



Maatwerk tegen zware metalen

Rapportage van de Werkgroep Verwijdering Zware Metalen uit Afvalwater

1

Hoe moet de ondernemer de afvalstromen in zijn bedrijf aanpakken, zodanig dat de kosten beheersbaar blijven en het bedrijf aan de eisen van de tijd voldoet?

Pagina 2

Een kwestie van maatwerk

2

Zware metalen zijn milieuschadelijke maar vaak ook kostbare stoffen. Twee redenen om ze uit de processen terug te winnen.

Pagina 6

Deze brochure is uitgebracht in opdracht van het ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer, in het kader van de activiteiten van de Werkgroep Verwijdering Zware Metalen uit Afvalwater (WVZMA) van de Commissie Milieu en Industrie, en in samenwerking met de ministeries van Verkeer en Waterstaat, Economische Zaken en Landbouw en Visserij.
Tekst Jan Paul van Soest (Centrum voor energiebesparing en schone technologie, Delft)
Ontwerp Joost Bottema (Tineke Wieringa grafische vormgeving, Haren)
Zetwerk ReproForm, Groningen
Druk Kemper, Groningen

4

Per slot van rekening

Het aantal systemen dat in principe in aanmerking komt is zeer groot. De keuze is niet eenvoudig. Wie kunnen deskundige hulp bieden?

Pagina 18

3

Verwijderingstechnieken

Er zijn vele zuiveringstechnieken waaruit een bedrijf een keuze maken kan. Wat houden ze in, wat zijn de mogelijkheden, welk toepassingsgebied is er voor, wat zijn de kosten en baten?

Pagina 10

Productieprocessen en metalen





1

Een kwestie van maatwerk

Elke branche, elk bedrijf heeft zijn eigen kenmerken. Er zijn eigenlijk geen twee bedrijven aan elkaar gelijk. Dat geldt ook voor de milieu-aspecten die bij de bedrijfsvoering komen kijken, en die hoe langer hoe meer gewicht in de schaal leggen. De normen en voorschriften worden strenger, en de overheid gaat er steeds meer op toezien dat de vergunningen worden nageleefd.

Omdat de bedrijven zo sterk van elkaar verschillen, kan ook de milieubelasting bij de produktie sterk uiteenlopen. De ondernemer die de milieubelasting van zijn bedrijf wil terugdringen staat dan ook voor een lastige vraag: hoe pak ik de afvalstromen in het bedrijf aan, zodanig dat de kosten beheersbaar blijven, en het bedrijf aan de eisen van de tijd voldoet?

Specifieke oplossing

Daarbij komt dat 'het milieu' voor de ondernemer niet de hoofdactiviteit is. Een bedrijf heeft als doel bijvoorbeeld de produktie van leer, het galvaniseren van metalen, het ontwikkelen van foto's, het drukken van tijdschriften of vult u maar in. Voor het maken van dat produkt is in eigen huis de kennis beschikbaar; voor de oplossing van milieuproblemen geldt dat in veel geringere mate. En om het tenslotte nog wat moeilijker te maken: het is meestal niet mogelijk voor een praktijkprobleem een standaard-oplossing voor te schrijven. Het gaat haast altijd om 'maatwerk': een specifieke oplossing voor een specifiek probleem, afhankelijk van de aard van het bedrijf en de kenmerken van het produktieproces.

Zware metalen

Deze brochure is beperkt tot technieken voor de verwijdering van zware metalen uit afvalwater. Voor een aantal bedrijfstakken is dat met name van belang: de galvanische industrie, de lederindustrie, fotografische bedrijven, de metaalindustrie, drukkerijen, chemische bedrijven, kortom voor die bedrijven die metalen voorbehandelen en bewerken. De aanscherping van de eisen voor zware metalen in het afvalwater maakt het noodzakelijk te zoeken naar geavanceerde zuiveringsmethoden. Wie nu het milieu veronachtzaamt, blijkt over enige tijd misschien wel hopeloos achter te lopen op de concurrenten die wel op tijd investeerden in milieutechnologie.

Er bestaat inmiddels een breed scala van processen en technieken die in principe in aanmerking komen. Van de 'klassieke' ONO-installaties (Ontgiftig, Neutralisatie, Ontwatering) tot relatief nieuwe zuiveringstechnieken als membraanfiltratie. Om nog maar niet te spreken over de mogelijkheid een deel van of het gehele produktieproces te herzien.

Niet alle maatregelen kosten geld

Over kosten en baten van de verschillende oplossingen valt in zijn algemeenheid, gezien de verschillen tussen bedrijven onderling en tussen de bedrijfstakken, weinig te zeggen. Maar één wijdverbreid misverstand moet wél uit de wereld worden geholpen: het idee dat milieumaatregelen altijd geld kosten. Dat ligt er maar aan. Het gaat namelijk vaak om kostbare grondstoffen en hulpstoffen, waarvan bij hergebruik minder hoeft te worden ingekocht. En daarnaast ontstaan veelal afvalstoffen in de vorm van onverwerkbaar slib, waarvan de afvoer handenvol geld kost. Op die uitgaven kan worden bespaard. Schone of procesgeïntegreerde maatregelen zijn om deze redenen in veel gevallen voordeliger dan zogenaamde end-of-pipe-technieken (zuiveringssystemen die zijn toegevoegd aan een bestaand productieproces).

Of de balans positief uitpakt, en milieumaatregelen zichzelf terugbetalen, is niet op voorhand te zeggen. Dat verschilt van geval tot geval. Zeker is wel dat het de moeite kan lonen dat eens grondig te bestuderen. De keuze moet met de nodige zorg worden gemaakt; het gaat immers om een niet onaanzienlijke investering in een techniek die vele jaren dienst moet doen. Wie hierover nader wil worden geïnformeerd kan terecht bij een van de adressen die achterin deze brochure zijn vermeld.

Werkgroep Zware Metalen

Deze brochure is tot stand gekomen onder auspiciën van de Werkgroep Verwijdering Zware Metalen uit Afvalwater (WVZMA). De WVZMA is een werkgroep van de Commissie Milieu en Industrie, waarin vertegenwoordigers van industrie, overheid en onderzoeksinstituten zitting hebben. In dat kader is in de afgelopen tien jaar veel onderzoek- en ontwikkelingswerk verricht. Dat heeft geleid tot een breed scala aan technieken, die aan een zo mogelijk nog breder scala van praktijkproblemen het hoofd kunnen bieden. Deze werkzaamheden zijn gefinancierd door de overheid (ministeries van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (VROM), Verkeer en Waterstaat, Economische Zaken en Landbouw en Visserij) en door het bedrijfsleven zelf. Het interdepartementale samenwerkingsverband Schone Technologie Water is door de overheid in het leven geroepen om processen en producten te ontwikkelen die de bestrijding of de preventie van waterverontreiniging bij de bron inhouden. Innovatief onderzoek, dat zich in de ontwikkelingsfase bevindt, kan financieel worden gesteund. Wie nieuwe ideeën heeft voor onderzoek en ontwikkeling, en denkt dat deze voor financiële steun in aanmerking zouden komen, kan met de secretaris van de WVZMA contact opnemen.

