

Continue bewaking van de afvalwaterlozing bij DSM Geleen

Inleiding

De Chemische Bedrijven van DSM Geleen produceren diverse soorten meststoffen, organische producten en polymeren. De hierbij veroorzaakte lozing van afvalwater is door een Provinciale vergunning gebonden aan normen. DSM is daarbij verplicht gemiddelde dagmonsters van de lozing te analyseren. Deze lozing vindt — via de onder provinciaal beheer staande Ur — plaats op de Maas. De Maas vertoont als regenrivier een sterk wisselend debiet. Bij zeer lage waterdoorvoer — soms $1 \text{ m}^3/\text{sec}$. — heeft de DSM-lozing tot en met het jaar 1970 een aantal malen visterfproblemen opgeroepen. Dit is uiteraard ontoelaatbaar; met het controle- en buffersysteem, dat in het volgende wordt beschreven, tracht thans de onderneming deze problemen te voorkomen. Niet alleen om tegemoet te komen aan de hengelsportbelangen, maar ook aan die van de drinkwatervoorziening en van de recreatie.

In een nieuwe en belangrijk in eisen verscherpte vergunning van het Provinciaal Bestuur is onlangs een aantal hoofdpunten van het systeem neergelegd. De bewaking van het milieu c.q. de analyse van alle milieumonsters, zowel in afvalwater als in lucht, is gecentraliseerd in het bedrijfslaboratorium van het Stikstofbindingsbedrijf. Hier bevindt zich ook de centrale meldingspost voor milieuklachten. De bemanning van dit laboratorium is gespecialiseerd in bemonsteringsmethoden en in productiecontrole. Veel analyses zijn geheel of gedeeltelijk geautomatiseerd. Om deze redenen past de afvalwaterbewaking technisch uitstekend in de organisatie van het bedrijfslaboratorium. De feitelijke sturing van de afvoer van het afvalwater buiten de fabrieken vindt plaats door de dienst Algemeen Technische Voorzieningen, die ook de riolen beheert.

Lozingen

Het element stikstof is kwantitatief het belangrijkste vervuilde element in het afvalwater van DSM. Het komt zowel voor in ionogene vorm als ammonium, nitriet en nitraat, als in organische stoffen gebonden bijv. in ureum, melamine en nevenproducten van de acrylonitrilsynthese. Daarnaast worden door DSM-fabrieken nog stikstofloze organische stoffen geloosd, zoals methanol uit de polymeerfabrieken en afvalloog uit de naftakrakers.

Een groot deel van de biologisch afbreekbare stoffen wordt in een oxidatie-

sloot (Pasveersloot) behandeld, waarbij koolstof grotendeels tot CO_2 wordt verwerkt en de organische stikstof deels tot ammoniumion [1]. Volgens de Rijksformule is de uiteindelijke lozing ca. 650.000 i.e. groot (voor een deel Kjeldahl-N). Deze verbindingen doen een aanslag op het vrije zuurstof van de Maas, waarbij nitraat als eindproduct ontstaat. Het gevolg hiervan is eutrofiëring van het water, d.w.z. bloei van algen, waarbij vooral 's nachts het zuurstofgehalte sterk kan dalen.

Als smaakbedervende stoffen komen door omstandigheden soms lage concentraties fenol in het afvalwater voor en soms S-houdende organische stoffen. Bij gaswassingsprocessen worden koper-, arseen- en vanadium-bevattende wasvloeistoffen toegepast. Hoewel dit technisch gesloten systemen zijn, komen soms toch kleine hoeveelheden van deze metalen in het afvalwater terecht. Verder worden aan koelwater geringe hoeveelheden zink- en chroomzouten als corrosie-inhibitoren toegevoerd. Bij normale bedrijfsvoering wordt een geringe hoeveelheid van dit water geloosd. Een deel van de genoemde stoffen wordt door de relatief hoge pH van het afvalwater als hydroxiden gebonden en door bezinking uit de totaal-lozing gehouden. Dit geldt ook voor sporen radio-actieve katalysator, afkomstig van de acrylonitrilbereiding.

De Maas als ontvangend oppervlaktewater

DSM loost het afvalwater, zoals reeds vermeld, via het beekje de Ur op de Maas (afb. 1). Deze rivier had tot 1969 een gemiddelde jaarlijkse waterafvoer van 8 miljard m^3 (Borgharen), overeenkomend met een debiet van gemiddeld $250 \text{ m}^3/\text{s}$. Door klimatologische omstandigheden — de Maas is een regenrivier — fluctueert het debiet tussen ca. 1.000 en $< 1 \text{ m}^3/\text{s}$.

