaat.

## Zuiveringsplan

Voor het bedrijf Kleefse Waard is een zuiveringsplan voor het afvalwater opgezet, dat door het RIZA en door Rijkswaterstaat

Directie Bovenrivieren is goedgekeurd.

Dit plan bestaat uit een biochemische behandeling van het alkalische water (350 m<sup>3</sup>/h) en het zure water (35 m<sup>3</sup>/h), nadat uit deze laatste stroom het zink verwijderd zal zijn.

Doelstelling is hierbij de huidige lozing van 150 kg/h BZV terug te brengen tot 8 kg/h en de lozing van zink van 288 kg/d tot 20 kg/d uitgedrukt als Zn<sup>++</sup>.

In januari 1979 komt een biochemische afvalwaterzuiveringsinstallatie gereed. Dit is een actief-slib systeem met drukbeluchting door middel van poreuze schijven. Voor de bouw van deze installatie werd Rijkssubsidie verkregen volgens de regels opgesteld voor Rijkswaterstaat. Met het gereedkomen van deze installatie is een mijlpaal bereikt voor de zes Enka-bedrijven in Nederland.

Vanaf dat moment wordt van alle bedrijven het afvalwater behandeld, direct door drie eigen biochemische installaties, indirect door drie aansluitingen op regionale zuiveringsinstallaties.

## Zinkverwijderingsprocessen

Een aantal processen van zinkverwijdering en terugwinning werd door Enka in de afgelopen jaren op laboratoriumschaal bestudeerd. Daarbij kwam als belangrijkste probleem naar voren de vereiste hoge selectiviteit voor een proces, dat tot recycling zou leiden.

Het rayonbandengarenproces, waarbij het zink in het spinproces gebruikt wordt, is ondermeer gevoelig voor te hoge calciumconcentraties. Dit betekent, dat voor recycling een proces met hoge selectiviteit voor zink ten opzichte van calcium een absolute noodzaak is.

De volgende processen werden onderzocht en beoordeeld:

- precipitatie, zeer slechte selectiviteit en probleem met slibafvoer;
- 2-stapsprecipitatie, redelijke selectiviteit, doch relatief hoge kosten;
- vaste ionenwisselaar, geringe selectiviteit en probleem met eluatafvoer;
- solvent extractie, goede selectiviteit;
- omgekeerde osmose, filtratieproblemen in verband met colloïdaal zwavel;
- indamping, slechte selectiviteit en kostbaar door hoog energieverbruik;
- elektrolyse, zeer hoge kosten.

Om bedrijfs-technische, milieu-technische, economische, maar vooral om selectiviteitsredenen leek het solvent-extractiesysteem de meest gunstige oplossing voor het zinkprobleem. Dit zgn. Vålbergproces zou

bovendien leiden tot volledige recycling binnen het bedrijf. Het is ontwikkeld in Zweden door MX Processer en Svenska Rayon, die hierop octrooi hebben verkregen en licenties verlenen.

## Subsidie

Uit contacten met genoemde Zweedse firma's kwam de wenselijkheid naar voren een onderzoek te verrichten met behulp van een pilotplant. Op basis van dit onderzoek zou Enka een definitieve keuze voor een zink recycling proces kunnen doen en een licentie-contract kunnen afsluiten. Uit een kostenraming kwam een bedrag van f 385.000,— voor aanschaf van de pilotplant, de opstelling en aansluiting daarvan, de bedieningskosten, analyses en rapportage. De financiële positie van Enka in 1976 liet een dergelijke uitgave niet zondermeer toe en uitstel van het onderzoek en vertraging van de realisering van het uiteindelijke project leek waarschijnlijk.