Het onderzoek dat in de afgelopen jaren in dit verband is verricht heeft een aantal succesvolle technieken opgeleverd. Daarnaast hebben uiteraard ook bedrijven op 'eigen kracht' nieuwe produktietechnieken en zuiveringssystemen ontwikkeld. Technieken van verschillende aard, elk met hun eigen voor- en nadelen, die in het volgende hoofdstuk meer in detail zullen worden besproken.



As
Sn Zn
Cu Cd
Cr Pb

2

Productieprocessen en metalen

In sommige bedrijven spelen zware metalen zoals cadmium, zink, koper, tin, chroom, nikkel en andere, een belangrijke rol bij de procesvoering. Zo nuttig als ze zijn bij de productie, zo schadelijk zijn ze in het algemeen in het milieu. Bovendien zijn het doorgaans kostbare stoffen. Twee redenen om ervoor te zorgen dat deze zware metalen zoveel mogelijk uit de processtromen worden verwijderd, waarna ze kunnen worden hergebruikt of verkocht.

1

Een eerste stap is moeilijk noch kostbaar: het is een kwestie van organiseren, gedrag veranderen, oplettendheid bevorderen en nonchalance tegengaan. 'Good housekeeping' heet dat ook wel. Door een aantal eenvoudige maatregelen is het mogelijk verlies, verspilling en lekkages te voorkomen, het aantal kleinere of grotere fouten terug te brengen, grondstoffen te sparen, en de belasting van het milieu te beperken. De kosten voor dergelijke maatregelen zijn doorgaans zeer beperkt, en verdienen zich snel terug doordat de kosten voor inkoop van grondstoffen en de kosten voor zuivering er sterk door dalen. Ruwe schattingen wijzen uit dat op die manier kostenbesparingen van rond de 50 procent geen uitzondering hoeven te zijn. De milieubelasting kan daarmee doorgaans een gelijke orde grootte dalen.

2

Wat daarna komt, stap 2, heeft wat meer voeten in de aarde. Om te voldoen aan de voorwaarden in de vergunningen van het bedrijf is het veelal noodzakelijk processtromen of deelstromen daarvan binnen het bedrijf te behandelen. Daarvoor moet speciale apparatuur worden aangeschaft. In een aantal gevallen is het zelfs de moeite waard te overwegen het gehele productieproces te herzien. In de praktijk zijn er voorbeelden van bedrijven die overgestapt zijn op nieuwe, schone procestechnieken, en met succes, zowel voor het milieu als voor de financiële resultaten van het bedrijf.

'Lastposten' in het milieu

Zware metalen zijn lastposten in het milieu. Het zijn in het algemeen tamelijk giftige (giftige) stoffen, die niet afbreekbaar zijn. Het gevolg van deze eigenschap is accumulatie (opeenhoping) in onder meer waterbodemslib. Sanering van vervuilde waterbodems dreigt in de komende jaren miljarden te gaan kosten. Ook in voedselketens kunnen zware metalen accumuleren, waardoor kwetsbare ecosystemen kunnen worden aangetast. Het overheidsbeleid is dan ook gericht op een snelle sanering van dergelijke lozingen, en ook de betreffende bedrijven realiseren zich de noodzaak hiervan.

Behoud van ellende

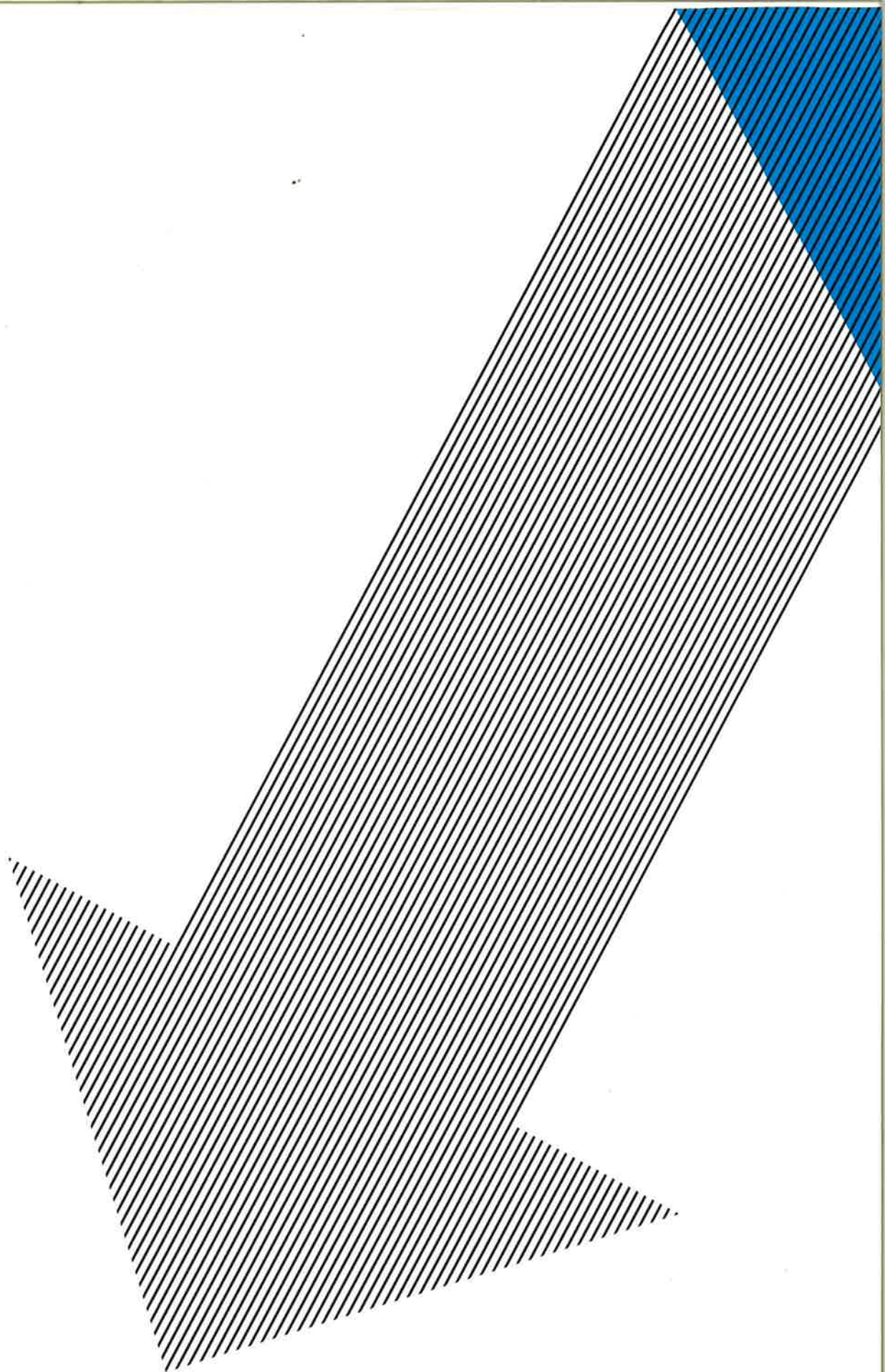
Welke apparatuur dat moet zijn hangt af van de aard en omvang van de produktieprocessen. In deze brochure wordt een overzicht gegeven van een aantal milieutechnieken die mogelijk in aanmerking komen, en die in het kader van de werkzaamheden van de WVZMA tot stand zijn gekomen.

