

SUMMARY

Regeneration of industrial wastewater

The disposal of industrial wastewater is a problem not to be detached from the manufacturing process. Valuable contaminants can often be reclaimed from the respective wastewaters and returned to the process. Three examples are given of the regeneration of wastewater components, viz. a solvent, a product and a reagent.

Regeneratie van industrieel afvalwater

Met name in de chemische industrie is het een goede traditie geworden de bijproducten van bepaalde processen te benutten als uitgangsmateriaal voor nieuwe syntheses of nieuwe processen. Legio zijn de voorbeelden uit de klassieke koolteerchemie of de moderne petrochemie waar eertijds verwaarloosde bijproducten het aanzien hebben geschonken aan geheel onvoorziene creaties op het gebied van de geneesmiddelen, kleurstoffen en kunststoffen. Het doelbewust streven van de chemicus is dan ook steeds gericht op het sluitend maken van de materiaalbalans.

Terwijl vroeger alleen de potentiële waarde van het bijproduct een stimulerende factor voor bovengeschetste ontwikkeling vormde, is tegenwoordig het probleem van de afvoer of vernietiging van ongewenste bijproducten een minstens even belangrijke factor. De bedragen, die door de industrie en wel in het bijzonder door chemische en aanverwante bedrijven moeten worden opgebracht voor de lozing of behandeling van hun afvalwater, gaan een geduchte post op de onkostenrekening van deze bedrijven uitmaken.

Te vaak worden deze kosten als onvermijdelijk beschouwd. Men is meestal wel bereid enige relatief eenvoudige voorzieningen te treffen — gedacht wordt hierbij aan roosters, olievangers en bezinkbassins — maar slechts sporadisch wordt gezocht naar mogelijkheden om het probleem door interne maatregelen op te lossen. Door de keuze van andere grondstoffen, door een gewijzigde procesvoering of door het terugwinnen van bepaalde componenten uit het vrijkomende afvalwater, kan men het kwaad bij de bron bestrijden. Opzet moet steeds zijn ervoor te zorgen dat minder of in het geheel geen afvalwater ontstaat.

De moderne technoloog moet dus, ook wat betreft de economisch onaantrekkelijke bijproducten, leren denken in termen van sluitende materiaalbalansen.

De procesvoering en het afvalwaterprobleem zijn zaken die men niet los van elkaar mag zien. Hoe men een nieuw proces moet ontwikkelen of een bestaand proces moet wijzigen, dient van geval tot geval te worden onderzocht. Voorop staat natuurlijk dat de kwaliteit van het produkt door deze afvalwater-technische ingrepen niet nadelig mag worden beïnvloed.

Er zijn gevallen bekend uit de voedingsmiddelenindustrie en de metaalverwerkende industrie, waar men door „droog schillen” (mechanische behandeling van aardappelen), respectievelijk „droog beitsen” (mechanische behandeling van metaaloppervlakken) het afvalwater-vraagstuk radicaal heeft opgelost. Iets dergelijks ziet men bij de chemische industrie waar eertijds de bereiding van één ton ethyleenoxyde resulteerde in circa 60 m³ water, verontreinigd met 2½ ton calciumchloride. Nu tegenwoordig ethyleenoxyde door rechtstreekse oxydatie uit ethyleen kan worden gemaakt, bestaat dit afvalwaterprobleem niet meer [1].

Daarnaast zijn er gevallen, waarbij het gaat om regeneratie van het vrijkomende afvalwater, zodat ook hier uiteindelijk minder of in het geheel geen afvalwater meer behoeft te worden geloosd. Overbekend is het probleem van de chlore-ring van koolwaterstoffen waarbij de helft van het verbruikte chloor in het bijproduct zoutzuur terecht komt. Bepaalde industrieën zijn er inmiddels toe overgegaan uit dit zoutzuur chloor terug te winnen door electrolyse [2, 3] of op andere wijze [4, 5].

Aan de hand van een drietal voorbeelden zal worden toegelicht hoe bepaalde bestanddelen (respectievelijk oplosmiddel, eindprodukt en reagens) kunnen worden teruggewonnen. De twee eerst te behandelen voorbeelden zijn van organisch-chemische aard. De wijzigingen in het proces, zoals deze zijn voorgesteld of reeds verwezenlijkt, zijn in nauwe samenwerking tussen technici van de desbe-

treffende bedrijven en de Vereniging Krachtwerktuigen tot stand gekomen. Het derde en laatste voorbeeld is van anorganisch karakter en heeft betrekking op de metaalverwerkende industrie. Het betreft een proces voor de regeneratie van zoutzure beitsbaden, ontwikkeld door een Oostenrijkse firma.