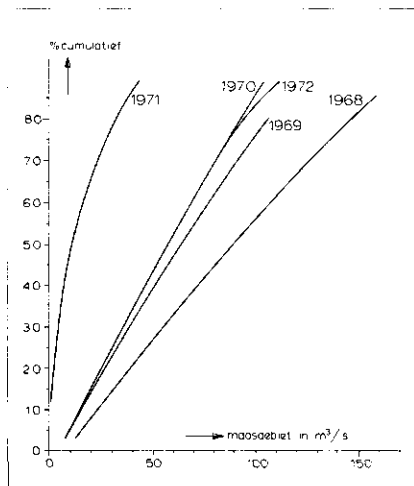
Als de Maas in België aan al zijn functies wil voldoen, moet het debiet volgens Servais [2] minimaal $50 \text{ m}^3/\text{s}$ zijn. Vóór Eysden wordt in België reeds water afgevoerd naar het kanaal Charlerois-Brussel, het Albertkanaal en de Zuid-Willemsvaart.

Voor doorvoer naar Nederland wordt als norm aangehouden $14 \text{ m}^3/\text{s}$. Om de scheepvaart op het Julianakanaal in stand te kunnen houden, is $6 \text{ m}^3/\text{s}$ nodig, zodat op de plaats waar DSM loost, nog slechts $8 \text{ m}^3/\text{s}$ beschikbaar zou zijn. Door de toenemende waterbehoefte in België wordt deze waterdoorvoer naar Limburg frequent en vaak langdurig overschreden.

In afb. 2 is geïllustreerd hoe in de loop der jaren — maar vooral in 1971 — het Maasdebiet te Borgharen is gedaald. Deze daling in waterdoorvoer én het besluit om de Maas in toenemende mate

Afb. 1 — De lozing van het afvalwater van DSM in de Maas tijdens de zomer 1971.





Afb. 2 — Cumulatieve frequentieverdeling van het Maasdebiet in de periode 1968-1972.

als drinkwaterbron te gaan gebruiken, hebben tot gevolg dat de DSM-lozing aan strengere eisen zal moeten voldoen.

Overheidseisen

Om verontreinigd afvalwater te mogen lozen, zijn door de Provincie Limburg lozingsvergunningen afgegeven voor enkele afvalwaterstromen. Begin 1973 is voor DSM een vergunning opgesteld voor de lozing van het gezamenlijke afvalwater op de Maas. De eisen in deze vergunning (zie tabel) zijn opgesteld in overleg tussen Rijkswaterstaat, RIZA, Gedeputeerde Staten, Prov. Waterstaat en DSM en hebben betrekking op maximale kwantiteiten van een aantal componenten per dag en gemiddeld per 3 maanden.

Organische biociden mogen niet worden geloosd. Als criterium voor de toxiciteit voor vissen moet een vistest worden uitgevoerd in 10 x verdund afvalwater. Verder mag op het water geen zichtbare olielaag aanwezig zijn.

DSM zal moeten zorgdragen voor een juiste debietmeting, evenredige bemonstering en analysecijfers van 24-uurs monsters. Een nieuwe vergunning is per 28-5-'73 van kracht geworden (tabel, 3e kolom); per 1-1-'74 zijn een aantal eisen verzwaaard (tabel, laatste kolom).

Zuiverings- en bufferbassins

Vanaf de fabrieken van DSM naar de Maas vinden een aantal zuiveringen plaats van dit afvalwater. In de fabrieken zijn — naast zuiveringen in het proces — voorzieningen getroffen om vóór de lozing op het riool diverse bestanddelen te verwijderen. Opgelost koper wordt bijv. neergeslagen met natriumsulfide; zwevende bestanddelen (kopersulfide, filtratiehulpmiddelen) krijgen in bezinkbakken de gelegenheid tot uitzakken. Buiten de fabrieken zijn in het riolenstelsel soortgelijke voorzieningen getroffen.