De laatste jaren zijn de eisen op het gebied van de waterkwaliteit steeds scherper geworden. Om de lozingen van zware metalen op het riool of het oppervlaktewater terug te brengen beschikken veel bedrijven inmiddels over een ONO-installatie en/of een ionenwisselaar. Zoals blijkt uit het kadertje 'Lastposten in het milieu' zijn de hoeveelheden zware metalen die op het oppervlaktewater worden geloosd de laatste jaren aanzienlijk afgenomen.

De lozingen op het oppervlaktewater van de meeste zware metalen zijn de afgelopen jaren dan ook afgenomen, en de verwachting is dat deze trend zich zal doorzetten, maar in veel gevallen is niet zozeer sprake van een oplossing als wel van een verschuiving van het probleem. De hoeveelheden metaalhoudende afvalslibs, die moeten worden gestort, zijn namelijk de laatste jaren sterk gestegen. Daarom zijn maatregelen nodig die zowel de lozingen op de riolering of het oppervlakte-water als het ontstaan van afval(slibs) binnen de perken houden. Met verschillende nieuwe technologieën voor de verwijdering van zware metalen is dat de verwezenlijken.

Maar dat betekent helaas nog niet dat het probleem ook is opgelost. Er is sprake van een verschuiving van het zware-metalenprobleem van de ene sector (water) naar een andere (vast afval). Hoewel precieze cijfers ontbreken zijn de hoeveelheden metaalhoudende afvalslibs, dikwijls waterige hydroxideslibs, de laatste jaren sterk toegenomen. Een voorbeeld van de fameuze 'Wet van behoud van ellende'. Deze slibs worden veelal naar het buitenland afgevoerd om te worden gestort, maar meer en meer landen sluiten hun grenzen voor dergelijke chemische afvalstoffen. Gecontroleerd storten in eigen land resteert dan als enige mogelijkheid. Het staat wel vast dat dat een zeer kostbare zaak zal zijn: vele honderden guldens per ton afval.

Daarbij komt nog dat op grond van de zogenoemde Machtigingswet, die per oktober 1988 van kracht is, het aanzienlijk moeilijker zal worden om gevaarlijk afval in het buitenland te storten indien in Nederland een verwijderingsmethode beschikbaar is. Is er een bewezen techniek om het probleem in kwestie op te lossen, dan zal storten op termijn zelfs geheel verboden worden. In tegenstelling tot de meeste 'end-of-pipe'-technieken (zoals de genoemde ONO-installatie) kan met schone of in het proces geïntegreerde technieken de Wet van behoud van ellende worden vermeden. Uit proces- en afvalstromen kunnen weer bruikbare producten worden gewonnen, die hetzij in het eigen bedrijf kunnen worden gebruikt, hetzij elders kunnen worden afgezet. Het ontstaan van moeilijk verwerkbaar chemisch-afvalslibs kan zo worden voorkomen of in elk geval sterk worden beperkt.



3

Verwijderingstechnieken

Er zijn, dat zal duidelijk zijn, vele zuiveringstechnieken waaruit een bedrijf zijn keuze kan maken. Naast de al haast 'klassiek' te noemen ONO-installatie (Ontgiften, Neutraliseren, Ontwateren) en ionenwisseling zijn nieuwe zuiveringsystemen in opmars, alsmede alternatieve productieprocessen die de belasting van het milieu met zware metalen terug kunnen brengen. Overigens, in een aantal gevallen zal een ONO-installatie toch nog het 'sluitstuk' van de bedrijfsvoering vormen.

3.1

ONO-installatie en ionenwisseling

De letters ONO staan voor: Ontgiften, Neutraliseren, Ontwateren. De installatie werkt volgens fysisch-chemische principes: afvalstromen worden behandeld met chemicaliën die de kwalijke eigenschappen van de zware-metalenoplossingen teniet doen. Al dan niet na oxidatie (nodig bij onder meer cyanidehoudend afvalwater) of reductie (nodig bij onder meer chroomzuurhoudend afvalwater) worden de zware metalen neergeslagen, doorgaans als hydroxiden. Daarna kan door bezinken en filtreren scheiding plaatsvinden. Wat resteert is een waterhoudend slib, dat meestal niet goed verder kan worden verwerkt. Na ontwatering met een filterpers tot een drogestofgehalte van rond de 25 procent, moet het als chemisch afval worden afgevoerd naar een deponie (veelal buiten Nederland).

Een procedé dat evenals de ONO-installatie van wat oudere datum is, en soms in combinatie hiermee wordt toegepast, is ionenwisseling. Het te behandelen afvalwater wordt over een kolom geleid die bestaat uit (kunst)harsen. Deze bestaan meestal uit bolletjes met een diameter van 0,5 tot 1 mm. De harsen hebben chemisch actieve atoomgroepen, die de eigenschap hebben opgeloste metaalzouten tijdelijk te kunnen binden. Dat gebeurt door omwisseling van H^+ - of OH^- -ionen van de hars, met de metaalionen in de oplossing. Wanneer de hars verzadigd is met metaalionen, kan deze worden geregenereerd, gespoeld met een overmaat zuur of loog, die de metaalzouten weer van hun plaats verdringt. Daarbij ontstaat een geconcentreerde oplossing van metaalzouten, waarvan het volume minstens een factor 50 kleiner is dan van de oorspronkelijke vloeistof.

Ionenwisseling is bij kleine afvalwaterstromen (minder dan ca. 7 m³, per uur) wat duurder dan een ONO-installatie. Bij grotere stromen, en vooral wanneer het spoelwater/leidingwater duur is, is soms een kostenvoordeel te behalen voor ionenwisseling, omdat in een aantal gevallen het behandelde spoelwater in het bedrijf opnieuw kan worden gebruikt.

In dit hoofdstuk

worden verschillende milieutechnieken op een rij gezet die in het kader van de WVZMA tot stand zijn gekomen. Maar eerst passeren in deze paragraaf twee inmiddels overbekende zuiveringssystemen de revue: de ONO-installatie en de ionenwisselaar. Daarna volgen verschillende nieuwere technieken. Wat houden ze in, wat zijn de mogelijkheden, welk toepassingsgebied is er voor, en zo mogelijk: wat zijn de kosten en baten?

3.2

Stroom door een afvalstroom: elektrolyse

In oppervlaktebewerkende bedrijven is het galvanisch neerslaan van corrosiewerende metalen op voorwerpen dagelijks werk. Een variant van dit proces kan, naar het zich laat aanzien, goed gebruikt worden om zware metalen uit afvalstromen te verwijderen en eventueel terug te winnen. Omdat het in het algemeen gaat om tamelijk verdunde oplossingen zijn andere typen reactoren nodig dan voor de 'gewone' bedrijfsvoering: reactoren met verbeterde stofoverdracht en reactoren met elektroden met een groot specifiek oppervlak.

Na voorbereidende literatuurstudie hebben adviesbureau TAUW en Magneto-chemie een elektrochemische reactor ontwikkeld: de Velo-cel. Deze bestaat uit een cilindrisch vat, waarin gazen elektroden zijn geplaatst. Laboratoriumproeven met nikkel, koper en zink hebben uitgewezen dat het perspectief voor deze reactor gunstig is. Praktijkonderzoek zal leren of verdere ontwikkeling tot een commercieel inzetbare reactor mogelijk is. De verwachtingen zijn hoog gespannen.