Voorbeeld 1

Het terugwinnen van het oplosmiddel

Bij het opbrengen van een kunststof op een steunweefsel maakte men gebruik van een oplosmiddel, dat met water moest worden uitgewassen. Een zekere verblijftijd in de spoelbak was noodzakelijk om het pastavormige materiaal zodanig te doen verharden dat het weefsel zonder schade voor het opgebrachte materiaal onder een rol kon worden doorgevoerd. Dit detail zou van belang blijken voor het verdere verloop van het onderzoek van dit afvalwater-vraagstuk. De aanvankelijk als vanzelfsprekend gedachte lozing van het zeer verdunde afvalwater op het gemeentelijk riool stuitte echter in een vroeg stadium op bezwaren van financiële en andere aard, toen bleek dat de voorgenomen lozing tot een aanzienlijke jaarlijkse reinigingsbelasting en bovendien wellicht tot complicaties bij het biologische zuiveringsproces zou voeren. Het idee om zelf tot zuivering van het onderhavige afvalwater over te gaan is wel overwogen, maar werd al spoedig weer verworpen. Zo bleef er in feite alleen de mogelijkheid het oplosmiddel terug te winnen uit het spoelwater door destillatie of anderszins. De geringe concentratie (1 à 2 %), waarin het oplosmiddel in het spoelwater terecht kwam, pleitte niet voor deze oplossing; de tamelijk hoge prijs van het oplosmiddel vormde daarentegen juist een stimulans voor regeneratie. Berekeningen wezen uit dat destillatie van dit niet zo gemakkelijk te scheiden mengsel pas zin had wanneer de concentratie aan oplosmiddel 10 % of meer bedroeg. Het lag daarom voor de hand

terug te vallen op het beproefde tegenstroomprincipe.

Bij spoelen in tegenstroom kan men immers, door gebruik te maken van een voldoende aantal spoelbakken, zowel een geconcentreerd spoelwater als een goed uitgewassen produkt verkrijgen (fig. 1). Alleen het hiervoor gesignaleerde feit dat het weefsel met de nog zachte kunststoflaag niet onder een rol mocht worden doorgetrokken, vormde een ernstig beletsel voor deze wijze van spoelen.

Tenslotte werd gekozen voor een oplossing, zoals aangegeven in figuur 2, waarbij het water over een schief opgestelde band omlaag stroomt, wordt opgepompt, omlaag stroomt, enz.

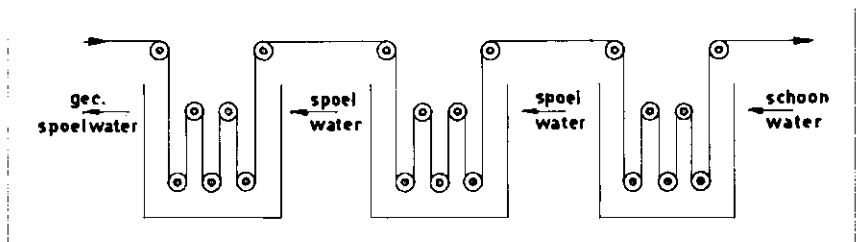
Reeds bij uitvoering op semitechnische schaal bleek dat de kosten van het spoelen volgens het aangegeven systeem, gevolgd door destilleren, ruimschoots werden gecompenseerd door de waarde van het teruggewonnen oplosmiddel.

