

## WATERSTOFSULFIDE EN GEURHINDER

### Deel 1: Bronbeperkende maatregelen

*Emissie van waterstofsulfide kan heel wat geuroverlast veroorzaken, en dit ondermeer bij de behandeling van afvalwater. Daarnaast zijn ook corrosieve en toxische effecten niet uit te sluiten. In dit artikel worden de eigenschappen van H<sub>2</sub>S opgelijst en worden een aantal mogelijkheden besproken om de vorming en de emissie van H<sub>2</sub>S uit afvalwaterbekkens te beperken. In een aansluitend artikel zullen de mogelijke nageschakelde technieken opgelijst worden om H<sub>2</sub>S-houdende afvalgassen te behandelen.*

#### ► Eigenschappen van H<sub>2</sub>S

De belangrijkste eigenschap van waterstofsulfide (H<sub>2</sub>S) is ongetwijfeld dat dit gas zelfs bij zeer lage concentraties (ppbv-niveau) reeds door de menselijke neus kan worden waargenomen en dat het geurkarakter veelal als zeer onaangenaam wordt ervaren ('rotte eiergeur'). Deze geur fungeert trouwens als waarschuwingssignaal voor de mens, aangezien H<sub>2</sub>S-emissie veelal gerelateerd is aan de afbraak van S-houdende proteïnen zoals het geval bij bedorven voedsel. Belangrijk is wel te melden dat bij langdurige blootstelling de geurwaarneming snel afneemt en dat bij zeer hoge H<sub>2</sub>S-concentraties (> 100 ppmv) de geur zelfs niet langer waarneembaar is.

De Belgische Grenswaarde voor H<sub>2</sub>S bedraagt 10 ppmv. Dit is de concentratie die gedurende een hele loopbaan kan worden ingeademd zonder dat hierdoor nadelige gevolgen ontstaan. Anderzijds dient gesteld dat reeds vanaf 200 ppmv H<sub>2</sub>S ernstige toxische effecten optreden bij de mens, terwijl blootstelling bij 800 ppmv het onmiddellijk optreden van de dood tot gevolg kan hebben. Dergelijke hoge H<sub>2</sub>S-concentraties kunnen bijvoorbeeld worden vastgesteld in afvalwaterbekkens, bij kookprocessen van organisch materiaal, bij biogasproductie,.... Aangezien de geurwaarneming bij dergelijke hoge concentraties wegvalt, is het absoluut noodzakelijk om bij het betreden van dergelijke risicovolle ruimtes H<sub>2</sub>S-monitoren en/of beademingstoestellen te gebruiken.

Naast de geur en de toxiciteit van H<sub>2</sub>S dient ook het corrosieve karakter van deze component te worden vermeld. Biogene zwavelzuurcorrosie is het meest gekend bij het transport en de behandeling van afvalwater en wordt veroorzaakt door de microbiologische oxidatie van H<sub>2</sub>S tot zwavelzuur boven de waterlijn, namelijk in het condensaat dat zich vormt op het oppervlak van bijvoorbeeld leidingen. Ook in de headspace van bufferbekkens kan dit aanleiding geven tot ernstige aantasting van betonnen bekken. Daarnaast kan ook corrosie optreden door rechtstreekse reactie van H<sub>2</sub>S met bepaalde metalen, zoals ijzer en koper.

#### ► De vorming van H<sub>2</sub>S in watersystemen

Bij afvalwaterbehandeling wordt H<sub>2</sub>S bijna steeds gevormd tengevolge microbiologische sulfaatreductie. Dit proces treedt op indien de (voor de micro-organismen energetisch meest interessante) waterstofacceptoren zuurstof (O<sub>2</sub>) en nitraat (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) niet langer voorkomen in het afvalwater. Bij het afdalen van de redoxladder wordt door de micro-organismen vervolgens immers sulfaat aangewend als waterstofacceptor, wat dan wordt gereduceerd tot waterstofsulfide. Deze toestand van het afvalwater kan

worden ingeschat op basis van de redoxpotentiaal  $E_h$ . Afhankelijk van de pH van het afvalwater zal bij  $E_h$ -waarden beneden -100 à -200 mV sulfaatreductie beginnen optreden.