Wanneer de Velo-cel in de galvanische industrie zal worden toegepast, zal dat zijn in staande spoelbaden, waarin de concentratie van metalen aanzienlijk hoger is dan in lopende spoelbaden. Een elektrolytische reactor als de Velo-cel verlaagt de concentratie aan zware metalen in het staande spoelbad aanmerkelijk; daardoor daalt ook de zogenaamde uitsleep van metalen via het aanhangende spoelwater naar een volgend (lopend) spoelbad sterk. Voor nikkel wordt deze daling van de uitsleep op een factor 5 geschat, voor zink zelfs op een factor 10 tot 40.

Een groot voordeel van electrolytische zuivering is dat het een min of meer bedrijfseigen proces is. Iedereen in de bedrijfstak is bekend met galvanische processen, en dat maakt de acceptatie en inzet gemakkelijker. Ook de zuiverheid van de teruggewonnen metalen is groot.

Overigens, ook 'gewone' elektroden zijn al bruikbaar voor het kosteneffectief terugwinnen van metalen uit spoelbaden, en daarvan wordt ook al daadwerkelijk gebruik gemaakt. Het grote voordeel van systemen als de Velo-cel is de vergroting van de stofoverdracht, zodat de terugwinning efficiënter is en ook bij lagere concentraties kan plaatsvinden.

Er kan sprake zijn van een complete proceswijziging, waarbij een nieuw productieproces wordt gekozen dat op andere principes berust, of er kan een selectieve zuivering van deelstromen binnen een bestaand proces worden toegepast. En tenslotte - de situatie die nu doorgaans bestaat - kunnen met behulp van een ONO-installatie of een ionenwisselaar de eindstromen van een proces worden behandeld.

3.3

Dansend zand: de korrelreactor

Raadgevend ingenieursbureau DHV heeft in het begin van de jaren zeventig, in samenwerking met het drinkwaterbedrijf Amsterdam, een nieuw type reactor ontwikkeld, de zogeheten korrelreactor. De ontwikkeling spitste zich aanvankelijk toe op de ontharding van drinkwater. Later onderzoek, dat begon rond 1980, heeft opgeleverd dat het aantal toepassingsmogelijkheden van deze reactor aanzienlijk groter is. Installaties worden ontwikkeld voor de defosfatering van afvalwater, waarbij de fosfaatkorrels die daarbij ontstaan, als grondstof kunnen worden gebruikt in de fosfatenindustrie. Ook voor de behandeling van afvalwater dat is verontreinigd met zware metalen, bijvoorbeeld in de chemische en de galvanische industrie, blijkt de korrelreactor inzetbaar. Tests met afvalwater van verschillende bedrijven hebben dat uitgewezen. Het voordeel is dat daarbij zware metalen op een zodanige wijze uit het water worden teruggewonnen dat ze opnieuw toepasbaar zijn, hetzij in het eigen productieproces, hetzij elders.

Hoe werkt de korrelreactor? Het hart van het systeem is een cilindrische reactorkolom, die ten dele gevuld is met een materiaal waarop kristallisatie kan plaatsvinden, meestal eenvoudigweg zand. De reactor wordt van onderaf doorstroomd met een carbonaatoplossing (CO_3^{2-}), met een zodanige snelheid dat het korrelbed in gefluidiseerde toestand (zeg maar: aan het dansen) wordt gebracht. De te behandelen afvalwaterstroom wordt onderin de reactor toegevoerd; het aanwezige metaal reageert snel met de overmaat carbonaationen en slaat als metaalcarbonaat neer op het entmateriaal. Deze korrels groeien gaandeweg, worden zwaarder en zakken naar de bodem, waar ze worden afgetapt. Tegelijkertijd wordt nieuw entmateriaal ingebracht.

De vloeistof boven het gefluidiseerde bed, de overloop of carry-over, bevat in sommige gevallen nog steeds een zekere hoeveelheid zware metalen. Dit wordt met een anthracietzandfilter behandeld. Het filter wordt regelmatig weer schoongespoeld; het metaalhoudend spoelwater kan worden gemengd met het influent van de reactor, zodat ook daaruit weer de metalen kunnen worden verwijderd.

De korrelreactor heeft een aantal voordelen. Bij de behandeling ontstaat geen moeilijk verwerkbaar metaalslib, maar slaan de metalen neer als carbonaatzouten, in de vorm van korrels. Deze kunnen worden opgelost in een geschikt zuur, waardoor het mogelijk is de zware metalen in het productieproces in het eigen bedrijf in te zetten, wat een besparing geeft op de inkoopkosten, dan wel te verkopen voor toepassing elders.

Uit onderzoek is gebleken dat vrijwel alle zware metalen, met uiteenlopende concentraties tussen 10 en 100.000 mg/l met de korrelreactor kunnen worden verwijderd. Voor chroom, dat geen onoplosbare carbonaatzouten geeft, worden andere oplossingen gezocht, zoals het neerslaan in de vorm van fosfaten. Voortgaand onderzoek- en ontwikkelingswerk zal uitwijzen of dat inderdaad een haalbare kaart is.

De eerste reactor is geïnstalleerd bij het galvanische bedrijf Chromowerk bv in Kerkrade. Dit type reactor begint inmiddels ook buiten de galvanische industrie (chemie, basismetaal) zijn intrede te doen.

3.4

Membraanfiltratie van afvalwater

Hoe een koffiefilter werkt, weet iedereen. De koffieprut blijft in het filter achter, de koffie loopt door. Minder bekend is dat er ook filters zijn die het mogelijk maken veel kleinere deeltjes te filtreren dan gemalen koffie. Voor bacteriën, eiwitten, zelfs voor kleine moleculen en ionen zijn er filters. Het aantal toepassingen voor filtratie heeft zich de laatste jaren sterk uitgebreid. Dat is vooral te danken aan de ontwikkeling van membranen van nieuwe kunststoffen met bijzondere eigenschappen. Langzamerhand wordt filtratie van lastige stoffen onder moeilijke omstandigheden de gewoonste zaak van de wereld. Membranen zijn dunne kunststof folies, die zijn aangebracht op een poreus dragermateriaal. Voor continue processen is vooral de buisvorm, waar doorheen onder druk de te behandelen vloeistofstroom wordt gepompt, een praktische oplossing. De membraanfilters splitsen deze stroom in tweeën: gezuiverd water (permeaat), waarvan de concentratie aan verontreinigingen zeer gering is, en een geconcentreerde oplossing, het concentraat. Dit concentraat kan in een slibfilter verder worden ingedikt.

Membraanfiltratie wordt onderscheiden in microfiltratie (de tamelijk grote poriën scheiden slechts bacteriën, eiwitten en dergelijke), ultrafiltratie (middelgrote poriën voor de afscheiding van grote moleculen als olie) en hyperfiltratie (zeer kleine poriën die op klein-moleculair niveau scheiden). Dit laatste wordt ook wel omgekeerde osmose genoemd.

