

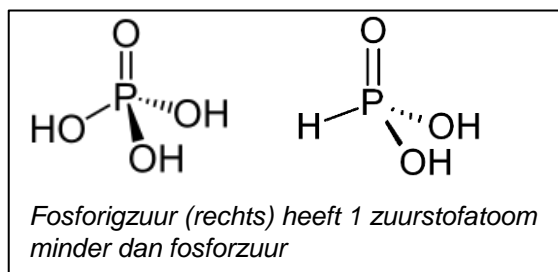
REDUCEREN VAN FOSFIETCONCENTRATIES IN AFVALWATER

Hoewel fosfor een essentieel element is voor de landbouw dient de lozing in oppervlaktewater te worden beperkt. Een overmaat aan fosfor kan immers leiden tot overmatige algengroei en zo de kwaliteit van de waterlopen negatief beïnvloeden. Er gelden daarom relatief strenge lozingseisen. Gelukkig zijn de meeste fosforverbindingen op een vrij eenvoudige manier uit het afvalwater te verwijderen via het principe van coagulatie/flocculatie. Daarbij wordt het aanwezige fosfor neergeslagen door het toevoegen van chemicaliën, meestal ijzer- of aluminiumzouten en kalkmelk. Uitzondering zijn echter fosfieten die nauwelijks of niet via deze techniek kunnen verwijderd worden. Om een goede neerslagefficiëntie te garanderen moeten de fosfieten immers eerst omgezet worden naar fosfaten, bijvoorbeeld door middel van chemische oxidatie. In deze bijdrage wordt dieper ingegaan op deze problematiek en worden voorstellen geformuleerd om de fosfietconcentraties te reduceren. Zowel bronbeperkende maatregelen als end-of-pipe technieken komen aan bod.

► Situering

Gebruik van fosfieten

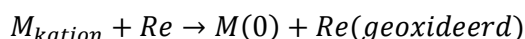
Toepassingen met anorganische fosfor werken doorgaans op basis van fosfaten, de afgeleiden van fosforzuur (H_3PO_4). Minder gekend zijn de zouten afgeleid van fosforigzuur (H_3PO_3) of hypofosforigzuur (H_3PO_2). Deze verbindingen krijgen de verzamelnamen fosfieten, respectievelijk hypofosfieten.



Fosfieten komen wereldwijd voor in gewasbeschermingsproducten en in de organische chemie (kunststoffen en rubber) maar vinden ook belangrijke toepassingen in de oppervlaktebehandeling van metalen. Hypofosfiet oxideert tot fosfiet en reduceert daarbij een opgelost metaal kation. Er vormt zich een metaalafzetting aan de ondergedompelde oppervlakken en fosfiet blijft achter in de badvloeistof. Deze stroomloze chemische metaalafzetting wordt vooral toegepast bij het vernikkelen.

Afvalwaterlozingen bij stroomloze chemische metaalafzetting

Algemeen kenmerk voor deze methode is het aanbrengen van een metaallaag door de stukken onder te dompelen in een badvloeistof die het metaalion bevat, gecombineerd met een selectieve reductor:



Bij het vernikkelen oxideert hypofosfiet tot fosfiet en reduceert het nikkelkation tot metallisch nikkel dat afzet op het ondergedompelde stuk. De afgezette laag bevat daarbij ook kleine hoeveelheden fosfor.

Zonder verder in te gaan op de complexe chemie van het vernikkelen gelden algemeen ook voor deze techniek enkele belangrijke nadelen van stroomloze metaalafzettingen.

- De omgezette reductor blijft namelijk achter in de badvloeistof waardoor de concentratie toeneemt naarmate het bad verbruikt wordt. In het geval van vernikkelen wordt hypofosfiet omgezet naar fosfiet. Het is ook noodzakelijk om voortdurend chemicaliën toe te voegen teneinde de badsamenstelling constant te houden. Het betreft hypofosfietzouten, metaalzouten en chemicaliën voor pH-correctie. De concentratie van de tegenzouten van de toegevoegde producten neemt hierbij eveneens toe. Als gevolg van deze badvervuiling zal het procesbad dan ook regelmatig gedumpt moeten worden.
- Daarnaast zal er ook voortdurend een metaalafzetting plaatsvinden op de wanden van baden en leidingen. Doorgaans verwijdert men deze laag dagelijks met een passivatievloeistof, bijvoorbeeld met behulp van salpeterzuur (HNO_3), gevolgd door een spoeling.

