

iStockphoto



AUTEURS



Hardy Temmink en Victor Ajao
(Wetsus, European Centre of Excellence for Sustainable Water Technology; Milieutechnologie, Wageningen Universiteit)



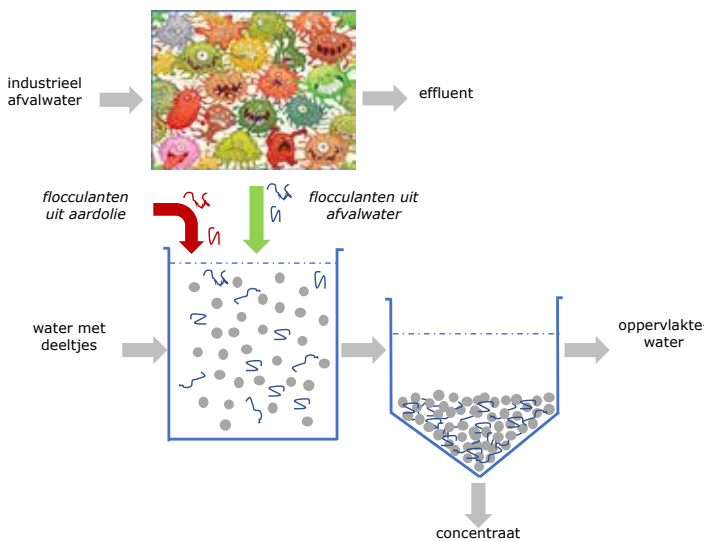
Harry Bruning en Huub Rijnaarts
(Milieutechnologie, Wageningen Universiteit)

'GROENE' FLOCCULANTEN UIT AFVALWATER: HET MES SNIJDT AAN TWEE KANTEN

Bij de behandeling van oppervlakte- en afvalwater, en voor het indikken van allerhande slurries worden jaarlijks grote hoeveelheden synthetische, uit aardolie gemaakte polymeren (flocculanten) gebruikt, wat duur en milieuvriendelijk is. Is er een goedkoper en schoner alternatief?

Op grote schaal worden flocculanten gebruikt voor de aggregatie van deeltjes zoals kleideeltjes of organisch materiaal, om zo de afscheiding van die deeltjes d.m.v. bezinking, flotatie of membraanfiltratie te bevorderen. Denk hierbij bijvoorbeeld aan de behandeling van oppervlaktewater of als hulpmiddel bij baggerwerkzaamheden. In veel gevallen worden anionische polymeren als flocculanten gebruikt. Kationische polymeren worden vaak gebruikt voor het verder indikken en ontwateren van slurries zoals zuiverings-slib van rioolwaterzuiveringsinstallaties.

Meestal worden synthetische, op aardolie gebaseerde polymeren als flocculant gebruikt, zoals bijvoorbeeld polyacrylamides en polyethyleenimines. De markt voor dit soort polymeren omvat wereldwijd ongeveer 6 miljard euro per jaar, waarvan circa de helft voor anionische en de helft voor kationische flocculanten. Synthetische flocculanten hebben een



Abbeelding 1. Productie van extracellulaire polymeren uit afvalwater ter vervanging van synthetische flocculanten

aantal nadelen die samenhangen met hun productie en toepassing, waaronder een hoge CO_2 -voetafdruk en hoge kosten. Daarnaast speelt de toxiciteit van de afbraakproducten/monomeren en van chemicaliën (zoals formaldehyde) die bij het productieproces worden gebruikt en die nog in het product aanwezig kunnen zijn (Lee et al., 2014). Dit laatste kan eventueel hergebruik van het behandelde water of van het afgescheiden deeltjesconcentraat in de weg staan. Deze nadelen verklaren de toenemende belangstelling voor 'groene' en biologisch afbreekbare flocculanten zoals chitosan, gekationiseerd zetmeel, door planten geproduceerde polymeren, tannines, etc. Toch zijn ook aan deze categorie flocculanten nadelen verbonden: (1) de grondstoffen zijn slechts beperkt beschikbaar of concurreren met de voedselproductie, of (2) er is energie-intensieve chemische modificatie nodig of (3) het eindproduct is in vergelijking met synthetische flocculanten erg duur.