Membraanfiltratie is tamelijk universeel toepasbaar, ook in bijvoorbeeld de galvanische industrie. Dat blijkt uit een aantal praktijkproeven die bij verschillende bedrijven zijn gehouden. Het zijn vooral de kosten en de baten die bepalen of membraanfiltratie het beste systeem is voor een bedrijf. De investeringskosten van een installatie hangen vooral af van de hoeveelheid water die moet worden behandeld, niet zozeer van de concentratie aan zware metalen daarin. Naast de afschrijving van de installatie bestaan de exploitatiekosten uit kosten voor chemicaliën, energie en bediening. De kosten-batenbalans verschilt (vanzelfsprekend) van bedrijf tot bedrijf.

Ook de behandeling van fotografische afvalstoffen is mogelijk met membraanfiltratie, maar nog niet alle praktijkproblemen zijn opgelost, zo blijkt uit een onderzoek bij een bedrijf dat dergelijke afvalstoffen verwerkt. Na behandeling met een ultrafiltratie-unit voldoet het afvalwater aan de gestelde eisen, maar er zitten nog wel wat haken en ogen aan. De membranen vervuilen nog te snel, en door de storingsgevoeligheid voldoet de apparatuur nog niet aan de eisen die industriële toepassingen stellen. Dat treedt vooral op als de te behandelen afvalstromen waarvoor de installatie is ontworpen verontreinigd is met bijvoorbeeld organische stoffen. Er zijn gevallen bekend waarbij de installatie niet meer naar behoren functioneerde doordat hij ook werd misbruikt voor het behandelen van water waarmee de vloer werd geschrobt. Door de juiste keuze van het te gebruiken membraan en andere technische specificaties zijn de meeste problemen oplosbaar. De keuze voor een membraanfiltratiesysteem dient zich vooral aan wanneer sprake is van relatief grote en dure (spoel)waterstromen, en wanneer aan de kwaliteit van het te lozen afvalwater strenge eisen worden gesteld.

De een z'n probleem...

Aluminiumhoudende afvalvloeistoffen bruikbaar voor defosfatering

Om fosfaten uit (huishoudelijk) afvalwater te verwijderen wordt gebruik gemaakt van chemicaliën die opgeloste fosfaten kunnen doen uitvlokken, zoals ijzer- of aluminiumchloride. Veelal worden deze middelen als handelsprodukten betrokken van de producerende chemische industrie. Maar dat hoeft niet per se, zo blijkt uit proeven die zijn gehouden met aluminiumhoudende afvalvloeistoffen van een anodiseerbedrijf. De proeven zijn gedaan bij zuiveringsinrichtingen in Amersfoort en Nijverdal.

Wat voor de een afval is, blijkt voor een ander een bruikbare hulpstof. Bij anodiseren wordt aluminium voorzien van een oxydelaagje, dat corrosie van het metaal tegengaat. Het te bewerken aluminiumproduct wordt in een elektroliet (meestal een 15 - 20 % oplossing van zwavelzuur) als anode geschakeld, waardoor het oppervlakte van het aluminium snel oxideert. Daarbij neemt het aluminiumgehalte van de elektroliet toe; de oplossing moet worden verversd wanneer de aluminiumconcentratie 18 g/l beloopt.

Waterzuivering bij de lederfabricage

Een natuurprodukt. Zo wordt leder veelvuldig aangevraagd. Maar 'natuurprodukt' wil niet zeggen dat de productie ervan zonder belasting van het milieu tot stand is gekomen. Bij de lederfabricage vinden verschillende processen plaats die tot milieuverontreiniging kunnen leiden. De strengere eisen die de overheden en waterschappen in het afgelopen decennium zijn gaan stellen hebben dan ook nogal wat veranderingen in deze sector teweeg gebracht: er hebben bedrijfssluitingen en inkrimpingen plaatsgevonden, en bij de bedrijven die zich wel staande hebben weten te houden zijn zuiveringsinstallaties geplaatst voor de verwijdering van organische stoffen en zijn veranderingen aangebracht in de productieprocessen. Wat betreft de problematiek van de zware metalen speelt vooral het gebruik van (driewaardig) chroom voor het looien van leer. Ook aan de lozing van chroom via het afvalwater is paal en perk gesteld.

Het TNO-Instituut voor Leder en Schoenen (ILS) heeft een aantal onderzoeken uitgevoerd om na te gaan welke mogelijkheden er zijn om de chroom-emissies van de lederindustrie terug te brengen tot aanvaardbare proporties. Uit onderzoek dat aan het einde van de jaren '70 en het begin van de jaren '80 werd afgesloten, bleek dat het verminderen van de chroomemissies tot minder dan 2 mg/l technisch haalbaar zou zijn. Daarvoor zou het nodig zijn het afvalwater in drie hoofdstromen op te vangen: een chroomvrije stroom, afkomstig van behandelingen voor het looien, een chroomrijke stroom, afkomstig van het looien zelf, en een chroomarme stroom, afkomstig van processen en bewerkingen na het looien.

... is de ander z'n oplossing

Ook bij het voorbereiden van aluminium voor anodiseren ontstaan aluminiumhoudende vloeistoffen, zoals bij het beitsen met natronloog. De gehalten die daarbij ontstaan liggen ruwweg tussen de 20 en 70 g/l. Met deze vloeistoffen als uitvlokmiddelen in een zuiveringsinstallatie blijkt een fosfaatverwijderingsrendement van 85 procent ruimschoots haalbaar, terwijl zich tevens een licht positief effect voordoet bij de verwijdering van organische stoffen. De verwijdering van stikstofverbindingen wordt niet geremd door het gebruik van de anodiseervloeistoffen.

Ook de concentraties van zware metalen in het effluent van de zuiveringsinstallaties nemen niet toe. De conclusie van het onderzoek luidt dan ook dat deze afvalvloeistoffen van de anodiseerindustrie (er zijn tussen de 10 en 20 van dergelijke bedrijven in Nederland) qua eigenschappen gesteld kunnen worden naast commercieel verkrijgbare producten. Inmiddels worden op een aantal waterzuiveringsinstallaties aluminiumhoudende afvalvloeistoffen als uitvlokmiddel gebruikt.

Een van de projecten van TNO-ILS heeft aangetoond dat het eenvoudig is chroom uit de chroomrijke hoofdstroom te verwijderen. Met magnesiumoxide wordt chroom neergeslagen als hydroxide; dit chroom is weer opnieuw voor de looing van leer te gebruiken. Dit procedé wordt echter (nog) niet in de praktijk toegepast. Dat heeft een aantal redenen. De branche is er - waarschijnlijk ten onrechte - enigszins benauwd voor dat deze aanpak een negatieve invloed heeft op de kwaliteit van het leder. In het buitenland blijkt dat hergebruik van chroom niet ten koste van de lederkwaliteit hoeft te gaan. Maar een misschien wel belangrijker reden is dat er steeds minder bedrijven zijn die een hoofdlooiing uitvoeren, terwijl de bedrijven die dat nog wel doen voor een deel andere oplossingen voor de chroomrijke waterstroom hebben gevonden. Afscheiding van chroom zonder terugwinning is er één van, toepassing van hulpzouten is een andere. Bij de eerste methode wordt kalk toegevoegd aan het looivocht, waardoor een slib neerslaat van chroomhydroxide en eiwitten. Bij een chroomgehalte van het slib van meer dan 0,5 (gewichts)procent wordt dit als chemisch afval beschouwd dat moet worden gestort. Bij de laatste methode, het gebruik van sterk bindende zouten, wordt tot een veel lagere concentratie chroom uit het bad opgenomen. Wat dan resteert is een chroomarme stroom.