► Bronbeperving

Toepassing van Best Beschikbare Technieken (BBT)

Organisatorische maatregelen en standtijdverlenging

Het onderhouden van de procesbaden volgens BBT houdt in dat de concentraties goed opgevolgd worden, contaminatie vanuit voorgaande baden wordt vermeden en afzettingen op wanden en materialen worden vermeden. De procesbaden worden uiteindelijk verworpen voor externe behandeling bij een erkend verwerker.

Sommige chemicaliënleveranciers komen op de markt met nieuwe formuleringen die de standtijd van de procesbaden gevoelig verlengen. Belangrijk is evenwel dat de fosfietvorming hierbij niet vermindert en er bijgevolg weinig invloed zal zijn op de fosfietbalans bij gebruik van deze nieuwe processen.

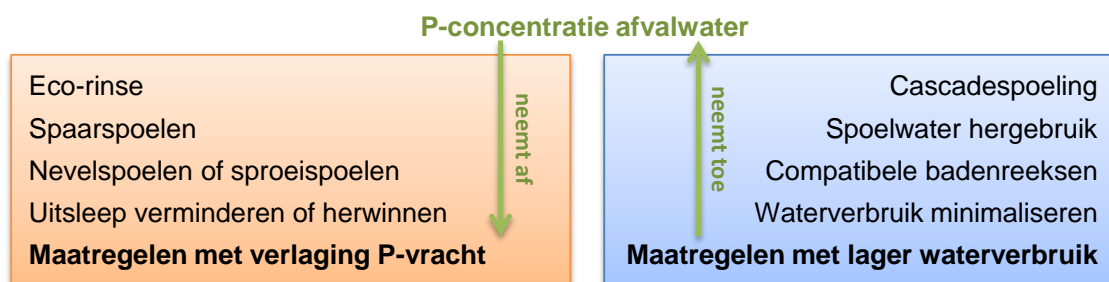
Een meer technische methode om de standtijd van de nikkelbaden te verlengen bestaat erin de verontreinigende componenten selectief te weerhouden. De BBT beschrijft de toepassing van twee technieken die rechtstreeks op het bad inwerken:

1. Elektrodialyse: orthofosfiet en sulfaat komen in een aparte afvalwaterstroom terecht. Ook deze concentraten moeten verder verwerkt worden. Het nikkel gaat terug naar het bad.
2. Behandeling met calcium: door een behandeling met kalkmelk toe te passen bij lagere pH kan meer sulfaat en orthofosfiet neergeslagen worden en minder nikkel. Het slib moet gefilterd worden, bijvoorbeeld via een kamerfilterpers, waarna het filtraat wordt gecontroleerd op de badsamenstelling en opnieuw moet bijgesteld worden. Deze techniek heeft een grote impact op de samenstelling van de vloeistof.

De passivatie vindt dagelijks plaats met een oplossing van salpeterzuur. Na deze behandeling moet de volledige installatie gespoeld worden. De standtijd van het salpeterzuur kan verlengd worden met de gekende technieken voor zuurrecuperatie, zoals zuurretardatie, elektrodialyse, indamping en

diffusiedialyse. Indamping blijkt in de praktijk echter veelal niet haalbaar. De overige drie technieken zijn wel al gekend voor grote schaal toepassingen. Maar ook dan moet nog altijd een afweging gemaakt worden van kosten en baten om deze relatief dure en complexe technieken in te zetten op het salpeterzuurvat.