Flocculanten uit industrieel afvalwater

Aanleiding genoeg om onderzoek te starten naar de productie van biologisch afbreekbare flocculanten, en wel uit afvalwater (afbeelding 1). Onder de juiste omstandigheden kunnen micro-organismen de organische stof in bepaalde typen afvalwater namelijk omzetten in grote hoeveelheden (extracellulaire) (bio-)polymeren, in plaats van het af te breken tot H_2O en CO_2 . Omdat deze polymeren over het algemeen een hoog molecuulgewicht en een hoge ladingsdicht-

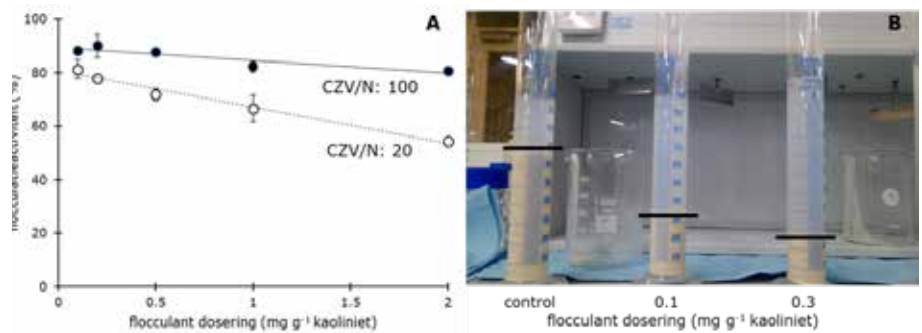
heid hebben zouden ze in principe geschikt zijn voor een toepassing als flocculant. Afvalwater is een nog onontgonnen bron voor deze 'groene' flocculanten. Industrieel afvalwater is geschikter om te gebruiken dan huishoudelijk afvalwater, onder meer omdat het meestal een minder complexe samenstelling heeft en omdat de procesomstandigheden beter te sturen zijn. Het principe werd eerst getest met (nagebootst) afvalwater van de biodieselproductie, dat glycerol en ethanol als voornaamste organische stoffen bevat. Hieruit bleek dat een brede range aan procescondities mogelijk is, maar dat vooral de CZV/N-verhouding en de sibleeftijd een belangrijke rol spelen om de micro-organismen te stimuleren tot de productie van voldoende en de juiste polymeren (Ajao et al., 2019). (CZV = chemisch zuurstofverbruik, een veel gebruikte maat voor de hoeveelheid afbreekbaar (oxideerbaar) organisch materiaal in het water; N = stikstof, nodig voor de groei van micro-organismen)

Als voorbeeld: bij een sibleeftijd van slechts 3 dagen en een CZV/N-verhouding van 100:1 werd maar liefst 50 tot 60% van het CZV in het afvalwater omgezet in extracellulaire polymeren. Deze laatste bestonden voornamelijk uit polysaccharides met negatief geladen carboxylgroepen, een hoog gemiddeld molecuulgewicht (1-2 MDa) en een hoge ladingsdichtheid (3-5 meq g^{-1} bij pH 7). Interessant en van groot belang is dat deze polymeer-eigenschappen zijn te sturen op basis van de CZV/N-verhouding van het afvalwater,

'Groene'
flocculanten
uit afvalwater

40

Afbeelding 2
 Flocculatieactiviteit in kaolinietsuspensie (5 g L^{-1}) bij verschillende doseringen van polymeer geproduceerd uit biodiesel-afvalwater met CZV/N 100:1 en CZV/N 20:1 (A) en het effect van CZV/N 100:1 flocculant op de bezinking in 200 g L^{-1} kaolinietsuspensie (B)



de sibleeftijd en het type organische stof, oftewel het type afvalwater dat als grondstof wordt gebruikt.