Voorbeeld 2

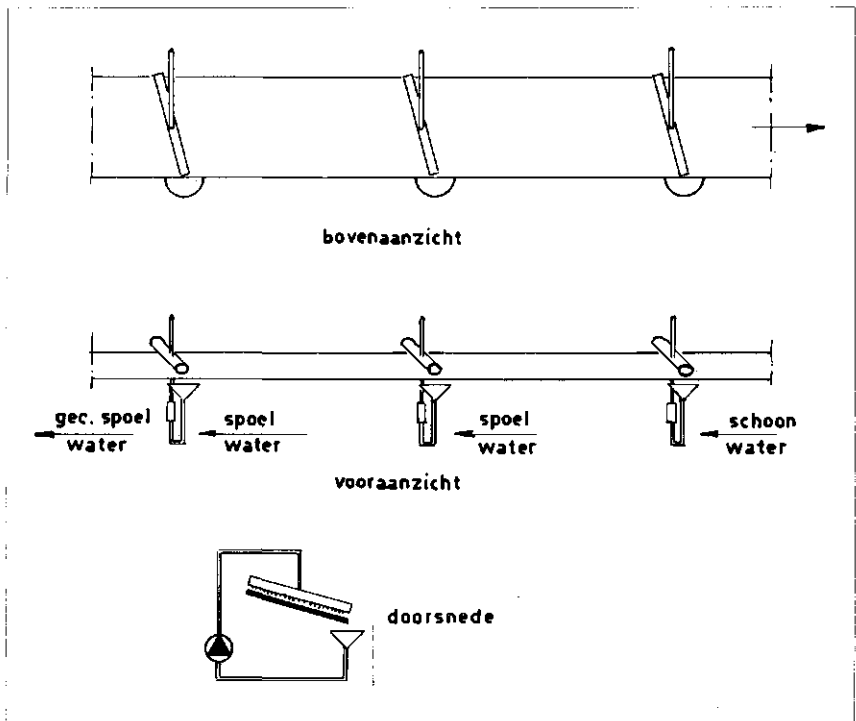
Het terugwinnen van het eindproduct

Bij de produktie van lijmen en emulsies op basis van polyvinylacetaat en aanverwante maleaat- en acrylaat-copolymeren, ontstond afvalwater als gevolg van het schoonmaken van de reactieketels en de voorraadtanks voor gereed produkt. Na afloop van de reactie werden de restanten van de emulsie met een krachtige waterstraal van wand en roerwerk afgespoten. Een dergelijke schoonmaakbeurt na elke charge was noodzakelijk in verband met de slechte warmteoverdracht als gevolg van aangroei op de ketelwand. Men gebruikte hiervoor per ketel 800 à 900 liter water per wasbeurt. Het resultaat was een melkwitte emulsie die enige malen per dag werd geloosd op openbaar water en daar ernstige vervuiling veroorzaakte (niet door versterking van de zuurstofhuishouding — het produkt was biologisch niet afbreekbaar — of door giftigheid, maar visueel). Het probleem werd urgent doordat de lozingsplaats zou worden afgesneden van de rivier, die voor de nodige doorspoeling zorgde. Bij aansluiting via de gemeentelijke riolering op de nog te bouwen zuiveringsinstallatie zou de heffing, in dit geval berekend op basis van COD, aanzienlijk zijn. Daarom werd overwogen zelf naar een oplossing te zoeken. De mogelijkheid om tot een eigen biologische zuivering van het gecombineerde afvalwater van deze en andere afdelingen over te gaan bleek weinig attractief. Het op chemische wijze onschadelijk maken van de emulsie bleek na uitgebreid laboratoriumonderzoek wel interessante maar tamelijk kostbare perspectieven te bieden.

Zorgvuldig werd toe nagegaan hoe eigenlijk het spoelproces verliep. Het antwoord was eenvoudig: door de kracht van de waterstraal werd de emulsie in „vellen” en „klonten” van de wand geschuurd. Aangezien het water dus eerder



Figuur 1 - Spoelen in tegenstroom met behulp van spoelbakken.



Figuur 2 - Spoelen in tegenstroom over een schief opgestelde band.

als schuurmiddel diende dan als oplosmiddel, was het gebruik van schoon water bepaald verkwistend te noemen. Filtratie en recirculatie moesten worden toegepast totdat tenslotte het water zo zeer verontreinigd raakte, dat snelle filtratie en verpomping niet meer mogelijk waren. Hoewel op deze wijze het waterverbruik werd beperkt, het afvalwatervraagstuk was er niet mee opgelost. De gelukkige omstandigheid deed zich echter voor dat de reactie zelf, een z.g. emulsie-polymerisatie, in waterig milieu werd uitgevoerd. De gedachte kwam op het enige malen gecirculeerde spoelwater, dat veel van het polymere eindproduct bevatte, tezamen met de monomere grondstoffen als uitgangsmateriaal voor een nieuwe charge te gebruiken. In hoeverre hierdoor de kwaliteit van het produkt nadelig zou worden beïnvloed, was niet te voorspellen. Alleen een proefneming kon hier antwoord geven.