De chroomarme vochten, afkomstig van ofwel de hoofdlooiing met gebruik van bindende zouten, ofwel van processen en bewerkingen van het leder na het looien, worden verzameld, waarna er kalk, aluminiumsulfaat en polyelectrolyet aan worden toegevoegd. Daardoor vindt uitvlokkingsplaats, en de vlokken kunnen verwijderd door bezinken in een speciale tank of door flotatie. Dat laatste houdt in dat fijne luchtbelletjes worden ingeblazen, die zich aan de vlokken hechten en deze doen drijven, waarna ze kunnen worden weggeschaapt. Daarmee is een zeer groot deel van het chroom te verwijderen. Het chroomslib zal in beide gevallen, na ontwatering, moeten worden gestort. Bij deze behandelingen wordt ook een deel van resterende organische vervuiling verwijderd: tussen de 25 en 70 procent.

Milieuvriendelijk passiveren

Staal kan tegen corrosie worden beschermd door er een laagje van een ander metaal op aan te brengen, zoals nikkel, chroom of - in bijzondere gevallen - cadmium. Ook het opbrengen van een zinklaagje is mogelijk, maar dat moet daarna wel verder worden behandeld. Na verloop van tijd begint ook zink te corroderen. Een behandeling met chromaat kan dit voorkomen. Dit wordt passiveren genoemd: het passief maken (ongevoelig voor aantasting) van verzinkt staal. Door onderdompeling in een bad van chroomzuur met een aantal toevoegingen zet zich een flinterdun laagje chromaat (een paar tiende micrometer dikte) af op het produkt. Al naar gelang de toevoegingen aan het bad wordt gesproken over blauw passiveren (geeft relatief de minste bescherming), geel passiveren, of zwart passiveren (geeft de meeste bescherming).

Chroom is een uitstekend metaal voor corrosiebescherming, maar lastig bij de afvalwaterbehandeling. Het gebruik van zeswaardig chroom (in de vorm van chroomzuur) kan nadelig zijn voor het milieu als het daarin terecht komt. Een vinding van TNO maakt het mogelijk blauw te passiveren met driewaardig chroom in de vorm van kaliumchromosulfaat, dat veel minder schadelijk is. Daaraan is nog een tweede voordeel verbonden: het wordt gebruikt in combinatie met waterstofperoxide in plaats van met sterke zuren als salpeterzuur dat bij het conventionele passiveren wordt toegepast. Salpeterzuur heeft als nadeel dat een deel (enkele procenten) van de pas opgebrachte zinklaag weer wordt 'weggevreten' en in het dompelbad terecht komt. Dat bad moet dan ook elke dag worden ververs; het oude bad is dan afvalwater geworden.

Proeven van TNO in samenwerking met het galvanische bedrijf Van Remmen in Zeddam hebben uitgezeten dat het nieuwe blauwpassiveerprocedé niet onderdoet voor het oude. Technisch gezien is het nieuwe bad gelijkwaardig aan het oude, de afwezigheid van chroomzuur is onmiskenbaar een voordeel voor het milieu, en er is sprake van een (bescheiden) kostenvoordeel. Er zijn weliswaar wat meer controles nodig dan men gewend is, (enige extra mankracht is nodig voor de bewaking en bijstelling van het blauwpassiveerbad; het proces is tamelijk gevoelig voor veranderingen in de zuurgraad), maar aan de andere kant valt te besparen op de kosten voor zink, en vooral op de kosten voor de ontgifting van chroomzuur.

Aan een introductie op grotere schaal zitten echter nog wat andere haken en ogen. Om te beginnen speelt een rol dat in veel galvanische bedrijven blauw passiveren slechts een van de activiteiten is waarbij chroomafval ontstaat. Bij verchromen en geel passiveren komen relatief grote hoeveelheden chroom vrij, die verwerkt moeten worden. De besparing die op dit punt kan worden bereikt door over te stappen op het nieuwe blauw-passiveerproces wordt te gering gevonden. Andere obstakels voor een snellere introductie van milieuvriendelijk passiveren hebben te maken met de structuur van de branche. Het gaat om relatief kleine ondernemingen, waartussen de concurrentie groot is. De winstmarges zijn klein. In zo'n situatie ervaren veel bedrijven het overstappen op nieuwe procedé's als een risico. Dit temeer daar de kleuren van de op deze nieuwe wijze gepassiveerde produkten wat afwijken van de op de oude manier behandelde. Maar het leidt weinig twijfel dat de consument zal kiezen voor de milieuvriendelijke produkten en het kleurverschil accepteert als hij maar weet dat het inderdaad om een milieuvriendelijk produkt gaat.

Maar ook voor dergelijke problemen worden oplossingen ontwikkeld. TNO en Van Remmen werken aan een methode voor blauw en geel passiveren zonder chroom, waarbij een laagje titaandioxide wordt opgebracht. Titaan is minder schadelijk voor het milieu dan chroom. Op deze wijze blauw en geel passiveren blijkt te lukken onder praktijkomstandigheden. Wel levert het verkrijgen van de juiste kleur (visueel aspect) nog enige problemen op.

De aanmaak van de benodigde baden voor chromaatvrij passiveren is goedkoper dan bij conventionele baden. Leveranciers van chemicaliën voor passiveren nemen al chromaatvrije baden in hun assortiment op. Bovendien kan worden bespaard op de zuiveringskosten. Daar staat echter tegenover dat een nauwgezetere controle van het bad nodig is, om te voorkomen dat de zuurgraad en de titaanconcentratie verlopen.

Of het op den duur ook bij zwart passiveren mogelijk zal zijn chroom door titaan te vervangen is nog niet zeker. Dat zou een zeer aantrekkelijk vooruitzicht zijn, omdat de verzinkers dan al hun chromaatbehandelingen kunnen vervangen door chromaatvrije. Maar proeven die tot nu toe zijn gedaan hebben nog geen zwartpassiveerproces opgeleverd dat kan wedijveren met de bestaande methoden: het duo chroomzuur en zilver lijkt vooralsnog uniek door de combinatie van goede corrosiewering en fraai ogende afwerking. De beste benadering van de bestaande zwartpassiveerbaden is een tweefasenbehandeling: eerst een corrosiewerende laag op titaanbasis, daarna afwerking (impregnering) met een zwarte kleurstof.