Voor de afbraak (oxidatie) van het CZV is veel zuurstof en energie (beluchting) nodig. Omdat een grote fractie van het CZV wordt omgezet in polymeren kan hierop aanzienlijk worden bespaard (ca. 30-40%). Ook de hoeveelheid geproduceerde biomassa daalt flink (ca. 40-50%). Het mes snijdt dus aan twee kanten: de verontreinigingen in het afvalwater worden omgezet in een waardevol eindproduct en tegelijkertijd kan een aanzienlijke kosten- en energiebesparing worden gerealiseerd. Ook andere typen industrieel afvalwater dan biodiesel-afvalwater zijn bruikbaar, zolang het afvalwater aan de volgende voorwaarden voldoet: (1) het bevat opgelost en eenvoudig biologisch afbreekbaar substraat (CZV) en (2) de CZV/N verhouding in het afvalwater kan worden gestuurd. Er is nog aanvullend onderzoek nodig, maar duidelijk is al wel dat de eigenschappen van het geproduceerde polymeer (chemische samenstelling, molecuulgewicht en lading) sterk afhankelijk zijn van het type organisch substraat in het afvalwater.

Flocculatietesten met kleisuspensies

De uit afvalwater gewonnen flocculanten werden getest op kleisuspensies. Deze bevatten van nature geladen deeltjes die elkaar afstoten en daarom niet of slechts heel langzaam bezinken. Figuur 2A geeft een voorbeeld van de flocculatieactiviteit (vergroting van de helderheid) op een 5 g L^{-1} kaoliniet-suspensie als functie van de flocculantdosering. In dit geval ging het om flocculanten die uit biodiesel-afvalwater waren geproduceerd bij een sibleeftijd van 3 dagen bij twee CZV/N verhoudingen, namelijk van 100:1 en 20:1. Al bij een heel lage dosering van $0,1 \text{ mg flocculant g}^{-1}$ klei bereikte het CZV/N 100:1 flocculant een activiteit van meer dan 90%, waarmee het niet onderdeed voor

synthetische flocculanten. Bij hogere doseringen nam de flocculatieactiviteit wat af.

Soortgelijke, en soms zelfs nog betere, resultaten gaven suspensies van montmorilloniet. Dit is een andere kleisoort die uit nog kleinere deeltjes ($0,1 \text{ } \mu\text{m}$) bestaat dan kaoliniet ($1 \text{ } \mu\text{m}$). Het CZV/N 20:1 flocculant had hierin een ietwat mindere werking, wat toegeschreven kan worden aan de wat lagere fractie polysaccharides in de polymeren. Verder bleek uit testen met kleisuspensies en flocculanten uit verschillende soorten afvalwater onder andere:

- Flocculanten die uit zout afvalwater worden geproduceerd hebben een betere flocculatieactiviteit onder zoute condities dan onder zoete en vice versa;
- In vergelijking met synthetische flocculanten is een bredere range van doseringen met goede flocculatieactiviteit mogelijk voordat destabilisering van de suspensie optreedt.

Er zijn ook experimenten gedaan om te kijken naar de bezinking bij heel hoge kleiconcentraties, die meer representatief zijn voor baggerwerkzaamheden. Afbeelding 2B laat zien dat bij doseringen van $0,1\text{-}0,3 \text{ mg flocculant g}^{-1}$ klei het effect op de bezinking van een 200 g L^{-1} suspensie al aanzienlijk was en veel lagere sedimentvolumina werden bewerkstelligd.

Verskillende toepassingen

Behalve de in dit artikel beschreven flocculatietesten met (schone) kleisuspensies lopen er ook proeven met echt oppervlaktewater, onder meer om te zien of en hoe het lukt om aan deeltjes gebonden fosfaat te verwijderen en om micro- en ultrafiltratie van oppervlaktewater te verbeteren.