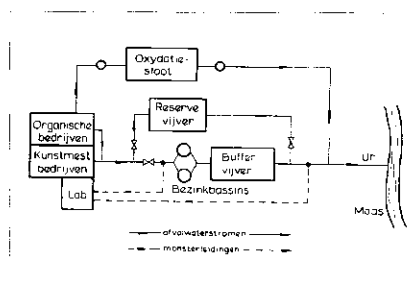
Het afvalwater wordt in eerste instantie

TABEL — Lozingseisen gesteld aan DSM door de Provinciale Overheid (in kg/dag, gemiddeld per kwartaal).

component	lozingseis tot mei 1973	lozingseis tot januari 1974	lozingseis vanaf januari 1974
zwevende stof	9.000	6.000	6.000
fosfaat-P	—*	500	500
cyanide (CN ⁻)	175	60	60
fenol	225	25	25
nitraat-N	18.000	4.000	4.000
nitriet-N	3.600	1.600	1.600
ammonium-N	16.200	18.000	12.000
melamine-N	—	4.000	2.000
Kjeldahl-N	—	25.000	17.000
koper	—	30	30
arsen	—	20	20
vanadium	—	20	20
CZV	33.500	25.000	25.000
chloride (Cl ⁻)	7.200	—	—

* — betekent: geen eis.

via 2 routes afgevoerd (afb. 3). De organische fabrieken lozen het afvalwater (CZV) grotendeels op een biologische oxidatiesloot („Pasveersloot”); het gezuiverde water bereikt de Maas. De kunstmestfabrieken lozen het afvalwater (voornamelijk Kjeldahl-N en nitraat-N) via een andere route, nagenoeg zonder biologische zuivering. Dit afvalwater passeert bezinkbassins (indickers, type Dorr), waarin de laatste resten vaste stof grotendeels worden verwijderd en drijvende bestanddelen kunnen worden weggenomen (afb. 4). Het geklaarde water loopt over in een buffervijver (20.000 m³), waarin met roterende borstels menging en beluchting plaatsvindt en waarin concentratiepieken worden uitgedempt. Vanuit deze vijver wordt het water, samen met dat van de oxidatiesloot geloosd op de Maas. In 1976 zal een grotere zuiveringsinstallatie ge-



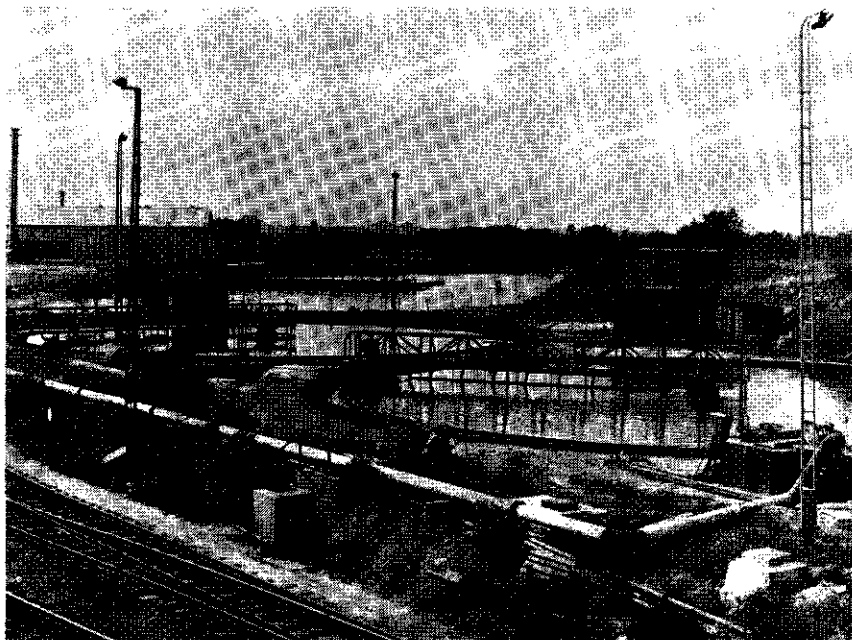
Afb. 3 — Schema van de afvoerstromen van afvalwater van de productiebedrijven naar de Maas en van de monsterleidingen naar het laboratorium.

reedkomen. Hierin zullen zowel de C- als de N-verbindingen worden afgebroken [3].

Continue bewaking van afvalwater

De bewaking van de kwaliteit van alle

Afb. 4 — Overzicht van de twee bezinkbassins en de buffervijver (achteraan) met de roterende borstels.