De BBT toepassingen bij vernikkeling kunnen op twee manieren invloed hebben op de fosfietbalans. Enerzijds zijn er maatregelen die de fosfietvracht in het afvalwater reduceren. Anderzijds zijn er maatregelen die het waterverbruik verminderen. Let wel dat deze waterbesparende maatregelen er toe zullen leiden dat de concentraties van totaal fosfor en fosfiet in het afvalwater toenemen omdat dezelfde vracht in een kleiner volume water terecht komt. Eventueel kan met de overheid worden overlegd of voor bepaalde parameters geen vuilvrachtnormen i.p.v. concentratienormen kunnen worden verkregen.



Reductie van meesleepverliezen

In vele proceslijnen worden stukken verwerkt op maat van de klant. Er komen grote en kleine procesbaden voor, automatische lijnen met trommels en manuele lijnen waar de stukken met hijswerktuigen in de vloeistof worden ondergedompeld. Precies door deze variatie aan stukken en lijnen is het een uitdaging om voortdurend meesleepreductie te realiseren. Dit maakt echt structurele oplossingen niet voor de hand liggend.

Algemeen wordt de uitsleep verminderd door:

- Scheppende onderdelen te vermijden of te voorzien van druipgaatjes.
- De oppervlaktespanning te verlagen door de badsamenstelling aan te passen.
- Hete baden te vermijden of de stukken boven het bad nevelspoelen.

Voor dompellijnen kunnen bijkomend de volgende acties worden genomen:

- Het stuk goed ophangen zodat de vloeistof er goed afstroomt.
- Traag uithijzen.
- Het stuk schudden.
- Uitdruiptijden lang genoeg houden.
- Hijsmateriaal maximaal uit de badvloeistof houden.
- Frames volledig vullen voor inzet.
- Materiaal van frames waterafstotend maken.
- Voorkomen dat een stuk over andere procesbaden heen moet bewegen alvorens het in het volgende bad kan worden gedompeld.

De theoretische meesleep bedraagt bij toepassing van deze maatregelen ongeveer 50 à 150 ml/m².

Voor trommellijnen kan de meesleep ondermeer worden beperkt door:

- De trommel te draaien boven het bad.
- Vloeistofresten uit de trommels te blazen met perslucht zonder daarbij de omliggende baden te contamineren.
- Het oppervlak van de trommel te minimaliseren voor lichte stukken.

De theoretische meesleep bedraagt bij toepassing van deze maatregelen grootteorde 500 ml/m².

► Afvalwaterverwerking

Advanced Oxidation Processes (AOP)

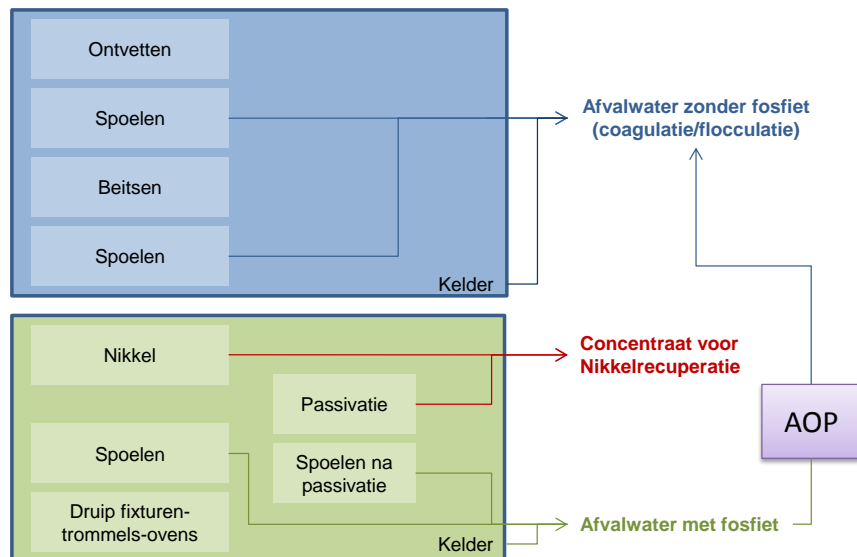
Tot nu toe werden de mogelijkheden besproken om de fosfietemissie via het bedrijfsafvalwater te reduceren via een bronbeperkende benadering. Onvermijdelijk zal er in het bedrijfsafvalwater echter een restconcentratie achterblijven die in de afvalwaterzuivering moet worden verwijderd.