Een heel andere toepassing is het gebruik voor de verwijdering en terugwinning van zware metalen door

adsorptie. In kolom-experimenten waarbij de (anionische) flocculanten werden geïmmobiliseerd op een dragermateriaal konden zeer grote hoeveelheden van onder andere koper (562 mg g^{-1}) en lood (1204 mg g^{-1}) worden geadsorbeerd (Ajao et al., 2020); de resterende concentraties bleven onder de detectiegrens. Opvallend is dat deze adsorptiecapaciteiten veel hoger zijn dan die van commerciële ionenwisselaars. De kolommen konden vervolgens geregenereerd worden, waarbij de metalen werden teruggewonnen en de kolommen opnieuw konden worden gebruikt.

Kationische flocculanten voor ontwatering van zuiveringsslib

De flocculanten die uit afvalwater worden geproduceerd zijn anionisch, en daarmee in principe niet geschikt voor de ontwatering van slurries zoals (communaal) zuiveringsslib. Dat vereist in de meeste gevallen een kationisch polymeer. Daarom zijn een aantal oriënterende proeven gedaan waarbij de uit biodiesel-afvalwater geproduceerde polymeren werden gekationiseerd met behulp van een mild chemisch proces (een reactie met glycidyltrimethylammoniumchloride (GTMAC) in aanwezigheid van NaOH). De eerste experimenten met algen- en bacteriesuspensies laten hoopgevende resultaten zien. Of de kationische variant wat betreft effectiviteit, milieu-impact en kosten ook geschikt is voor de ontwatering van zuiveringsslib is nog onbekend, maar het zou een logische vervolgstap zijn om hier nader naar te kijken. Zo kan worden berekend dat de 3700 ton aan synthetische flocculant die jaarlijks voor de ontwatering van municipaal zuiveringsslib worden ingezet ruimschoots vervangen zouden kunnen worden door uit Nederlands biodiesel-afvalwater geproduceerde flocculant. Dat zou een perfecte, financieel aantrekkelijke bijdrage kunnen zijn aan de circulaire economie en daarmee zeer de moeite waard om verder te onderzoeken.

Hardy Temmink, Victor Ajao, (Wetsus, European Centre of Excellence for Sustainable Water Technology; Milieutechnologie, Wageningen Universiteit)
Harry Bruning en Huub Rijnaarts, (Milieutechnologie, Wageningen Universiteit)

Dankwoord

De auteurs bedanken de leden van het 'Natural Flocculants'-thema van Wetsus, European centre of excellence for sustainable water technology, voor de discussies en de financiële bijdrage.

Referenties

Ajao, V., Millah, S., Gagliano, M. C., Bruning, H., Rijnaarts, H., & Temmink, H. (2019). Valorization of glycerol/ethanol-rich wastewater to bioflocculants: recovery, properties, and performance. *Journal of hazardous materials*, 375, 273-280.

Ajao, V., Nam, K., Chatzopoulos, P., Spruijt, E., Bruning, H., Rijnaarts, H., & Temmink, H. (2020). Regeneration and reuse of microbial extracellular polymers immobilised on a bed column for heavy metal recovery. *Water Research*, 115472.

Lee, C. S., Robinson, J., & Chong, M. F. (2014). A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 92(6), 489-508.

SAMENVATTING

In bepaalde typen (industrieel) afvalwater en onder bepaalde procescondities kunnen micro-organismen organische verontreinigingen in afvalwater voor een aanzienlijk deel (50-60%) omzetten in polymeren. Deze polymeren hebben een hoog molecuulgewicht en hoge ladingsdichtheid, waardoor ze geschikt zijn als anionische flocculanten en als adsorbens voor (zware) metalen. De belangrijkste voordelen: de verontreinigingen in het afvalwater worden omgezet in een waardevol product, dat milieuvriendelijker is dan de gangbare synthetische varianten, en tegelijkertijd kan aanzienlijk op de zuiveringskosten worden bespaard. Het mes snijdt hiermee aan twee kanten.

'Groene'
flocculanten
uit afvalwater