Dit was voor Enka reden contact op te nemen met het Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne met het verzoek in aanmerking te komen voor subsidie in het kader van onderzoek op het gebied van de ontwikkeling van schone technologie. Bij de daarover gevoerde besprekingen en briefwisselingen kwamen de volgende criteria ter sprake:

- de ernst van de milieubelasting en het rendement van de te nemen maatregelen;
- de toepasbaarheid van het onderhavige proces bij andere industrieën;
- de vraag of dit proces tot volledige recycling zou kunnen leiden;
- de mogelijkheid van alternatieve processen met betere resultaten;
- het risico van een extra andere milieubelasting door toepassing van dit proces;
- de toekomst van het productieproces waarvoor de milieumaatregel moet worden toegepast.

De tijdsperiode vanaf de eerste aanvraag tot definitieve toezegging van de subsidie voor het volle bedrag van de geraamde kosten bedroeg tien maanden. Voor de industrie is dit een lange tijdsduur, doch anderen vinden het wellicht een geruststellende gedachte, dat overheidsuitgaven zo zorgvuldig worden beoordeeld. De verlening van de subsidie bevatte ondermeer de volgende voorwaarden:

- de kosten dienden nauwkeurig te worden gespecificeerd met tarieven en accountantsverklaringen;
- er werd een begeleidingscommissie voor het project opgericht, bestaande uit één

vertegenwoordiger van het Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne, één van de Stichting Verwijdering Afvalstoffen en één van het RIZA;

— het eindrapport diende openbaar te zijn en op verzoek aan derden ter beschikking te worden gesteld, waarbij rekening zou worden gehouden met het weglaten van specifieke bedrijfsgeheimen;

— indien Enka via dit proces bijv. door sublicenties in de toekomst van derden geld zou ontvangen, diende de subsidie te worden terugbetaald.

### Pilotplantproeven

Het onderzoek met de pilotplant heeft ca. acht maanden geduurd, aangevuld met nog enkele biologische afbreekbaarheidsproeven op het research laboratorium. De kosten bedroegen ongeveer f 250.000,—, hetgeen lager dan de oorspronkelijke raming was. Het proces berust op extractie van een waterige fase met opgelost zink door een extractiemiddel opgelost in een organische fase.

Bij dit proces is het extractiemiddel DEPFA, di-(2-ethylhexyl) fosforzuur, waarbij als oplosmiddel eerst Shellsol K, een mengsel van alifatische koolwaterstoffen en vervolgens Solvesso 150, een mengsel van aromatische koolwaterstoffen werd gebruikt.

Het zink uit de waterige fase wordt gebonden aan het DEHPA en gaat hierbij over naar de organische fase. Na scheiding kan de waterige fase afgevoerd worden naar de biologische waterzuivering. De organische zink bevattende fase wordt hierna behandeld met zwavelzuur, waarbij het zink naar de waterige fase overgaat. Na scheiding kan een gedeelte van deze zinksulfaat oplossing teruggevoerd worden naar het

productieproces en de organische fase naar de eerste extractietrap. Het overige gedeelte van de zinksulfaat oplossing circuleert over de tweede trap (afb. 1).

De doelstelling, die vóór de proeven was gesteld, hield 95 % rendement voor de zinkextractie in; voorts mocht minder dan 12 % van het calcium worden geëxtraheerd indien het zink voor recycling in het eigen productieproces bestemd is.

De resultaten, die bereikt werden, waren een rendement van hoger dan 98 % voor de zinkextractie en een calciumextractie van 5-10 %. Het verlies aan organische fase bedroeg 50 mg/l aangeboden afvalwater. De concentratie van het zink ion in het ingevoerde afvalwater bedroeg 400 mg/l en de concentratie in terug te voeren zinksulfaatoplossing is 30 g/l. Dit betekent een verhoging van 200 maal.

Teneinde deze resultaten te bereiken bleken enige procesinstellingen essentieel.

De eerste extractietrap diende twee maal te geschieden. De pH van de toevoer moest 2,8 of hoger zijn. De organische fase bestond uit 10 % DEHPA en 90 % Solvesso 150.

Dit aromatische oplosmiddel is een noodzaak, omdat met het alifatische oplosmiddel de gewenste selectiviteit van zink ten opzichte van calcium niet kon worden bereikt.