Voor het verwerken van spoelwater van vernikkeling vermeldt de BBT een aangepaste afvalwaterbehandeling waarbij niet enkel zware metalen worden neergeslagen, maar bovendien ook de reductor wordt geoxideerd en complexvormers worden afgebroken. Na deze aangepaste voorbehandeling van de fosfietrijke stromen kunnen de fosfaten vervolgens verwijderd worden in de fysicochemische afvalwaterzuivering.

Alle oxidatietechnieken vertrekken vanuit de vorming van OH.-radicalen, de zogenaamde AOP's of Advanced Oxidation Processes. Om deze radicalen te vormen wordt waterstofperoxide (H₂O₂) gedoseerd en katalytisch, chemisch of fotochemisch opgedeeld met onder andere de vorming van een OH-radicaal. Het gebruik van natriumhypochloriet (javel) wordt afgeraden omwille van de nadelige effecten op de kwaliteit van het geloosde afvalwater, ondermeer de vorming van adsorbeerbare organische halogeenvbindingen (AOX).

Hier is tevens een belangrijke rol weggelegd voor de (externe) milieucoördinator. Samen met de productieverantwoordelijke kunnen schema's worden opgemaakt van de afvalwaterdeelstromen afkomstig uit de oppervlaktebehandeling. Daarbij is het aan te bevelen via een gericht analyseschema de fosfietconcentraties nauwkeurig in kaart te brengen om finaal tot een vuilvrachtbalans te komen. Op deze manier wordt per deelstroom de bijdrage duidelijk in de totale fosfietvracht van het geloosde afvalwater.

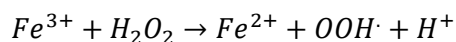
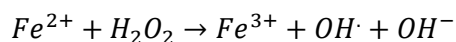
De oxidatietechnieken zullen uiteindelijk geselecteerd worden naargelang de gemeten concentraties. Uiteraard is het voordeliger om deelstromen die fosfiet bevatten apart te houden van de overige stromen tot na de oxidatie. Dit wordt verduidelijkt in onderstaande figuur.



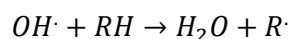
Mogelijke technieken voor de chemische oxidatie van fosfiet tot fosfaat zijn het gebruik van Fentons reagens en de combinatie van ozon of UV met waterstofperoxide. Deze worden hierna verduidelijkt.

Fentons reagens

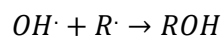
Bij deze techniek wordt het OH⁻-radicaal bekomen uit H₂O₂ door het te laten reageren met een chemische katalysator (Fe²⁺). De omzetting doorloopt twee deelreacties:



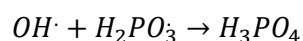
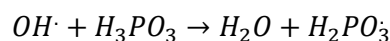
De netto reactie is de vorming van 2 OH⁻-radicalen en water uit 2 moleculen waterstofperoxide, met Fe²⁺ als katalysator. De OH⁻-radicalen kunnen verschillende moleculen oxideren waarbij telkens nieuwe radicalen ontstaan.



Er ontstaat een cascade van reacties die stopt door het samenkomen van twee radicalen.



Als onderdeel van deze cascade oxideert ook het fosfiet tot fosfaat.



De concentratie van de katalysator is mee bepalend voor het aflopen van de reacties. Een typische range van 3-15 mg Fe/l geldt voor afvalwater met een lage concentratie aan 'substraat' waarmee alle moleculen bedoeld worden die kunnen reageren met de radicalen. Daarbij moet wel een voldoende hoge verhouding tussen Fe en substraat bereikt worden. Door de aanwezigheid van

complexvormers kan een hogere dosis Fe noodzakelijk zijn. Een andere verhouding zou deze met H₂O₂ zijn. Een bruikbare range voor Fe:H₂O₂ bedraagt 1:5-25.