Voor elke nieuwe charge kon circa 100 liter spoelwater worden ingezet. Bij de

eerste proefneming werd misschien als gevolg van een zekere bedrijfsblindheid het reactievat weer met 800 liter water gespoeld. Deze hoeveelheid werd gefiltreerd door een korffilter om na afloop van de volgende charge opnieuw te worden gebruikt, in totaal achttmaal. Het droge stofgehalte liep hierbij op van circa 2 % tot circa 16 %, een concentratie waarbij de vloeistof nog verpompbaar was. In een volgende serie van acht charges kon dit spoelwater in porties van 100 liter geheel worden verbruikt. Voor de technische realisering van deze wijze van spoelen zou men naast elk van de vijf reactieketels twee tanks van ruim 800 liter met leidingen, pomp en filter moeten aanleggen, hetgeen financieel en wegens plaatsgebrek op bezwaren stuitte. De oplossing van het vraagstuk bleek achteraf wel zeer simpel te zijn: wanneer men de reactieketels achttmaal achtereenvolgend met dezelfde hoeveelheid van slechts 100 liter water spoelde, kon deze vloeistof, die tenslotte ook circa 16 % droge stof bevatte, onmiddellijk

in haar geheel voor een volgende charge worden ingezet.

Het percentage harde korrels dat de lijkwaliteit nadelig beïnvloedt, het z.g. gritgehalte, bleek door deze behandeling niet noemenswaard te stijgen. Het omschreven systeem van recirculeren en het opnieuw gebruiken van spoelwater was echter nog niet geheel rond: wanneer in een zelfde ketel naderhand een produkt van andere samenstelling moest worden bereid, kon het spoelwater van de vorige charge immers niet worden gebruikt. Besloten is tenslotte dit water tezamen met het sporadisch vrijkomende spoelwater van de voorraadtanks voor gereed produkt, wél op het riool af te voeren. Mocht in de toekomst deze lozing op financiële of andere bezwaren stuiten, dan zal alsnog de eerder genoemde chemische behandeling kunnen worden toegepast, waarbij met behulp van zorgvuldig op elkaar afgestemde hoeveelheden aluminiumsulfataat en natriumaluminaat de emulsie wordt gecoaguleerd en met de vlok geprecipiteerd.

Een ruwe berekening heeft geleerd dat de besparing van materiaal met het bovenomschreven systeem, tezamen met de reductie op verschuldigde lozingsrechten, een aanzienlijk bedrag vertegenwoordigt.

Voorbeeld 3

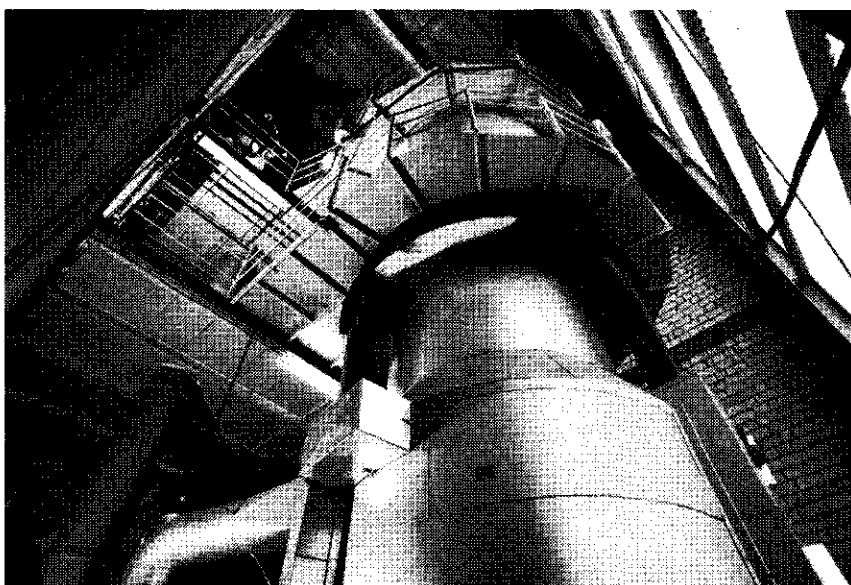
Het terugwinnen van het reagens

Alvorens men staal kan verzinken of op andere wijze van een beschermende laag voorzien, moet het materiaal een oppervlaktebehandeling ondergaan, bestaande uit de verwijdering van walshuid en roest. Terwijl men hiertoe vroeger voornamelijk zwavelzuur gebruikte, worden tegenwoordig ook zoutzuur en in bepaalde gevallen waar het voorwerpen van gecompliceerde vorm betreft, fosforzuur toegepast.