3.7

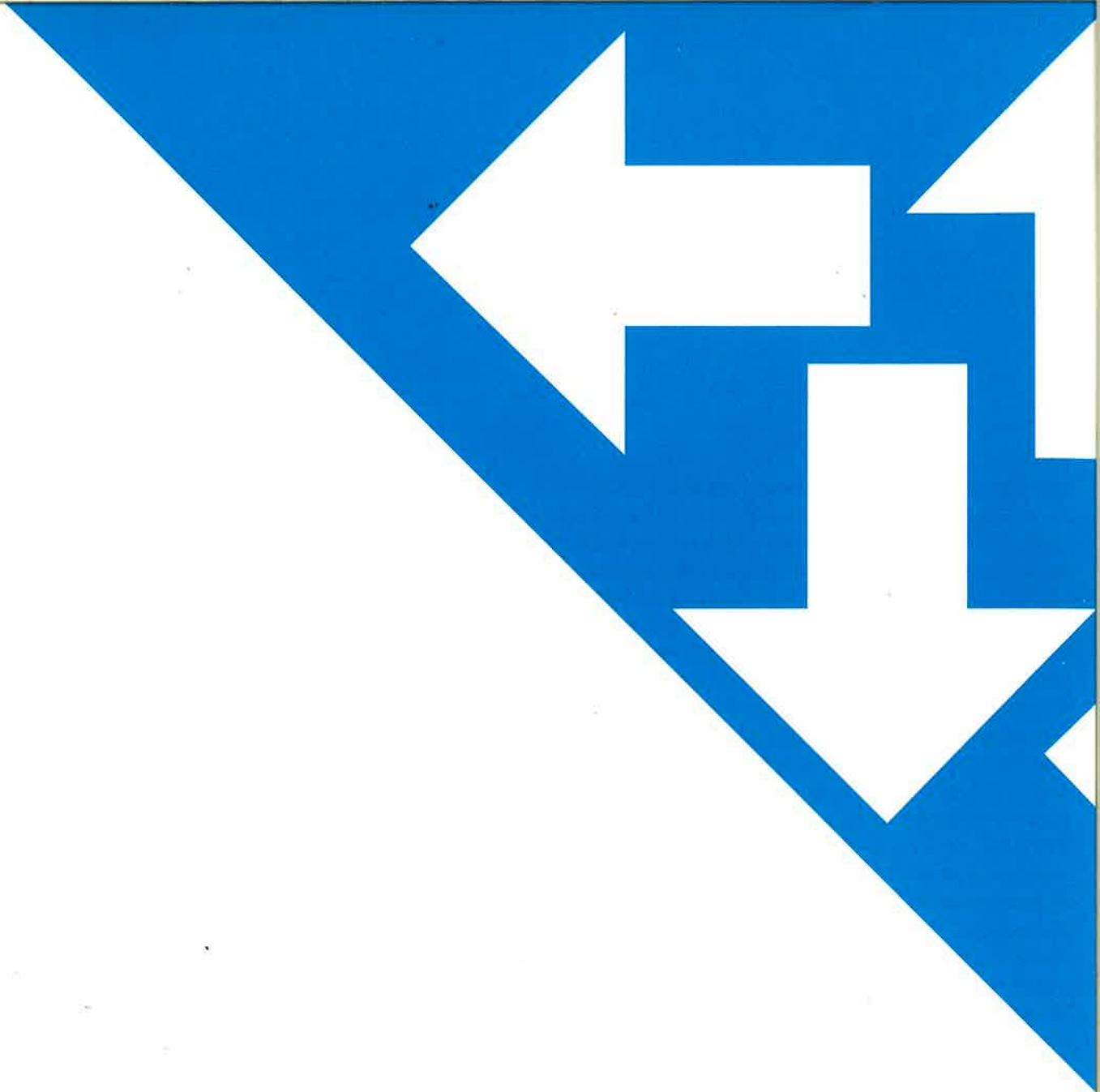
Metaal én milieu beschermd met aluminium

En een goed milieu, én een concurrerende proces-technologie met goede marktperspectieven, het lijkt te mooi om waar te zijn. Toch is zo in een notedop het succes van Sigal bv (voorheen Galvano Aluminium Nederland in Lelystad en Eijsden) samen te vatten. Dit bedrijf is er in geslaagd een methode te ontwikkelen om elektrolytisch een zeer zuivere deklaag van beschermend aluminium op produkten aan te brengen. Met verschillende metalen is het al lang mogelijk om met behulp van een elektrische stroom een laagje moleculen aan te brengen op een oppervlak, ter bescherming tegen corrosie. Koper, cadmium, chroom, zink en andere metalen werden en worden daarvoor veelvuldig gebruikt. Vanuit een waterige oplossing aluminium neerslaan op metalen produkten is echter onmogelijk, door de fysisch-chemische eigenschappen van aluminium.

Het ei van Columbus werd in het midden van de jaren '70 gevonden in de laboratoria van Siemens. Onderzoekers ontdekten dat het mogelijk is om een aluminiumverbinding op te lossen in toluen, vanwaaruit elektrolytisch neerslaan wel lukt. Dit Sigal-proces (Siemens Galvanotechniek) werd gepatenteerd, en door Siemens en het bedrijf in Lelystad verder ontwikkeld. Zo beschreven lijkt het zeer eenvoudig. Maar het gebruik van toluen maakt het ontwerp van een industriële installatie lastig. Het systeem moet namelijk geheel afgesloten zijn van de buitenlucht, en dat stelt hoge eisen aan de wijze waarop de te behandelen produkten in en uit de installatie gevoerd moeten worden. Maar de praktijkproblemen bleken oplosbaar. In het Limburgse Eijsden heeft een jaar een fabriek gedraaid die volgens dit procedé metalen van corrosievaste aluminiumlagen voorziet. Het bedrijf is inmiddels verhuisd naar Duitsland, om de kosten voor het transport van de produkten (de grootste klanten zijn verschillende autofabrieken in Duitsland) te drukken.

Het Sigal-proces zal in eerste instantie vooral de vervanger zijn van het cadmeren (van een laag cadmium voorzien). De overheid streeft ernaar cadmium geheel uit het milieu te bannen; de meeste toepassingen worden verboden. Vanouds werden gecadmeeerde produkten gebruikt in toepassingen waaraan hoge eisen worden gesteld: de auto-industrie, de vliegtuigindustrie, de off-shore en nog enkele. Cadmium werd en wordt echter vaak ook onnodig toegepast.

De nieuwe gealumineerde produkten zijn inmiddels door een aantal belangrijke industrieën gewogen en geschikt bevonden. De nieuwe methode biedt een minstens even goede bescherming van metalen tegen corrosie als cadmium. Daarmee is de weg vrij voor een sterke toename van het gebruik van deze alumineertechniek. De verwachting is dat het aantal toepassingen zich in de loop der tijd zeer sterk zal uitbreiden. Om economische redenen blijft de vervanging vooralsnog beperkt tot cadmium, maar naar het zich laat aanzien zal de techniek zich zodanig ontwikkelen dat alumineren een concurrerend alternatief wordt van het veelvuldig toegepaste verzinken, en mogelijk ook voor het vernikkelen. Meer en meer zullen dan ook produkten met een beschermend aluminiumlaagje hun weg vinden. En door het gebruik van het onschadelijke aluminium zal het milieu zeker zo goed beschermd worden als het behandelde metaal.



4

Per slot van rekening

Het zal menig lezer na het doornemen van het vorige hoofdstuk wellicht dui- zelen. Het aantal systemen dat in principe in aanmerking komt is zeer groot, en groeit bij wijze van spreken nog met de dag. Daarbij komt nog dat in deze brochure de nadruk ligt op technieken die met steun van de overheid, 'onder auspiciën van de WVZMA', zijn ontwikkeld (uitgezonderd de ONO-installatie en de ionenwisseling). Er zijn echter verschillende andere systemen die op een andere wijze tot stand zijn gekomen of die worden geïmporteerd, en die zeker niet hoeven onder te doen voor de in deze brochure behandelde technieken.