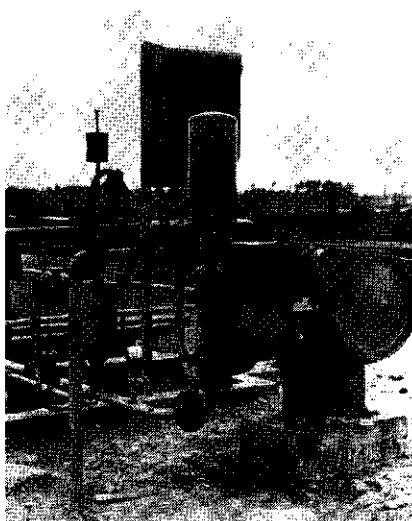
afvalwaterstromen op het bedrijfslaboratorium geschiedt door continue en discontinue metingen. De discontinue metingen aan gemiddelde dagmonsters en steekmonsters zijn vooral bedoeld voor het verkrijgen van gegevens over fabriekslozingen, de totale lozing per dag, het functioneren van de oxidatiesloot, storingen etc.

De continue metingen worden uitgevoerd om permanent geïnformeerd te zijn over de kwaliteit van de lozing. Deze bewaking wordt toegepast op „toevoer” en „afvoer” van de buffervijver (afb. 3). Hiertoe zijn twee retourafvalwaterleidingen van polyetheen (inw. doorsnede 20 mm; lengte 2.300 resp. 2.600 m; 1 m onder de grond) gelegd vanaf deze vijver naar het bedrijfslaboratorium.

Twee membraanpompen (afb. 5) transporteren door elke leiding 750 l afvalwater per uur. De verblijftijd in de leidingen bedraagt 75 min.; de verblijftijd in de buffervijver is ca. 6 uur. Aan de zuigleidingen van de pompen zijn roestvrijstalen korven gemonteerd om grof materiaal tegen te houden. De pompen en leidingen boven de grond zijn door elektrische verwarming tegen vorst beschermd. Het geheel functioneert nu 3 jaar. Eén leiding is enkele malen dichtgegroeid door kalkafzetting. Regelmatig spoelen met verdund salpeterzuur voorkomt dit euvel.

In de toevoer van de buffervijver komen afwijkende lozingen als discrete concentratieveranderingen voor. Bij lozing van dit water c.q. na maatregelen in de buffervijver genomen, heeft natuurlijk extra controle plaats. Het meest waardevol tot nu toe is de meting van de totale toxiciteit met een visproef. Het afvalwater wordt hiertoe na geschikte verdunning continu gesuppleerd aan een doorstroomaquarium met testvissen (goudvis, *carassius auratus* en gup, *le-bistes reticulatus*). Deze vissen reageren voldoende snel op toxiciteit, waarbij het voor geoefende waarnemers al enigszins mogelijk is naar component te onderscheiden (bijv. „vrije” NH_3 , benzeen of cyanide). Bij afwijkend gedrag van de vissen wordt het afvalwater „toevoer vijver” direct op een grote reservevijver (ca. 100.000 m³) geschakeld en worden analyses uitgevoerd om de storende componenten te vinden resp. te verifiëren en de veroorzakende fabriek op te sporen. Naast de toxiciteit wordt de pH van het onverdunde water continu gemeten en geregistreerd. Een hoge pH kan, vooral in combinatie met een hoge ammoniumconcentratie, een hoge concentratie aan „vrije” NH_3 veroorzaken (toxisch voor vissen bij enige tienden mg/l).

In ernstige gevallen moet het afvalwater met zuur worden geneutraliseerd. Continue meting van de geleidbaarheid bleek in de praktijk van weinig waarde. Er is geen correlatie met discrete lozingen gevonden. Verder worden visueel de troebelheid en de kleur van het water



Afb. 5 — De membraanpomp, voor het transport van afvalwater naar het controlelaboratorium.

gecontroleerd. Fotometrische meting van deze parameters is in voorbereiding.

In studie is verder de continue bewaking van verschillende componenten, zoals NH_3 , nitraat en cyanide, met specifieke elektroden. Goede ervaringen zijn inmiddels opgedaan met de „vrije” NH_3 -elektrode. Wanneer het „vrije” NH_3 -gehalte van het geloosde afvalwater continu wordt gemeten, kan m.b.v. de debietverhouding van de DSM-lozing: Maasdebiet, het aan de Maas toegevoegde vrije NH_3 -gehalte worden berekend, waarna zo nodig met zwavelzuur kan worden bijgestuurd. In de berekening is de bufferende werking van de Maas waarloosd, waarmee in feite een veiligheidsfactor is geïntroduceerd.