Het vraagstuk van de afvoer, lozing of behandeling van de afvalbeits is mede bepalend voor de keuze van het beitsmiddel.

Bij het beitsen met zwavelzuur ontstaan ijzerzouten die zich door kristallisatie uit de beits laten afzonderen; een dergelijke regeneratie is door de grote oplosbaarheid van de gevormde zouten bij gebruik van zoutzuur niet zonder meer mogelijk. De grotere vluchtigheid en het corrosieve karakter van de zoutzurdamp maken een goede afzuiging noodzakelijk, terwijl ook het zuurverbruik en de prijs van zoutzuur ongunstig liggen ten opzichte van zwavelzuur. Daartegenover staan belangrijke voordelen, verbonden aan het gebruik van zoutzuur: de beitsnelheid is aanzienlijk groter en het gebeitsde oppervlak vertoont een fraaiere glans [6].

Nu een aantal jaren geleden een goed funktionerend proces is ontwikkeld voor regeneratie van zoutzuur-afvalbeits kunnen de grootste bezwaren tegen het ge-



Figuur 3 - Ruthner-sproei-roostoven.

bruik van zoutzuur als vervallen worden beschouwd.

Terwijl ferrosulfataat tamelijk gemakkelijk als $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ uitkristalliseert, laat ferrochloride zich pas afscheiden na verzadiging van de gekoelde oplossing met zoutzuurgas. Bij het kristallisatieproces volgens Ruthner (Wenen) worden hiertoe de gevormde kristallen afgecentrifugeerd en door verhitting ontleed, waarbij het benodigde zoutzuurgas ontstaat. De technische uitvoering van dit in principe eenvoudige systeem vergt nogal gecompliceerde apparatuur.

Ook het Ruthner-verdampingsproces vertoont dit zelfde euvel. Zoutzuur en water worden hierbij afgedestilleerd, waarna de ingedikte ferrochloride-oplossing door verhitting wordt ontleed. Het gevormde zoutzuur wordt tezamen met het afgedestilleerde zoutzuur naar het beitsproces teruggevoerd.

Uit deze processen is in samenwerking met een Engelse firma tenslotte omstreeks 1962/63 het Ruthner-sproei-roostproces voortgekomen (fig. 3). Bij dit systeem zijn alle voorgaande, trapsgewijs uitgevoerde methoden gecombineerd in een proces waarbij verdamping en ontleiding tot één enkele trap zijn teruggebracht. In een direct verhitte sproei-

roostoven worden verbruikt en onverbruikt HCl gelijktijdig teruggewonnen. De reactie verloopt volgens de vergelijking $2 \text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{HCl}$. Er ontstaat een mengsel van waterdamp, zoutzuurgas en rookgassen, dat in een absorptiekolom wordt geleid. Wanneer men het zure spoelwater van de beitsersij als absorptievloeistof gebruikt, kan met recht worden gesproken van een *totale regeneratie* van alle bij het beitsproces vrijkomende soorten afvalwater. Het gevormde ijzeroxyde tenslotte, kan worden toegepast als ijzerpigment of aan een hoogoven worden verkocht.

Samenvatting

Het probleem van het industriële afvalwater mag niet los worden gezien van de processen, waarbij dit afvalwater ontstaat. Het streven moet gericht zijn op een sluitende materiaalbalans, ook wat betreft het afvalwater.

Aan de hand van een drietal voorbeelden is aangetoond hoe men waardevolle bestanddelen uit afvalwater kan terugwinnen en aldus het probleem oplossen. Het betreft hier achtereenvolgens de terugwinning van een oplosmiddel, een eindprodukt en een reagens.

Literatuur

1. Winnacker, K., *Chemie-Ingenieur-Technik* 36, 1 - 8 (1964).
2. Hölemann, H., *Chemie-Ingenieur-Technik* 34, 371 - 376 (1962).
3. Dönges, E., Schücker, J., *Chemie-Ingenieur-Technik* 37, 498 - 500 (1965).
4. Engel, W. F., Muller, S., Waale, M. J., *Chemistry and Industry*, 76 - 83 (1962).
5. Quant, J. Th., Van Dam, J., Engel, W. F., Wattimena, F., *Chemisch Weekblad* 58, 397 - 404 (1962).
6. Machu, W., *Werkstoffe und Korrosion* 18, 673 - 680 (1967).