De verhouding organische fase tot afvalwater diende kleiner dan 1,0 te zijn.

In verband met het overigens geringe verlies aan organische fase werd nog een biologische afbreekbaarheidstest voor Solvesso 150 en DEPFA uitgevoerd. Aangetoond kon worden, dat beide stoffen in de biologische waterzuivering nagenoeg geheel worden afgebroken.

Tenslotte kan gesteld worden, dat door

deze pilotplantproeven voor Enka de keus voor zinkrecycling in het bandengarenproces op solvent-extractie is gevallen.

Doorslaggevend voor deze keus was de selectiviteit voor zink ten opzichte van calcium, terwijl dit proces tevens lagere investerings- en exploitatiekosten dan andere alternatieven inhoudt.

Door variaties in:

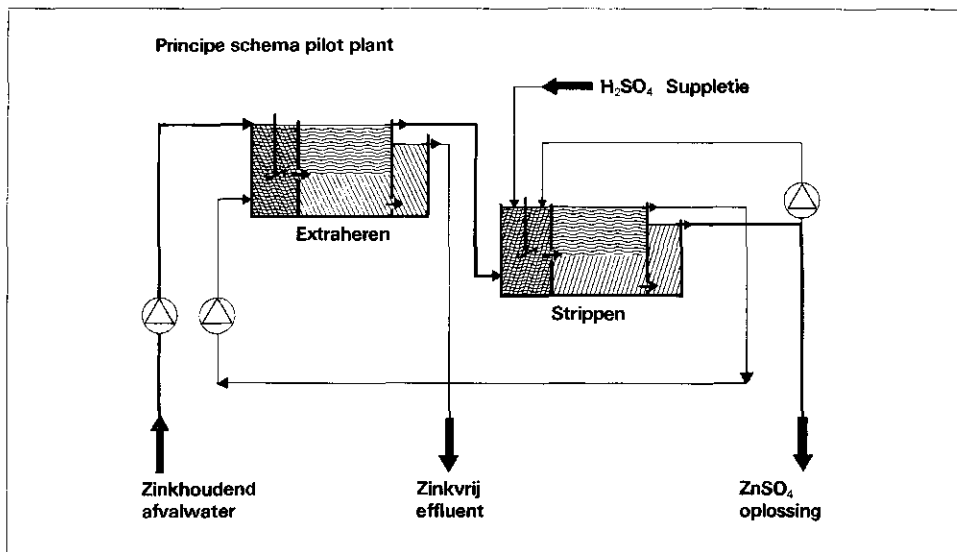
- het soort extractiemiddel;
- het soort organisch oplosmiddel;
- de concentratie van het eerste in het tweede;

— de pH;

is toepassing van dit proces voor andere afvalwaterstromen, waarin zich ongewenste hoeveelheden metaalzouten bevinden, denkbaar.



Afb. 1.



### Elektrum aangevuld met elektrotechnisch museum

Het Elektrum, het expositiecentrum van de Nederlandse elektriciteitsvoorziening te Arnhem is sinds 18 mei jl. uitgebreid met een museum waarin elektrotechnische materialen en elektrische toestellen die in vroeger dagen gebruikt werden zijn tentoongesteld.

De oude papierfabriek, waarvan een gedeelte is verbouwd tot wat nu het Elektrum is, bood de mogelijkheid om een museum in te richten. Zoveel mogelijk is de industriële sfeer van de oude fabrieksruijme gehandhaafd. Oude elektromotoren, transformatoren en schakelaars komen in deze sfeer goed tot hun recht. De kleinere voorwerpen — oude gloeilampen, broodroosters en lichtschakelaars vaak verrassend kunstig uitgevoerd — zijn geplaatst in glazen vitrines die via stalen brugconstructies bekeken kunnen worden.

Het complex omvat sinds kort nog een complete congreszaal voor ca. 275 personen met restaurant. Het Elektrum blijkt grote aantrekkingskracht te hebben.