Het zijn met name de continue metingen aan het — vanaf de „invoer” buffervijver naar het laboratorium gepompte — afvalwater geweest, die snel een afwijkende samenstelling hebben geregistreerd. Hierdoor kon steeds tijdig directe lozing op de Maas worden voorkomen, door het afvalwater tijdelijk in de reservevijver op te slaan. Van hieruit wordt dit afvalwater in een later stadium gecontroleerd, c.q. na behandeling op de Maas geloosd. In de jaren 1971 en 1972 is door deze maatregel geen directe door DSM veroorzaakte vissterfte op de Maas voorgekomen.

Discontinue metingen

Discontinue metingen worden uitgevoerd aan diverse steekmonsters en gemiddelde monsters. Het gemiddelde dagmonster van de ongezuiverde lozing op de Maas wordt op het laboratorium verzameld met een bemonstering-automaat (afb. 6), die gekoppeld is aan de retourmonsterleiding van „afvoer” vijver. Hiermee worden proportionele uurmonsters verzameld, die met een kleine hoeveelheid mercurichloride worden geconserveerd. Wanneer bij DSM achteraf klachten binnenkomen over Maasvervuiling of vis-

sterfte, kunnen deze monsters worden geanalyseerd om eventueel aard en tijdstip van een storing te kunnen achterhalen. Met de hand wordt uit de uurmonsters het gemiddelde dagmonster samengesteld.

Afvalwaters van fabrieken en van de oxidatiesloot worden eveneens met automatische apparatuur bemonsterd. Steekmonsters van diverse afvalstromen worden door een bemonsteringsdienst genomen.

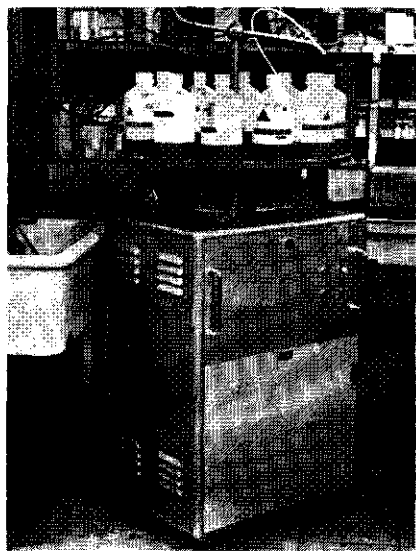
In het dagmonster van de totaal-lozing worden de toxiciteit en ongeveer 20 componenten gemeten volgens voorschriften van RIZA en DSM. Voor deze componenten zijn hetzij in de lozingsvergunning, dan wel intern, normen gesteld. Ook hier wordt de toxiciteit bepaald met testvissen in een aquarium (24-uurs test). Verder worden CZV en Kjeldahl-N gemeten, omdat hierop in het kader van de Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren de heffing is gebaseerd. Op last van de Inspectie van de Volksgezondheid wordt in gemiddelde weekmonsters van de eindlozing de α -radioactiviteit bepaald.

In fabrieksmonsters worden de componenten geanalyseerd i.v.m. berekeningen van stofverlies en aandeel in de vervuiling. Steekmonsters van enkele afvalstromen (arseen, acrylonitril en cyanide) worden frequent geanalyseerd als extracontrole op eventuele afwijkende lozingen. De frequentie wordt opgevoerd bij lage debieten van de Maas.

Gegevensverwerking en -presentatie met computer

De analyses van de afvalwatermonsters worden gedeeltelijk door een computer (CDC-1700) verwerkt tot concentraties van de componenten of — in combinatie met debieten — tot geloosd gewicht per dag.

Afb. 6 — Automatische monsternameapparaat, gekoppeld aan de monsterleiding en voorzien van doseerinrichting voor conserveringsmiddel.



De belangrijkste resultaten worden dagelijks op computerstaten gepresenteerd en gedistribueerd. Op deze wijze is snelle en overzichtelijke informatie over fabriekslozingen en over het functioneren van de oxidatiesloot gerealiseerd. Op een afzonderlijke computerstaat wordt dagelijks gepresenteerd de totale daglozing van 13 componenten op de Maas. Tevens zijn aangegeven het lopende 100-daagse lozingsgemiddelde, het lopende kwartaalgemiddelde en de eventuele procentuele overschrijdingen.