De toepassing van Fentons reagens is sterk pH-gevoelig. De vorming van radicalen kan enkel doorgaan binnen een pH gebied van 3,5 tot 5,0. Aan de zure en basische kant van dit gebied neemt de reactiesnelheid sterk af. Bovendien zal bij een te hoge pH het aanwezige ijzer omgezet worden tot onoplosbare hydroxidecomplexen waarbij H₂O₂ ontbindt met de vorming van zuurstofgas.

De noodzakelijke reactietijden variëren van 30 minuten tot verschillende uren, afhankelijk van de samenstelling van het substraat en de concentratie. Om deze reden wordt een stapsgewijze dosering van zowel katalysator als H₂O₂ aangeraden.

Daarbij moet ook de pH opgevolgd worden aangezien de reactie sterk vertraagt buiten het optimale gebied en in basisch milieu hevige reacties met de vorming van zuurstofgas en ontbinding van H₂O₂ voorkomen. Het afvalwater zou kunnen aanzuren door het toevoegen van de katalysator (bijvoorbeeld in de vorm van FeSO₄) en door de vorming van organische zuren bij de reacties met de radicalen.

Het doseren van Fentons reagens kan uitgevoerd worden in een klassieke opstelling voor fysicochemische afvalwaterbehandeling. Een pH-correctie met zoutzuur (afvalzuur?) en natriumhydroxide of calciumhydroxide opgebouwd met doseerpompen en opslag tanks en het doseermateriaal voor ijzerdichloride en waterstofperoxide.

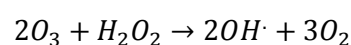
Bij een ombouw van een bestaande afvalwaterzuivering is het belangrijk om ook de slibafscheiding mee te evalueren. De hoeveelheid gevormd fosfaatslib kan immers significant toenemen waardoor de bestaande slibverwerking eventueel dient te worden uitgebreid.

Uit laboratoriumonderzoek met afvalwater uit het vernikkelen blijkt de toepassing van Fentons reagens vooral aangewezen bij lage fosfietconcentraties. Het rendement is onvoldoende voor sterk geconcentreerde stromen, waarbij bovendien een enorme slibproductie zou ontstaan door het verbruik van grote hoeveelheden ijzer.

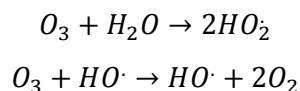
Ozon / waterstofperoxide

Ozon (O₃) is een sterk oxiderend gas dat ter plaatse moet opgewekt worden met behulp van een ozongenerator. Hierin wordt droge, gekoelde lucht tussen twee hoogspanningselektroden gebracht. In de ontlading van een sterke wisselspanning wordt zuurstof omgezet in O₃. Het rendement is afhankelijk van druk, temperatuur en zuurstofconcentratie in de aangevoerde lucht.

O₃ is een grote, dipolaire molecule, wat de toepassing als oxidans eerder selectief maakt. Sommige producten zullen zeer snel oxideren, bij andere is er sprake van trage kinetieken. Ook de pH van het mengsel en de dissociatie van het substraat zijn hierbij van belang. In veel oxidatietoepassingen zal daarom O₃ gecombineerd worden met een activator waarmee het O₃ radicalen vrijzet in het afvalwatermengsel. In het geval van H₂O₂ verloopt dit volgens onderstaande reactie:



Daarnaast is er ook ozonafbraak met de vorming van een radicaal, bij een verhoogde pH (> 8,0):



De gevormde radicalen genereren een cascade van reacties met de vorming van nieuwe radicalen waarbij fosfiet kan geoxideerd worden tot fosfaat, tot uiteindelijk een terminatie bij het samenkomen van twee radicalen.

De behandeling met ozon wordt uitgevoerd in een gesloten batchreactor met een bijhorende ozongenerator. Uit laboratoriumonderzoek blijkt het grote belang van de pH voor het rendement van de reactie. De installatie zal bijgevolg bestaan uit een gemengde neutralisatiereactor gevolgd door de ozon-unit. Om een goed rendement te behalen moet de reactor voldoende groot zijn om een sterke uitwisseling van het ozongas te realiseren.