Dit doorlopen van de redoxladder van hoog naar laag treedt bijvoorbeeld op in een biologische waterzuiveringsinstallatie waar door een plots toegenomen vuilvracht de ingebrachte zuurstof volledig wordt opgebruikt. Indien vervolgens ook alle nitraat via denitrificatie is omgezet, start het proces van microbiologische sulfaatreductie, met veelal geurhinder tot gevolg. Parameters die de  $H_2S$ -vorming in afvalwater bevorderen zijn naast de afwezigheid van  $O_2$  en  $NO_3^-$  tevens hoge concentraties sulfaat, hoge COD-concentraties, veel zwevende stoffen en veel bezonken materiaal.

### ► De vorming van $H_2S$ in watersystemen vermijden

Microbiologische sulfaatreductie bij afvalwaterbehandeling kan worden vermeden door er voor te zorgen dat zuurstof of nitraat in voldoende mate voorradig is. Bij afvalwaterbekkens is de inbreng van zuurstof via beluchting evenwel een tweesnijdend zwaard, aangezien het moeilijk te voorspellen is of de verminderde  $H_2S$ -emissie tengevolge microbiologische oxidatie de bovenhand zal nemen op de verhoogde  $H_2S$ -emissie tengevolge het stripping effect van de beluchting. Het doseren van nitraatstikstof (al dan niet in functie van de redoxpotentiaal) kan in dergelijke afvalwaterbekkens een interessant alternatief zijn, en dit voor zover dit geen nadelig effect genereert op de nageschakelde waterzuiveringsinstallatie.

In sommige gevallen kan het aangewezen zijn om sterk sulfaathoudende afvalwaterstromen (vb. spuiwater van zure luchtwassers) apart te houden van organisch beladen afvalwaterstromen en deze af te voeren of rechtstreeks te doseren in de aerobe waterzuivering. Daarnaast kan ook het periodiek ruimen van bezonken materiaal in bufferbekkens een sterk milderend effect hebben op de vorming en emissie van  $H_2S$ .

Het neerslaan van sulfaat door dosering van aluminiumzouten in combinatie met kalkmelk of het beperken van de microbiologische sulfaatreductie door dosering van biociden of verlaging van de watertemperatuur zijn in theorie eveneens bronbeperkende maatregelen die in de praktijk evenwel zelden of nooit worden toegepast.

### ► De vrijstelling van $H_2S$ uit watersystemen

In functie van de pH van het afvalwater kan het gevormde  $H_2S$  in de vloeistoffase voorkomen onder verschillende vormen, nl.  $H_2S$ ,  $HS^-$  en  $S^{2-}$ . Onder de meeste omstandigheden spelen enkel de eerste 2 vormen een belangrijke rol. De verdeling tussen beide wordt bepaald door de zuurbase constante  $pK_a$ , welke voor het koppel  $H_2S/HS^-$  7 bedraagt. Dit betekent dat bij pH 7 50 % van het sulfide aanwezig is onder de niet-gedissocieerde vorm ( $H_2S$ ). Bij pH 6 wordt dit 90 % en bij pH 5 wordt dit 99 %. Aangezien enkel deze niet-gedissocieerde vorm vluchtig is, neemt de kans op geurproblemen tengevolge waterstofsulfide dus toe bij lagere pH-waarden van het (afval)water.

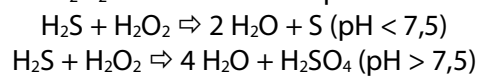
Bij volledig evenwicht tussen de water- en de luchtfase kan op basis van de  $H_2S$ -concentratie in de vloeistoffase ( $C_v$ ) deze in de luchtfase ( $C_g$ ) worden berekend via de Henry-contante  $H$  ( $C_g/C_v$ ). Deze parameter bedraagt voor  $H_2S$  0,41 bij 25 °C, wat betekent dat de evenwichtsverdeling sterk naar de luchtfase is gericht.

In de praktijk wordt deze evenwichtsverdeling tussen water- en luchtfase niet onmiddellijk bereikt. De snelheid waarmee dit gebeurt wordt ondermeer bepaald door de mate van turbulentie in het afvalwater en de grootte van het contactoppervlak tussen water en lucht.