In studie is momenteel hoe tot verdere data- en adresreductie kan worden besloten. Hiermee wordt beoogd om aan functionarissen in de onderneming uitsluitend die informatie toe te spelen die voor beleidsvorming op de verschillende niveaus van belang is.

Overwegingen voor een nieuw concept voor afvalwatercontrole

De totale controle en sturing van het afvalwater van DSM, zowel van fabriekslozingen als van de totaallozing, incl. gegevensverwerking en datapresentatie, is een dure zaak. Door rationalisatie van het bewakingssysteem en automatisering van de metingen zullen de kosten van het laboratorium worden verlaagd met behoud van betrouwbaarheid.

Het verdient hiernaast overweging te zoeken naar een totaal nieuw concept voor afvalwatercontrole, waarbij niet primair wordt gekeken naar geloosde componenten. Met name wordt gedacht aan een doeltreffende (micro) biologische bewaking van de kwaliteit van het afvalwater. Enerzijds zou deze gericht kunnen zijn op de mate van schade, aangebracht

aan flora en fauna in het oppervlaktewater. Voor zover het de fauna betreft is in dit verband door Cairns en Dickson [4] een methode beschreven, waarbij de reactie van gevoelige bodem-organismen op verontreiniging wordt gemeten. Deze meting resulteert in een relatieve maat voor de conditie van het aquatische ecosysteem. Anderzijds zullen adequate laboratoriumtests moeten worden ontwikkeld, waarmee een maat wordt verkregen voor de bruikbaarheid van het betreffende water voor de drinkwaterbereiding. Hiertoe zou kunnen behoren de meting van de toxiciteit (waaronder de radioactiviteit), de bacteriële besmettingsgraad (pathogenen) en de aanwezigheid van smaakbedervende stoffen.

Van het geformuleerde concept kan de vistest een deel zijn. Andere tests kunnen in samenwerking met biologen, microbiologen en drinkwaterdeskundigen worden ingevoerd.

Toepassing van een dergelijk concept heeft in het algemeen voor een industrie pas zin, wanneer de totaallozing door toepassing van up-to-date zuiveringsprocessen, zowel binnen als buiten de fabrieken, tot een voldoende laag niveau is teruggebracht. Voor DSM zal de realisatie van de geprojecteerde zuiveringsinstallatie voor koolstofverbindingen, ammonium en nitraat een belangrijke stap in de goede richting zijn.

Samenvatting

Het chemische complex DSM lost in het afvalwater anorganische en organische stoffen op de Maas. Een belangrijk deel van de organische stoffen o.a. acrylonitril, wordt in een biologische oxida-

tiesloot onschadelijk gemaakt. Voor de bewaking van de fabriekslozingen en de totaallozing in de Maas zijn door DSM een aantal maatregelen genomen. Deze waren gewenst ter naleving van overheidseisen inzake lozing op oppervlaktewater, maar bovendien om storingen in fabriekslozingen snel te kunnen signaleren en om te voorkomen dat bij een normaal lozingspatroon en abnormaal lage Maasdebieten ($< 25 \text{ m}^3/\text{s}$) de visstand zou worden aangetast.

Via een retourmonsterleiding wordt afvalwater van de totaallozing naar het laboratorium gepompt. Hier worden een aantal parameters, zoals pH, geleidbaarheid, totaal ammonium, toxiciteit (vistest), troebelheid en kleur, continu gemeten of geobserveerd. Zodra door storingen afwijkingen van intern gestelde normen optreden, wordt de bewaking door extra-analyses verscherpt, de veroorzakende fabriek opgespoord en de totaallozing bijgestuurd.

Vooraf de continue vistest is een waardevol instrument. Vanaf de inbedrijfstelling van de nieuwe meetapparatuur is door DSM geen directe of aanwijsbare schade aan de visstand in de Maas toegebracht, zelfs niet tijdens de uitzonderlijke lage Maasdebieten in 1971 en 1973.

Literatuur

1. Dijkstra, F. *H₂O* 4 (25), 573 (1971).
2. Servais, R. J. *Trib. Cebedeau* 20, 384 (1967).
3. Dijkstra, F. *H₂O* 4 (15), 331 (1971).
4. Cairns, J. en Dickson, K. L. J. *Water Polut. Contr. Fed.* 43 (5), 755 (1971).