UV / waterstofperoxide

De aanwezigheid van UV-fotonen en de combinatie met peroxiden kan in een afvalwatermedium verschillende reacties initiëren. In het geval van verworpen nikkelbaden zullen complexe organische moleculen een deel van het UV-licht opnemen en daarbij uit elkaar vallen in kleinere componenten. Het peroxide vormt in combinatie met UV radicalen:



Dit zet een keten van reacties in gang, waaronder de oxidatie van fosfiet tot fosfaat.

Voor de installatie zal er een bijkomende batchreactor moeten voorzien worden. De inhoud van de reactor wordt voortdurend gepompt door een circuit met UV-lampen en koeling. Het peroxide kan in de leiding, net voor de UV-lampen, geïnjecteerd worden. De noodzakelijke energie die moet geëmitteerd worden in het medium en de dosis aan peroxide die gelijktijdig moet gedoseerd worden, zijn afhankelijk van de concentraties in het afvalwater.

Uit laboratoriumonderzoek met afvalwater afkomstig van het vernikkelen blijkt dat afvalwater met hoge nitraatconcentraties (passivatie) opmerkelijk meer energie verbruikt om het fosfiet te oxideren. Het lagere rendement is een gevolg van de absorptie van het UV in dezelfde golflengte door nitraat als door peroxide. Bijgevolg zal een gescheiden verwerking van nitraathoudend afvalwater aan de orde zijn bij gebruik van salpeterzuur passivatie.

Praktijkvoorbeeld

In onderstaande tabel worden de kosten vergeleken voor de drie besproken technieken voor de verwerking van 5 m³ geconcentreerd afvalwater per dag (niet enkel spoelwater) uit het vernikkelen.

	Externe afvoer	Fentons reagens	Ozon / peroxide	UV / peroxide
Investeringskost	100 000 EUR	125 000 EUR	100 000 EUR	200 000 EUR
Operationele kost	80 EUR/m ³ 100 000 EUR/jaar	120 EUR/m ³ 150 000 EUR/jaar	50 EUR/m ³ 62 500 EUR/jaar	40 EUR/m ³ 50 000 EUR/jaar

► Besluit

Het gebruik van fosfiet bij stroomloze chemische metaalafzettingen creëert veelal een bijzonder probleem tijdens de verwerking van het bedrijfsafvalwater. In tegenstelling tot fosfaten slaat deze vorm van fosfor immers niet goed neer via de klassieke coagulatie/flocculatie techniek. De fosfieten moeten daarom eerst met relatief dure en complexe AOP-technieken (Advanced Oxidation Processes) geoxideerd worden tot fosfaat.

Om kosten en complexiteit onder controle te houden blijft het dus essentieel om BBT toe te passen in de organisatie van de productie en tevens een maximaal gescheiden opvang van fosfiethoudend afvalwater te voorzien. Vaak is het aangewezen om verworpen procesbaden rechtstreeks af te voeren naar een extern verwerker waarbij de aanwezige metalen kunnen worden gerecupereerd. Voor wat betreft de interne verwerking van de fosfiethoudende spoelwaters kan toepassing van AOP noodzakelijk zijn om aan de opgelegde lozingsnormen te kunnen voldoen.

In deze bijdrage werden drie AOP-technieken besproken: Fentons reagens, Ozon / waterstofperoxide en UV / waterstofperoxide. Het Fentons reagens haalt enkel goed rendement bij lage concentraties. Voor meer geconcentreerde stromen komen ozon of UV in combinatie met waterstofperoxide in aanmerking. Voor het gebruik van ozon zal een voldoende grote reactor nodig zijn om een goed rendement te behalen. UV heeft dan weer een beperkt rendement bij nitraatrijke stromen. Fosfietverwijdering vraagt met andere woorden een degelijk vooronderzoek, inclusief labo- en/of pilootproeven, om tot de beste oplossing te komen.



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
S 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 milieuadviseurs, 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.