## ► De vrijstelling van H<sub>2</sub>S uit watersystemen vermijden

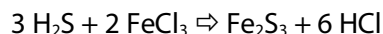
Indien H<sub>2</sub>S-vorming in het afvalwater niet kan vermeden worden, kan wel nog getracht worden om de vrijstelling naar de luchtfase te verhinderen. Zo volgt uit bovenstaande gegevens ondermeer dat via verhoging van de pH de emissie van H<sub>2</sub>S uit afvalwaters kan worden beperkt. Een pH-verhoging met één eenheid kan reeds een spectaculair resultaat opleveren. Dit kan bijvoorbeeld gebeuren via dosering van kalkmelk of NaOH. Bij afvalwaterbekkens dient wel vermeden te worden dat de pH dermate stijgt dat de emissie van N-houdende fermentatieproducten op hun beurt voor geurproblemen zorgen. In dit verband is magnesiumhydroxyde (Mg(OH)<sub>2</sub>) een interessant alternatief, aangezien het pH-verhogend effect hiervan beperkt blijft en de stof oplost naargelang er opnieuw verzuring optreedt.

Een andere mogelijkheid vormt de chemische oxidatie van het opgeloste sulfide in het water, en dit via dosering van een oxidans (vb. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HOCl, O<sub>3</sub>). In het geval van waterstofperoxide zijn er 1 of 4 moleculen peroxide vereist voor de oxidatie van H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in functie van de pH:



Dit is voor H<sub>2</sub>S een bijzonder effectieve methode, waarvan de kinetiek sterk kan verhoogd worden door het doseren van Fe-zouten. De chemicaliënkost kan evenwel snel oplopen, zelfs indien de dosering gestuurd wordt in functie van de E<sub>n</sub>-waarde van het afvalwater.

We vermelden hier tevens de mogelijkheid om door toevoeging van ijzersulfaat of ijzerchloride het sulfide te binden tot een weinig oplosbaar ijzersulfide dat zal bezinken en met het slib kan worden afgevoerd:



Het vermijden van turbulentie bij de behandeling van afvalwater is, met betrekking tot de vrijstelling van H<sub>2</sub>S, een belangrijk punt dat in de praktijk veelal onvoldoende aandacht krijgt. Bij het storten van afvalwater in een bekken van op zekere hoogte zal een belangrijk stripping effect optreden waardoor de H<sub>2</sub>S-emissie hier lokaal zeer sterk toeneemt. Het overschakelen op ondergedompeld inpompen kan hier een spectaculaire daling in geuremissie teweegbrengen. Wel dienen in dit geval de nodige voorzorgen genomen te worden om heveling te vermijden.

We vermelden hier tenslotte ook de mogelijkheid om het contactoppervlak tussen water en lucht te beperken via vlottende daken of drijvende deeltjes op het wateroppervlak. Alternatief kan een maximale omhulling worden gerealiseerd van de vloeistoftank waardoor de H<sub>2</sub>S-emissie uit het afvalwater terugvalt. Nadeel hierbij is dat de hoge H<sub>2</sub>S-concentratie in de headspace boven de vloeistoffase zal resulteren in een sterke stijging van de corrosiedruk en dat deze hoge H<sub>2</sub>S-concentratie zal worden geëmitteerd via de verdringingslucht bij het inpompen van afvalwater.



Trevi nv  
Dulle-Grietlaan 17/1  
9050 Gentbrugge  
Belgium

T +32 9 220 05 77  
F +32 9 222 88 89  
E [info@trevi-env.com](mailto:info@trevi-env.com)  
S [www.trevi-env.com](http://www.trevi-env.com)

ISO 14001  
ISO 9001  
VCA  
BE 0447.717.158

TREVI is een Belgische vennootschap die beschikt over een multidisciplinair team met milieuviseurs, procesdeskundigen, programmeurs en installateurs. Deze diversiteit biedt de klant het voordeel dat hij met één partner alle milieuproblemen kan oplossen van A tot Z en dit zowel in de domeinen water, lucht, bodem en energie. De consequente aanpak via onderzoek, pilootproeven, ontwerp, realisatie, opstart, opvolging en exploitatie staat garant voor de geleverde kwaliteit.