Nieuwe projecten

Daarmee is de kous overigens nog niet af. Er lopen immers nog verschillende projecten met steun van de overheid, en het is zeer wel denkbaar dat ook daaruit weer procestechnieken en zuiveringssystemen voortkomen die in de praktijk, tegen aanvaardbare kosten, toepasbaar blijken te zijn. De NOVEM (Nederlandse Maatschappij voor Energie en Milieu, zie adreslijst) beheert deze projecten. En ook aan de optimalisatie van een aantal andere technieken, die nu al inzetbaar zijn, wordt hard gewerkt. Om een paar onderzoek- en ontwikkelingsprojecten te noemen: de inzet van de korrelreactor voor de verwijdering van chroom uit afvalwater, de toepassing van de Velo-cel in de praktijk, de ontwikkeling van zinklegeringsbaden met een verbeterde corrosiewerking, de terugwinning van zink- en ijzerverbindingen door middel van solvent-extractie, de mogelijkheden van membraanfiltratie in oppervlaktebewerkende bedrijven, en andere.

Deskundig advies

De keuze lijkt er niet eenvoudiger op te worden. Dit gevoegd bij het feit dat haast altijd sprake is van maatwerk voor een bedrijf, maakt het welhaast ondoenlijk om algemene uitspraken te doen over de toepasbaarheid van een bepaald systeem voor een bepaald bedrijf, noch over de kosten en baten daarvan. Naast de specificaties van het te kiezen zuiveringssysteem (investeringen, bediening en onderhoud, chemicaliën, energie) hangt een en ander immers onder meer af van de lozingseisen die worden gesteld, de hoeveelheid afvalwater, de hoeveelheden gebruikt spoelwater en de kosten daarvan, de kosten voor afvoer van chemisch-afvalslib, de bedrijfskosten van een bestaande zuiveringsinstallatie en de mogelijkheid daarop te besparen, en de opbrengsten van het teruggewonnen zware metaal. Het is dan ook al gauw noodzakelijk een deskundige te raadplegen, bijvoorbeeld van de Vereniging voor Oppervlaktetechnieken van Materialen (VOM, zie adreslijst hiernaast), de branche-organisatie of een extern adviesbureau. Bij het RIVM (Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne, zie de adressenlijst achterin) heeft men een computerprogramma ontwikkeld waarmee op basis van een aantal kenmerken van het bedrijf de kosten/baten-balans van verschillende maatregelen kan worden doorgerekend. Ook de Dienst Binnenwateren/RIZA heeft de beschikking over dit model. Deze dienst is, op grond van de Wet Verontreiniging Oppervlaktewateren, in veel gevallen de wettelijk aangewezen adviseur van de waterkwaliteitsbeheerders als het gaat om lozingen van afvalwater. Ook de betrokken overheden zelf zijn in de meeste gevallen bereid zo nodig de helpende hand te bieden.

Publicaties

In het kader van de WVZMA zijn vele onderzoeken verricht waarover schriftelijk is gerapporteerd. Hieronder een selectie uit de veelheid rapporten. Deze kunnen worden besteld bij de WVZMA, secretariaat; ministerie van VROM, ir. A.J. van der Vlugt, Postbus 450, 2260 MB Leidschendam. Telefoon 070-209367.

Toepassing van aluminiumhoudende vloeistoffen bij afvalwaterzuivering. Rapport VAR, juli 1980, Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne.

Metaalinstituut TNO - Eindrapport blauwpassiveren. Januari 1980.

TNO-ILS - Project verwijdering chroom uit het afvalwater en het hergebruik van dit chroom bij de lederfabricage, + aanvullend eindrapport. Ministerie van Volksgezondheid en Milieuhygiëne, VAR-reeks, 1981.

Verslag van het colloquium: Bestrijding waterverontreiniging door zware metalen. Oktober 1983.

Van Vlodrop Recycling bv - Verwerking van fotografische en gelijksoortige afvalstoffen op milieuverantwoorde wijze. 1983.

TNO-ILS; H.H.A. Pelckmans - Introductie waterzuiveringstechnieken in de lederindustrie. Waalwijk, december 1983.

Eindverslag over de toepassing van selectieve oxidatie van organotin bevattend afvalwater teneinde een biologische zuivering mogelijk te maken van dit afvalwater. M&T Chemicals, 1984.

MTC - Membraanfiltratie voor de zuivering van afvalwater van de galvanische industrie. 1984.

TNO-MT - Electrolytische afscheiding van metalen uit verdunde oplossingen. Laboratoriumonderzoek aan de afscheiding van nikkel met twee verschillende reactortypen. Juli 1984.

TAUW bv - Electrochemische reactoren voor het verwijderen van zware metalen uit verdunde oplossingen. Februari 1984 en juli 1985.

HGA-Galvano Aluminium - Het langs galvanische weg neerslaan van zuivere aluminiumlagen op kleine massaproducten. Lelystad, februari 1987.

Metaalinstituut TNO - Eindrapport chromaatvrij passiveren. Augustus 1987.

HGA-Eijsden - artikel over alumineren. September 1987.

DHV - Terugwinning en hergebruik van zware metalen in de galvanische industrie. Eindrapportages, januari 1988.

Adressen

Ministerie van Volkshuisvesting, Ruimtelijke Ordening en Milieubeheer (VROM), Coördinatie Milieutechnologie, Postbus 450, 2260 MB Leidschendam. Telefoon 070-209367.

NOVEM (Nederlandse Maatschappij voor Energie en Milieu), sector Milieu, Postbus 8242, 3503 RE Utrecht. Telefoon 030-363444.

RIVM (Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieuhygiëne), Laboratorium voor Afvalstoffen en Emissies, Postbus 1, 3720 BA Bilthoven. Telefoon 030-749111

VOM (Vereniging voor Oppervlaktetechnieken van Materialen), Postbus 120, 3720 AC Bilthoven. Telefoon 030 - 787171

Dienst Binnenwateren/RIZA, hoofdafdeling RIZA, Postbus 17, 8200 AA Lelystad. Telefoon 03200-70411.

FME (Vereniging voor de Metaal- en Elektrotechnische industrie), Postbus 190, 2700 AD Zoetermeer. Telefoon 079-531100.

VNCI (Vereniging van de Nederlandse Chemische Industrie), Postbus 443, 2260 AK Leidschendam. Telefoon 070-209233.

Deze brochure behandelt in een notedop verschillende technieken voor de verwijdering van zware metalen uit afvalwater, en zo mogelijk het herwinnen van deze metalen om opnieuw te worden gebruikt. Voor een aantal bedrijfstakken zijn deze met name van belang: de galvanische industrie, de lederindustrie, fotografische bedrijven, de metaalindustrie, drukkerijen, chemische bedrijven, kortom: voor die bedrijven die metalen voorbehandelen en bewerken.

Het gaat haast altijd om 'maatwerk': een specifieke oplossing voor een specifiek probleem, afhankelijk van de aard van het bedrijf en de kenmerken van het productieproces. Maar één wijdverbreid misverstand moet wel uit de wereld worden geholpen: het idee dat milieumaatregelen altijd geld kosten. Dat is niet zo; milieubescherming kan soms ook geld opleveren.

